



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI FEDERICO II
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CHIMICA, DEI MATERIALI E
DELLA PRODUZIONE INDUSTRIALE

**“Materiali porosi multifunzionali per
applicazioni edilizie e ambientali.”**

Tesi di Dottorato in:

“Ingegneria dei Prodotti e dei Processi Industriali”

XXXII ciclo

Relatori:

Prof.ssa Barbara Liguori

Prof. Domenico Caputo

Dr.ssa Letizia Verdolotti

Dr. Marino Lavorgna

Candidato:

Barbara Galzerano

Sommario

Sommario	I
Introduzione e Scopo.....	1
1.1 Introduzione	2
1.2 Scopo	4
Materiali Ceramici	7
2.1 Materiali ceramici tradizionali	8
2.2 Materiali ceramici avanzati	9
2.3 Proprietà dei materiali ceramici	11
2.4 Impiego dei materiali ceramici avanzati	12
2.5 Schiume ceramiche	15
2.5.1 Metodi di produzione delle schiume ceramiche	18
2.5.2 Proprietà delle schiume ceramiche	23
Materiali e Metodi.....	27
3.1 Materiali	28
3.1.1 Diatomite	28
3.1.2 Silicato di Sodio	31
3.1.3 Esafluoro Silicato di Sodio	32
3.1.4 Silicio Metallico	33
3.1.5 Tensioattivo Vegetale	34
3.1.6 Fibre di Canapa	35
3.1.7 Fibre di polipropilene	36

3.1.8 Sfioccati	37
3.1.9 Cadmio	38
3.2 Strumenti e tecniche di Analisi	39
3.2.1 Diffrazione a raggi X (XRD)	39
3.2.2 Spettroscopia IR	40
3.2.3 Analisi Termiche	44
3.2.4 Resistenza alle alte temperature	45
3.2.5 Conducibilità Termica	46
3.2.6 Microscopia elettronica a scansione SEM	46
3.2.7 Valutazione della densità dei campioni	48
3.2.8 Prove di infiammabilità	51
3.2.9 Prove meccaniche	52
3.2.10 Spettrometria di emissione atomica a plasma ad accoppiamento induttivo (ICP-AES)	54

Design, Sintesi e Caratterizzazione del poroso ceramico
..... **57**

4.1 Formulazione dei porosi ceramici a base di diatomite.	58
4.1.1 Ottimizzazione del contenuto di silicio metallico	61
4.1.2 Ottimizzazione della capacità di foaming del tensioattivo	64
4.2 Caratterizzazione dei materiali ceramici porosi	67
4.2.1 Caratterizzazione chimico-fisica e morfologica	67
4.2.2 Caratterizzazione Termica	71
4.2.3 Caratterizzazione meccanica	74

Applicazione in ambito edile..... **76**

5.1 Applicazioni in bioedilizia	77
5.2 Formulazione e caratterizzazione di fibrorinforzati in scala di laboratorio	78
5.3 Scale-up	80
5.4 Caratterizzazioni pannelli	81
5.4.1 Caratterizzazione chimico morfologica	82
5.4.2 Caratterizzazione meccanica	87

5.4.3 Caratterizzazione termica	87
Applicazione Ambientale.....	93
6.1 Trattamento delle acque _____	94
6.1.1. Adsorbimento	95
6.2 Diatomite e espanso ceramico (DHCF) come adsorbenti _	98
6.3 Cinetiche di adsorbimento _____	100
6.4 Influenza del pH sull'adsorbimento _____	103
6.5 Isotherme di adsorbimento _____	104
Conclusioni.....	109
7.1 Conclusioni _____	110
7.1.1 Conclusioni applicazioni edilizie	111
7.1.2 Conclusioni applicazione ambientale	112
Bibliografia.....	115

Capitolo Uno

Introduzione e Scopo

1.1 Introduzione

I materiali multifunzionali sono i materiali che svolgono più funzioni in un sistema grazie delle loro proprietà specifiche. I materiali multifunzionali possono essere sia naturali che appositamente progettati.

L'integrazione di diverse funzioni in uno stesso materiale è una sfida fondamentale, specialmente se quelle funzioni sembrano escludersi a vicenda. Comprendere le relazioni struttura-funzione e sviluppare la competenza nella multifunzionalità del sistema consente molte applicazioni moderne, che possono migliorare la qualità della vita e risolvere importanti sfide globali. Il campo interdisciplinare si estende fino agli approcci di ingegneria computazionale per la progettazione di materiale virtuale e agli schemi avanzati di fabbricazione sfruttando la digitalizzazione. In questo modo è possibile abbreviare i cicli di sviluppo e basare la produzione dei materiali multifunzione più adattiva e personalizzata. [Ferreira et al. 2016].

I sistemi multifunzionali si avvicinano al concetto di idealità essendo più autonomi e polivalenti delle loro controparti monofunzionali. Per esempio, un materiale elettricamente conduttivo elimina la necessità di fili, un materiale che muta la sua forma può eliminare la necessità di attuatori, un materiale ritardante di fiamma elimina la necessità di meccanismi di protezione per incendi gravi, un materiale rinnovabile riduce al minimo la necessità d'estrazione di materie prime, e ovviamente una combinazione di queste caratteristiche elimina tutte queste necessità e forse un po' di più, perché molte volte la combinazione di materiali può comportare nuove funzioni non presenti in nessuno dei singoli materiali di partenza.

Le applicazioni di tali nuovi materiali "intelligenti" includono energia, medicina, nanoelettronica, aerospaziale, difesa, semiconduttori e altre industrie.

Numerosi esempi di materiali multifunzionali possono essere trovati in natura. I biomateriali normalmente contengono differenti funzioni incorporate nelle strutture primarie di un organismo. Come nel caso della pelle umana, costituita da molti strati di cellule, ognuno dei quali contiene olio e ghiandole sudoripare, recettori sensoriali, follicoli piliferi, vasi sanguigni e altri componenti con funzioni diverse. Attraverso l'evoluzione biologica, queste strutture sono state perfettamente integrate nel corpo per svolgere le loro funzioni.

La capacità dei materiali di rispondere al loro ambiente in modo utile ha un ampio impatto tecnologico. Tali sistemi "intelligenti" sono in fase di sviluppo in cui le proprietà dei materiali (quali caratteristiche ottiche, elettriche o meccaniche) rispondono a stimoli esterni. Materiali di questo tipo hanno un enorme potenziale di impatto sulle nuove prestazioni del sistema riducendo dimensioni, peso, costi, consumo energetico e complessità, migliorando l'efficienza, la sicurezza e la versatilità. La multifunzionalità dei materiali si presenta spesso a scale dal nano alla macro e su vari livelli temporali e compositivi [*Nemat-Nasser et al. 2005*].

I materiali innovativi hanno un impatto diretto e positivo sulla crescita economica, sull'ambiente e sulla qualità della vita. Consentono di migliorare processi e prodotti e creare diverse strade per aumentare la sostenibilità.

I nuovi materiali multifunzionali possono avere un forte impatto sulle seguenti aree:

- ridurre gli effetti ambientali
- aumentare l'efficienza dei processi
- alleggerire il peso dei prodotti
- ridurre il consumo di energia
- ridurre le dimensioni del sistema
- ridurre il peso del sistema
- ridurre i costi di sistema
- ridurre la complessità
- aumentare la sicurezza
- aumentare la flessibilità del carburante
- migliorare la versatilità

In generale, l'impatto dei materiali multifunzionali può comportare una maggiore efficienza del sistema e un risparmio sui costi.

Gli scienziati ora cercano di imitare questi sistemi di materiali nella progettazione di materiali sintetici multifunzionali usando fisica, chimica e matematica a loro vantaggio per competere con il lasso di tempo illimitato dell'evoluzione della natura che ha portato allo sviluppo di questi materiali con caratteristiche così complesse. La multifunzionalità di questi materiali si verifica spesso su scale nano e macro e su vari livelli temporali e compositivi.

Tipicamente, ogni funzione contribuisce a un distinto processo fisico o chimico in grado di apportare miglioramenti a livello di sistema. I materiali possono essere: "autonomi", ovvero rilevare, diagnosticare e rispondere a stimoli esterni con un intervento esterno minimo; "adattivi", ovvero riconfigurare o regolare nuovamente la loro funzionalità, forma, struttura e prestazioni su richiesta; o "autosufficienti", ovvero integrare la raccolta, lo stoccaggio e / o la trasmissione di energia che può essere ottenuto progettando e comprendendo i requisiti funzionali dei blocchi costitutivi tematici, attraverso la struttura gerarchica tra proprietà e processo, per realizzare i prodotti del futuro.

La conoscenza delle funzioni dei singoli materiali da sola non è sufficiente per prevedere l'idoneità dei materiali multifunzionali per una determinata applicazione. Per acquisire la competenza di sistema, è necessario un approccio olistico in cui la progettazione virtuale dei materiali e l'ingegneria dei materiali supportata dal computer integreranno la teoria e le tecniche sperimentali tradizionali. Questa filosofia e il ruolo crescente dell'informatica e dell'analisi dei dati, saranno fondamentali nello sviluppo e nell'up-scaling di sistemi multifunzionali per applicazioni moderne. [Lendlein et al. 2018].

Per cui per procedere alla progettazione di materiali multifunzionali, rispetto ai tradizionali approcci progettuali, sarà necessario progettare architetture multifunzionali ed allontanarsi dalle funzionalità proprie alla macroscala, verso una soluzione progettuale che passa, senza soluzione di continuità, tra materiali funzionali e strutturali sia a livello locale che all'interno della struttura globale [Behl et al. 2010].

1.2 Scopo

L'obiettivo del progetto di ricerca riguarda la messa a punto e la caratterizzazione di un materiale poroso multifunzionale (MPM) ottenuto a partire da diatomite per applicazioni nel settore ambientale e/o della bioedilizia. Il MPM è realizzato a partire da materie prime di origine naturale: la diatomite (materiale nanoporoso) e un tensioattivo vegetale derivante dall'olio di cocco come agente schiumogeno.

L'attività sperimentale è stata strutturata in quattro fasi consecutive:

1. sintesi del materiale poroso con porosità gerarchica
 2. caratterizzazione del prodotto ottenuto;
 3. validazione del prodotto in ambito edilizio
-

4. validazione del prodotto in campo ambientale in relazione alle proprietà di adsorbimento di elementi nocivi.

Capitolo Due

Materiali Ceramici

2.1 Materiali ceramici tradizionali

I materiali ceramici sono fra i materiali più utilizzati dall'uomo nell'antichità. Il termine ceramica deriva dal greco κέραμος (keramos) che vuol dire terra bruciata.

I Greci usavano la parola "keramos" per descrivere i prodotti ottenuti riscaldando materiali contenenti argilla. Il termine include attualmente tutti i prodotti realizzati con argilla cotta, ad esempio mattoni, mattoni refrattari, refrattari, articoli sanitari e stoviglie. Quindi le prime ceramiche fatte dall'uomo erano oggetti in ceramica, tra cui immagini di 27.000 anni, fatte da sola argilla o mescolata con altri materiali, come la silice sinterizzata a fuoco [Carter et al. 2007].

L'alta diffusione di utilizzo, già in tempi antichi, dei materiali ceramici è dovuto alla semplice reperibilità delle materie prime necessarie alla loro produzione (argilla e acqua), nonché al fatto che la loro formatura non richieda particolari tecnologie ed il consolidamento per cottura non necessita di forni particolarmente elaborati (in quanto possono bastare anche temperature di 400-500 °C).

Attualmente, con la denominazione generale di materiali ceramici si indica una serie di prodotti ottenuti per cottura/sinterizzazione di composti inorganici e prevalentemente non metallici. Possono presentare tutti i tipi di legami, da quello ionico puro fino al legame interamente covalente, in dipendenza della differenza di elettronegatività degli atomi coinvolti. In certi casi, è possibile ritrovare anche legami metallici o di Van der Waals.

Le composizioni chimiche dei materiali ceramici variano notevolmente: si passa da composti semplici a miscele costituite da molte fasi complesse legate tra di loro. Come per la maggior parte dei materiali di utilizzo industriale, la microstruttura finale e quindi le caratteristiche strutturali e funzionali che ne derivano possono essere fortemente influenzate dal particolare processo tecnologico adottato.

I materiali ceramici generalmente vengono divisi in due gruppi: materiali ceramici tradizionali e materiali ceramici avanzati.

Kingery et al. [1976] definisce i ceramici tradizionali come "prodotti ottenuti da materie prime inorganiche non metalliche, formati generalmente a freddo e consolidati mediante cottura". Tipicamente, sono costituiti da tre componenti: argilla, quarzo e feldspato.

I settori dell'industria ceramica tradizionale sono orientati alla fabbricazione di:

- prodotti strutturali da argilla: mattoni, grondaie, condotti per fognature, tegole, piastrelle;
- porcellane: stoviglie, piastrelle, sanitari, porcellana elettrica, protesi dentarie);
- refrattari: mattoni, prodotti monolitici e prodotti colabili nell'industria dell'acciaio, dei metalli non ferrosi, del vetro, del cemento, della conversione energetica, della trasformazione del petrolio;
- vetri: vetro piano, contenitori, bottiglie, vetro soffiato e stampato, fibre di vetro, fibre ottiche;
- abrasivi: naturali (granati, diamanti, etc) e sintetici (allumina, carburo di silicio);
- cementi: costruzione di edifici, strade, ponti, dighe.

2.2 Materiali ceramici avanzati

I ceramici avanzati sono definiti, secondo la ISO (*TC 206*), come “materiale altamente ingegnerizzato, di alte prestazioni, prevalentemente non metallico e inorganico dotato di specifici attributi funzionali”. Questi materiali inoltre devono presentare delle prestazioni “strutturali” tali da resistere alle sollecitazioni meccaniche e all'usura in condizioni di temperatura e pressione molto elevate; essi devono presentare delle caratteristiche considerate “funzionali”, che sono rappresentate dalle eventuali proprietà elettriche, elettroniche, ottiche e magnetiche, che si possono presentare in particolari condizioni di temperatura, pressione e composizione dell'ambiente circostante.

Per i materiali ceramici esiste una stretta relazione tra processo e proprietà finali. In altre parole, il processo determina la microstruttura, le cui caratteristiche determinano le proprietà finali del materiale. La microstruttura di un prodotto è quindi funzione del tipo di impiego proposto. Le principali classi dei ceramici avanzati sono:

Tabella 2.1 Principali classi di ceramici avanzati

Ossidi monocomponente	Allumina (Al_2O_3) Zirconia (ZrO_2) Titania (TiO_2) Ossido di magnesio (MgO)
Ossidi misti	Mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) Spinello ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)
Carburi	Carburo di silicio (SiC) Carburo di boro (B_4C) Carburo di titanio (TiC)
Nitruri	Nitruro di boro (BN) Nitruro di alluminio (AlN)
Elementi	Carbonio (C) Boro (B)

La tecnologia dei ceramici avanzati è riconosciuta come “*enabling technology*” e tende alla definizione di materiali altamente ingegnerizzati destinati a sostituire i materiali tradizionali (specialmente i metalli) in quelle applicazioni in cui il componente è soggetto ad elevate temperature, ad elevata usura, ad elevati fenomeni di corrosione, etc.

I requisiti microstrutturali più importanti sono:

- tipo, quantità, distribuzione delle fasi cristalline o vetrose;
- caratteristiche delle fasi a bordo grano;
- distribuzione, dimensione, stechiometria dei grani;
- quantità, distribuzione, dimensioni di porosità e difetti.

Le prestazioni dei materiali in specifiche applicazioni dipendono:

- da fattori intrinseci come composizione chimica, caratteristiche microstrutturali, densità, stato difettivo;
- dalle interazioni che intervengono ad alta temperatura tra l'ambiente e il materiale (ossidazione, corrosione, usura);
- dalle caratteristiche superficiali, che sono legate al processo di produzione e alle lavorazioni (meccaniche, ultrasoniche, laser, etc.)

necessarie a garantire finiture e tolleranze richieste dalle applicazioni in componenti complessi [Carter et al. 2007].

2.3 Proprietà dei materiali ceramici

I materiali ceramici generalmente hanno alcune proprietà specifiche come:

- *Fragilità.* La ragione per cui la maggior parte delle ceramiche è fragile è il legame misto ionico-covalente che tiene insieme gli atomi costituenti il reticolo. Alle alte temperature (al di sopra della temperatura di transizione vetrosa) il vetro non si comporta più in modo fragile; si comporta come un liquido viscoso. Ecco perché è facile modellare il vetro anche in forme intricate.
- *Bassa conducibilità elettrica e termica.* Gli elettroni di valenza sono legati in legami e non sono liberi come lo sono nei metalli. Nei metalli sono gli elettroni liberi che determinano molte delle loro proprietà elettriche e termiche. Il diamante, classificato come ceramica, ha la più alta conduttività termica di qualsiasi materiale noto.
- *Resistenza alla compressione.* La ceramica è più resistente se sottoposta a compressione che a trazione, mentre i metalli hanno resistenze a trazione e compressione comparabili. Questa differenza è importante quando utilizziamo componenti in ceramica per applicazioni portanti. È necessario considerare le distribuzioni delle sollecitazioni meccaniche nella ceramica per assicurarsi che siano compressive. Un esempio importante è rappresentato dalla progettazione di ponti in calcestruzzo: il calcestruzzo deve essere tenuto in compressione. La ceramica generalmente ha una bassa tenacità, sebbene combinarla con altri materiali per produrre compositi può migliorare notevolmente questa proprietà.
- *Stabilità chimica.* Un gran numero di ceramiche è stabile in ambienti chimici e termici difficili. Il vetro Pyrex è ampiamente utilizzato nei laboratori di chimica, in particolare, perché è resistente a molti prodotti chimici corrosivi, stabile alle alte temperature (non si ammorbidisce fino a 1100 K) ed è resistente agli shock termici grazie al suo basso coefficiente di espansione termica ($33 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$).

Sebbene sia sempre possibile trovare almeno una ceramica che mostri un comportamento atipico, le proprietà sopra menzionate sono in molti casi diverse da quelle mostrate da metalli e polimeri e quindi possono essere considerate tipiche di questa categoria di materiali.

Per cui le caratteristiche principali dei materiali ceramici possono essere così riassunte:

- carattere refrattario (temperature di fusione molto alte);
- elevata durezza;
- alta resistività elettrica;
- bassissima conducibilità termica;
- buona resistenza chimica e all'usura;
- buona resistenza meccanica;
- bassi costi delle materie prime e di fabbricazione (soltanto per alcuni ceramici).

A queste caratteristiche molti ceramici strutturali uniscono anche un peso specifico ridotto (generalmente compreso tra 2,5 e 3,5 g/cm³). Si possono inoltre conferire loro proprietà specifiche come il ferromagnetismo e la semiconduttività.

Queste proprietà hanno determinato un vastissimo impiego dei materiali ceramici, limitato, però, dalla eccessiva fragilità e dalla bassissima resistenza a trazione. L'esigenza di superare tali limiti e poter utilizzare i ceramici in un più ampio campo tecnologico, hanno fatto in modo che la ricerca si orientasse verso processi in grado di conferire ai materiali ceramici combinazioni particolari di proprietà chimiche, fisiche e termomeccaniche, proprietà che spesso appaiono in antitesi fra loro se considerate in un unico materiale.

2.4 Impiego dei materiali ceramici avanzati

Attualmente i materiali ceramici strutturali trovano applicazione, oltre che in elettronica, telecomunicazioni ed ottica, in vari campi della progettazione meccanica quali:

1. scambiatori di calore;
 2. motori termici volumetrici;
 3. turbine a gas;
 4. cuscinetti a rotolamento;
 5. formatura dei metalli;
 6. rivestimenti;
-

7. biomeccanica;

8. applicazioni militari.

Nel campo degli scambiatori di calore viene sfruttata essenzialmente la capacità dei ceramici di resistere alle elevate temperature e le capacità di isolamento termico (bassa conducibilità termica). Nei motori termici volumetrici e nelle turbine a gas, invece, oltre alla resistenza a temperatura e la capacità isolante, che permettono l'innalzamento delle temperature di esercizio e/o la riduzione o l'eliminazione dei sistemi di raffreddamento, si sfruttano le caratteristiche di buona stabilità dimensionale per l'adozione di tolleranze costruttive più spinte, e il basso valore del peso specifico che implica una riduzione dei momenti di inerzia e quindi delle sollecitazioni meccaniche, nonché dei tempi di risposta degli organi in movimento. Nel campo dei cuscinetti a rotolamento, i ceramici strutturali sono essenziali per l'elevata resistenza all'usura e alla fatica, con possibilità di incrementare le velocità raggiungibili, la resistenza alla corrosione e di ridurre il calore sviluppato. Con i ceramici si costruiscono cuscinetti capaci di lavorare in assenza di lubrificazione per periodi limitati, ma sufficienti ad assicurare assenza di fermata della macchina in presenza di avarie nel sistema di lubrificazione etc. Nella formatura dei metalli, i ceramici sono apprezzati per l'elevata durezza, per la stabilità chimica e l'elevata resistenza all'usura, proprietà che ne fanno degli ottimi strumenti in molti processi di interesse tecnologico. I vantaggi risiedono nell'aumento della produttività e nella riduzione dei costi grazie alle elevate velocità di lavorazione possibili e alla maggiore durata media degli utensili. Nel campo dei rivestimenti i ceramici trovano largo impiego in tutti quei casi (sabbiatori, pompe marine, etc.), in cui la resistenza all'usura è la principale caratteristica richiesta al materiale. Si riesce così ad allungare di almeno un ordine di grandezza (da pochi mesi ad alcuni anni) la durata delle parti di interesse. Nella biomeccanica l'uso dei ceramici strutturali è legato particolarmente alla realizzazione di protesi ossee e dentarie (le ossa e i denti sono costituiti in parte da ceramici naturali), le quali richiedono al materiale adeguate caratteristiche meccaniche, assenza di tossicità e biocompatibilità [Anaclerio 2009].

Considerando il gran numero di materiali che possono essere considerati ceramiche, le applicazioni per questi materiali sono molto diverse, dai mattoni e piastrelle ai componenti elettronici e magnetici. La Tabella 2.2 fornisce una panoramica sull'utilizzo di alcuni ceramici

avanzati. Le funzioni dei prodotti ceramici dipendono dalla loro composizione chimica e microstruttura, che determina le loro proprietà. È l'interrelazione tra struttura e proprietà che rappresenta l'elemento chiave della scienza e dell'ingegneria dei materiali [Brook 2012].

Tabella 2.2 Principali ceramici avanzati e campi di applicazione

<i>Funzioni</i>	<i>Proprietà</i>	<i>Materiali</i>
Meccaniche	Caratteristiche di attrito Lubrificazione solida Resistenza all'abrasione Resistenza meccanica Durezza e resistenza allo scorrimento viscoso	Al ₂ O ₃ , C, TiC TiN, TiB ₂ , B ₄ CWC, ZrB ₂ SiC, Si ₃ N ₄ ZrO ₂
Termiche	Stabilità dimensionale Resistenza agli sbalzi termici Isolamento Conduktività Refrattarietà	SiC, TiC, TiB ₂ Si ₃ N ₄ , BeO, MgO, ZrO ₂ Al ₂ O ₃
Elettriche, Magnetiche	Isolanti e conduttori Semiconduttori Dielettrici piezoelettrici Magnet-elettrodi MHD Superconduttori	Ferriti Perovskiti SnO, ZnO SiO ₂ , BeO, SiC, Al ₂ O ₃
Ottiche	Trasparenza Trasmissione Polarizzazione Trasparenza	Al ₂ O ₃ , MgO SiO ₂ , Y ₂ O ₃ , CdS, ZrO ₂ , TiO ₂ , ZnO ₂
Chimiche, Biologiche	Adsorbimento e catalisi Membrane e filtri Biocompatibilità Inerzia chimica	Zeoliti, MgO Al ₂ O ₃ , SnO ₂ ZrO ₂ , Apatite
Nucleari	Resistenza alle radiazioni Refrattarietà e resistenza meccanica alle alte temperature	UO ₂ , UC, US, ThS, SiC, B ₄ C Al ₂ O ₃ , BeO

2.5 Schiume ceramiche

I pori nei componenti ceramici sono tradizionalmente evitati a causa della loro natura intrinsecamente fragile. Tuttavia, negli ultimi decenni si è sviluppato un numero crescente di applicazioni che richiedono ceramiche porose, ed in particolare per applicazioni in ambienti in cui sono coinvolte alte temperature, usura estesa e sostanze corrosive. [Studart et al. 2006]

I materiali ceramici porosi vengono ampiamente utilizzati per una grande quantità di applicazioni tecnologiche. Spesso la presenza di porosità in un materiale è vista come una problematica o un difetto da evitare, ma, in realtà, esistono molte applicazioni in cui l'uso di materiali porosi può essere vantaggioso se non addirittura necessario, ad esempio filtri, membrane, substrati catalitici, isolanti termici e materiali refrattari. In queste applicazioni, i materiali sono selezionati per le loro speciali proprietà funzionali, come ad esempio bassa conducibilità termica, alta permeabilità, stabilità alle alte temperature, eccellente resistenza agli shock termici o bassa costante dielettrica, che sono tutte caratteristiche strettamente correlate al loro grado di porosità. Per tali applicazioni dunque è di fondamentale importanza controllare proprio la porosità: in particolare si fa riferimento alla distribuzione e dimensione dei pori, nonché alla loro forma, morfologia e orientazione.

In particolare, le schiume ceramiche sono una classe specifica di materiale poroso, che consiste in arrangiamenti tridimensionali di cellule poliedriche con dimensioni lineari medie che vanno dai 10 μm ai 7 mm. La tipica struttura di una schiuma ceramica è riportata in Figura 2.1.

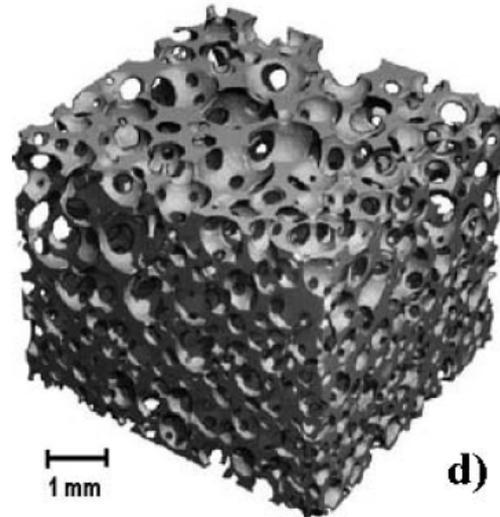


Figura 2.1 Struttura tridimensionale di una schiuma ceramica [Colombo et al. 2002]

La morfologia di questi materiali dipende comunque da diversi fattori, compresi i processi di fabbricazione. In accordo con Gibson e Ashby [Gibson et al. 2010], si può propriamente parlare di schiume quando la densità relativa del materiale è minore o uguale a 0.3, mentre per densità più elevate si potrebbe classificarle come generico materiale macroporoso. Le cellule possono essere circondate da mura ceramiche, orientate in maniera random nello spazio, oppure il solido può essere contenuto solo in spigoli cellulari, chiamati *struts*. Se i pori sono presenti nelle mura cellulari, essi creano una struttura interconnessa (schiume a celle aperte). Le schiume quindi, a seconda del tipo di porosità che presentano, possono essere suddivise in due categorie: a celle aperte e a chiuse e di ciascuna delle due tipologie sono riportate delle micrografie in Figura 2.2.

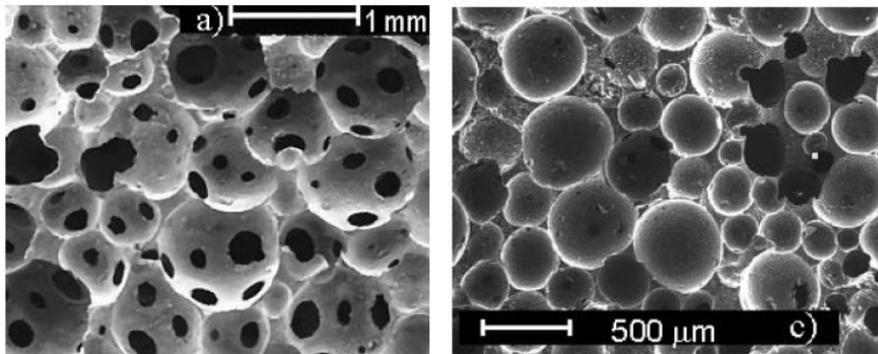


Figura 2.2 Micrografie SEM di una schiuma a cellule aperte (a) e di una a cellule chiuse (c) [Colombo et al. 2002]

Le schiume ceramiche possono essere utilizzate in molte applicazioni, poiché posseggono una combinazione unica di proprietà: bassa densità, bassa conducibilità termica, bassa costante dielettrica, bassa massa termica, alta resistenza specifica, alta permeabilità, alta resistenza agli shocks termici, alta porosità, alta area superficiale specifica, alta resistenza alla corrosione chimica. Allo stato attuale, le schiume ceramiche più comuni dal punto di vista commerciale sono a base di allumina, mullite, zirconia, carburi di silicio e silice.

I materiali ceramici sono duri ma fragili e di conseguenza introdurre delle porosità comporta un peggioramento delle proprietà meccaniche. Nonostante spesso, parlando di schiume ceramiche, si parla di materiali la cui funzione primaria può non essere strutturale, la maggior parte delle applicazioni richiede comunque un alto grado di affidabilità meccanica. È quindi possibile controllare la composizione del materiale, la forma e la dimensione dei pori attraverso versatili tecniche di sintesi, in modo da adattare le proprietà ad ogni specifica applicazione. Proprio questa capacità di modellare le proprietà specifiche del prodotto finale è alla base del concetto di materiali multifunzionali, infatti essi sono progettati in modo tale da soddisfare requisiti specifici attraverso proprietà su misura.

La multifunzionalità dei ceramici si ottiene attraverso il design della composizione, l'uso di processi specifici, l'introduzione di altri componenti funzionali o la modifica della microstruttura dei ceramici tradizionali. Il principio primario dei ceramici porosi multifunzionali si basa sul design: biomimetico, multiscala e multicomponente [Han et al. 2017].

È di particolare interesse, infatti, lo sviluppo di componenti con porosità gerarchica (micro-, meso- e macro-porosità), in quanto la combinazione di differenti porosità estende le proprietà del materiale, ampliandone la gamma di applicazioni.

Questa capacità di modulazione, porta alla produzione di ceramici a porosità funzionale per un ampio range di applicazione come: componenti di scambiatori di calore, adsorbenti di inquinanti, pannelli compositi leggeri per isolamento e con buona resistenza al fuoco etc [Torquato *et al.* 2002].

2.5.1 Metodi di produzione delle schiume ceramiche

Le schiume ceramiche possono essere sintetizzate attraverso tre differenti processi:

- (1) Replica Technique;
- (2) Sacrificial template method;
- (3) Direct foaming methods.

2.5.1.a Replica technique.

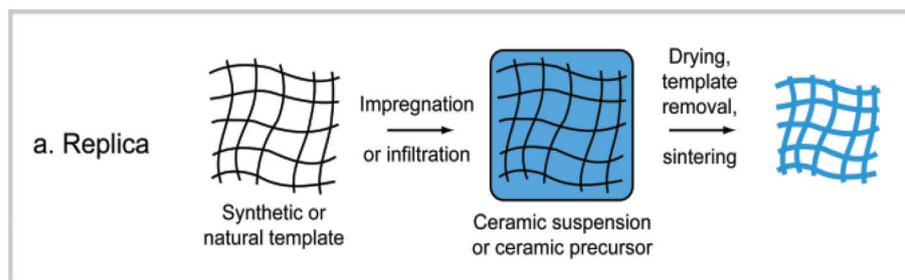


Figura 2.3 Schema per la Replica Technique [Studart *et al.* 2006]

Uno dei metodi più comuni per la produzione di ceramici macroporosi è quello della replica. Il primo brevetto risale al 1963 [Schwartzwalder *et al.* 1963], relativo proprio al processo di preparazione di schiume ceramiche per replica di schiume polimeriche. È necessario scegliere un supporto organico che presenti resilienza, compressibilità e idrofobicità. L'omogeneità strutturale della schiuma dipende dalla resilienza della schiuma polimerica usata come materia prima. La compressibilità, invece, definisce l'entità del ritorno dimensionale della schiuma dopo uno schiacciamento del 50%. Le precedenti proprietà, determinate a secco, devono essere mantenute in un mezzo acquoso, e

pertanto le schiume idrofobe forniscono risultati migliori. Successivamente si procede con l'impregnazione del supporto poroso con una sospensione o soluzione contenente la polvere ceramica miscelata con opportuni additivi, a cui si fa seguire una fase di essiccazione. Il materiale ceramico dopo la cottura conserverà la morfologia del supporto poroso impiegato.

I supporti da impiegare come modelli possono essere sintetici o naturali. In base alla tipologia di supporto impiegata sarà necessario effettuare diversi trattamenti. In particolare, nel metodo replica con materiale polimerico, una spugna polimerica altamente porosa, tipicamente un poliuretano, è immersa in una sospensione ceramica fino a quando i pori non sono completamente riempiti. Dopo l'impregnazione della struttura polimerica è necessario eliminare l'eccesso di sospensione ceramica tramite compressione, soffiatura con aria compressa, centrifugazione o laminazione, al fine di ottenere un prodotto uniforme con permeabilità controllata. In questa fase i liquidi sono sufficientemente fluidi per essere rimossi sotto l'azione dei rulli, mentre il restante rivestimento deve essere sufficientemente viscoso da evitare il gocciolamento. La sospensione ceramica deve avere un comportamento reologico tale da consentire un efficace rivestimento del modello. Allo scopo vengono impiegati additivi tissotropici e addensanti come argilla, silice colloidale. Il materiale polimerico rivestito con la sospensione ceramica viene essiccato e pirolizzato con opportuni riscaldamenti tra 300 e 800°C. In questa fase è preferibile scegliere una velocità di riscaldamento minore di 1°C/min, in modo da garantire una graduale decomposizione e diffusione del materiale polimerico, evitando di sollecitare le pareti della struttura cellulare [*Saggio-Woyansky et al. 1992*]. Dopo la rimozione del supporto polimerico, il rivestimento ceramico viene consolidato mediante sinterizzazione in atmosfera controllata e a temperatura prefissata (1100-1700°C). I ceramici porosi ottenuti con questo metodo sono caratterizzati da una porosità totalmente aperta tra il 40% e il 95%. La struttura si presenta reticolata con pori altamente interconnessi di dimensioni tra 200 µm e 3 mm. L'alta interconnessione tra i pori migliora la permeabilità dei fluidi e dei gas attraverso la struttura porosa. La minima dimensione delle celle che è possibile ottenere è circa 200µm, a causa della difficoltà di impregnazione con celle strette. La proporzione tra pori aperti e chiusi nella schiuma ceramica finale può essere modificata variando la viscosità e la reologia della sospensione. Una fase delicata del processo è la pirolisi, durante la quale si può verificare la rottura della struttura

cellulare, che inficia le caratteristiche meccaniche della schiuma ceramica finale.

2.5.1.b Sacrificial template Method.

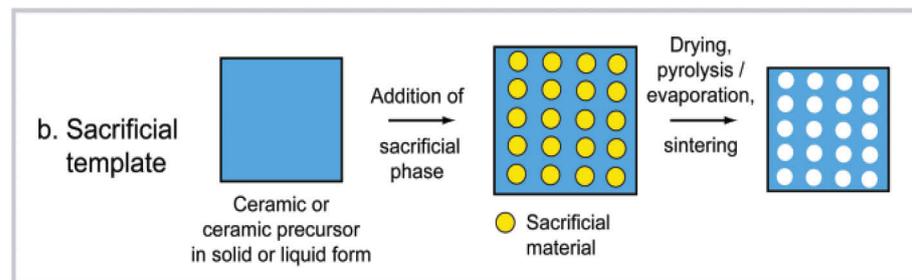


Figura 2.4 Schema per il Sacrificial template Method [Studart et al. 2006]

Il *Sacrificial template method* è una tecnica che consiste nella preparazione di un composto bifasico contenente una matrice di particelle ceramiche o precursori ed una fase sacrificale dispersa, che è inizialmente omogeneamente distribuita nella matrice e poi estratta per generare i pori all'interno della microstruttura. Questo metodo porta alla formazione di un negativo del modello originario, al contrario della morfologia positiva ottenuta nel metodo replica. Il composto bifasico è comunemente preparato pressando una polvere bi-componente. Il modo in cui il materiale sacrificale viene estratto dal composto consolidato dipende dalla tipologia di pori occupati. In letteratura vengono presentati diversi materiali adatti a questo metodo: naturali, sintetici organici, sali, liquidi, metalli e composti ceramici.

I materiali organici, sintetici o naturali, sono spesso estratti per pirolisi applicando un lungo trattamento termico a temperature tra 200 e 600°C. Il lungo tempo richiesto per la pirolisi completa dei componenti organici e la vasta quantità di gas prodotto durante questo processo sono i maggiori svantaggi dell'utilizzo di materiali organici. Molti di questi inconvenienti possono essere parzialmente risolti applicando formatori di pori in fase liquida, come acqua e oli, o solidi che possono facilmente sublimare. Liquidi e oli volatili possono evaporare facilmente senza generare gas tossici e stress eccessivi durante la fase di rimozione del template.

I materiali sacrificali come sali ceramici e particelle metalliche, invece, sono estratti con trattamenti chimici. L'estrazione dei sali avviene facilmente con un lavaggio ripetuto del composto con acqua, mentre materiali ceramici e metallici richiedono agenti più aggressivi e nella

maggior parte dei casi sono rimossi con una percolazione acida. In tutti questi processi la matrice continua deve essere parzialmente consolidata prima di rimuovere il materiale sacrificale, così che i pori non collassino durante la fase di estrazione. Quando la fase continua è una sospensione di particelle colloidali ceramiche, il consolidamento è realizzato con l'aiuto di addensanti o con la formazione di una rigida rete attrattiva di particelle all'interno della matrice. In alternativa può essere utilizzata la transizione sol-gel basata sulla condensazione di alcossidi metallici e idrossidi in soluzione.

Il metodo sacrificale è abbastanza flessibile per quanto riguarda le possibili composizioni chimiche che possono essere usate per il processo. Un ampio numero di ossidi diversi è stato utilizzato per la sintesi di porosi ceramici usando particelle di amido come particelle sacrificali. Il maggior vantaggio è la semplicità, la rapida disponibilità delle particelle di amido di varie morfologie e dimensioni (2-100 μm) e il fatto che questi possono essere applicati a diversi materiali, che possono essere dispersi in soluzione acquosa.

2.5.1.c Direct Foaming

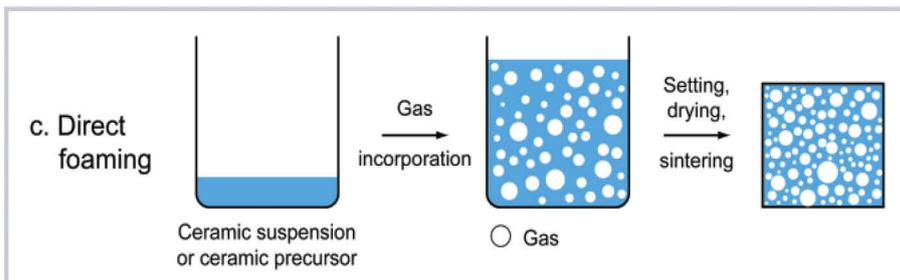


Figura 2.5 Schema per il metodo Direct Foaming [Studart et al. 2006]

Nel metodo di schiumatura diretta (*direct foaming*), i materiali porosi sono prodotti incorporando aria in una sospensione o in mezzi liquidi che fanno in modo da creare una struttura con delle bolle d'aria. Le schiume consolidate sono sinterizzate ad alta temperatura per ottenere ceramici ad alta resistenza. La porosità totale dei ceramici ottenuti attraverso l'utilizzo di tale tecnica è direttamente proporzionale alla quantità di gas incorporata nella sospensione o nel mezzo liquido durante il processo. La dimensione dei pori è determinata dalla stabilità della schiuma bagnata prima della preparazione. La microstruttura che solitamente si ottiene utilizzando questo tipo di tecnica è riportata in Figura 2.6.

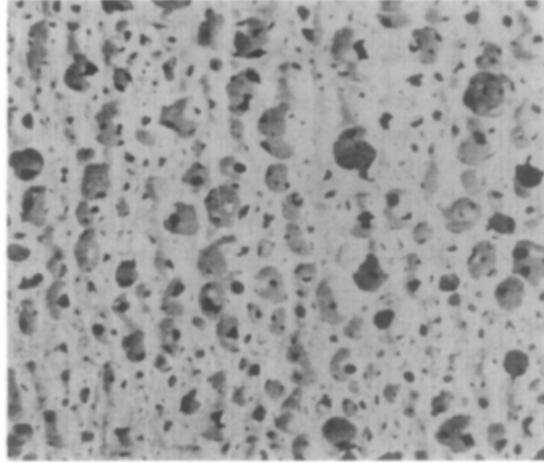


Figura 2.6 Microstruttura tipica di una schiuma ceramica ottenuta per direct foaming [Montanaro et al. 1998]

Le schiume bagnate sono sistemi termodinamicamente instabili, che subiscono processi di maturazione secondo la legge di Ostwald e coalescenza, al fine di diminuire l'energia libera complessiva della schiuma. In un'emulsione, la maturazione di Ostwald è il fenomeno che consiste nella coalescenza delle bolle che costituiscono la fase dispersa. Si ha una diminuzione del numero di bolle più piccole per favorire l'accrescimento delle bolle più grandi. A seguito di tale fenomeno si assiste ad una diminuzione dell'area superficiale totale. Il meccanismo è guidato dalla stabilità termodinamica, per cui particelle più grandi sono energeticamente favorite rispetto a particelle più piccole a causa della tensione superficiale maggiore. Infatti, le molecole sulla superficie delle particelle sono energeticamente meno stabili di quelle all'interno. Questo si traduce nel fatto che le particelle più piccole, che hanno un rapporto superficie/volume più elevato rispetto a particelle grandi, avranno anche una maggiore tensione superficiale e quindi saranno più reattive. In soluzione le particelle più piccole tenderanno perciò a solubilizzarsi, aumentando la concentrazione delle molecole libere in soluzione. Quando la concentrazione di molecole libere diventa soprasatura, queste tenderanno a depositarsi sulla superficie delle particelle più grandi. Perciò tutte le molecole più piccole tenderanno a disgregarsi favorendo la crescita di quelle grandi, così da diminuire l'energia superficiale. Questi processi destabilizzanti accrescono significativamente la dimensione delle bolle incorporate con conseguente aumento delle dimensioni dei pori nella struttura cellulare finale. Quindi la questione più critica di questo metodo è

l'approccio usato per stabilizzare le bolle d'aria incorporate nella sospensione o nel mezzo liquido. Esistono dunque svariati metodi per stabilizzare la schiuma, quelli più ampiamente diffusi sono la stabilizzazione con tensioattivi e la stabilizzazione attraverso l'aggiunta di particelle solide con opportuna chimica superficiale che vanno a stabilizzare le bolle di gas per adsorbimento all'interfaccia aria-acqua.

2.5.2 Proprietà delle schiume ceramiche

Le caratteristiche principali che influenzano le proprietà delle schiume ceramiche sono comunemente divise in tre classi:

- Proprietà del solido di cui è fatta la schiuma;
- Topologia (connettività) e configurazione delle celle;
- Densità relativa (ρ/ρ_s) della schiuma, dove ρ è la densità della schiuma e ρ_s la densità del solido di cui è costituita la schiuma.

2.5.2.a Proprietà meccaniche

Per i solidi cellulari (schiume) è fondamentale correlare il comportamento meccanico con la microstruttura

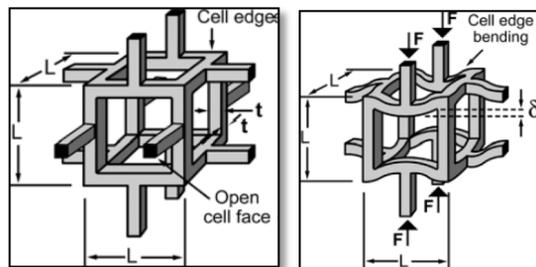


Figura 2.7 Idealizzazione della struttura di una cella (sinistra) e Cella sottoposta a sforzo (destra) [Ashby 2006]

La struttura della cella è costituita da *strut* solidi, che circondano uno spazio contenente un gas oppure un fluido come evidenziato nelle Figura 2.7 [Montanaro et al. 1998].

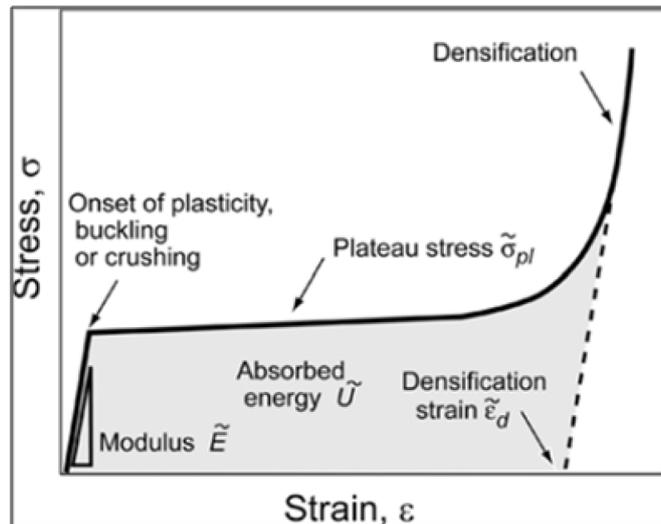


Figura 2.8 Curva sforzo-deformazione di un materiale cellulare [Ashby 2006]

Nella Figura 2.8 è possibile osservare che il materiale ha un comportamento lineare elastico con il modulo \tilde{E} fino al suo limite elastico, a questo punto i bordi della cella cedono a deformazione o a frattura. La struttura continua a collassare ad un carico quasi costante (Plateau stress) fino a quando i lati opposti della cella non si urtano.

2.5.2.b Proprietà termiche

I solidi cellulari hanno proprietà utili alla trasmissione del calore. Le celle sono sufficientemente piccole da non consentire la convezione del gas al loro interno. Il trasferimento di calore è quindi la somma dei contributi attraverso gli *strut* e attraverso l'aria o qualsiasi altro fluido contenuto all'interno delle celle.

In media un terzo degli *strut* sono paralleli a ogni asse e quindi la conducibilità può essere scritta come:

$$\lambda = \frac{1}{3} \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right) \lambda_s + \left(1 - \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right) \right) \lambda_g \quad (2.1)$$

Il primo termine descrive la conduzione attraverso le pareti solide della cella e attraverso i bordi, il secondo attraverso il gas contenuto nelle celle. Questa approssimazione è adeguata solo per schiume a bassa densità, ma non vale per densità circa unitarie. Questo perché le strutture sono condivise dagli *strut* e appena ρ/ρ_s cresce le giunture occupano una frazione maggiore del volume, quindi è necessario un termine in più:

$$\lambda = \frac{1}{3} \left(\left(\frac{\rho}{\rho_s} \right) + 2 \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right)^{\frac{3}{2}} \right) \lambda_s + \left(1 - \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right) \right) \lambda_g \quad (2.2)$$

Il termine associato al gas è spesso trascurabile, risulta importante solo per schiume destinate all'isolamento termico, in quanto queste hanno una bassa densità e una conducibilità vicino a λ_g .

La diffusività è definita come: $\alpha = \frac{\lambda}{\rho c_p}$ dove c_p è il calore specifico in $\text{J Kg}^{-1}\text{K}^{-1}$. Il calore specifico della schiuma è lo stesso del materiale di cui è costituita.

Trascurando per semplicità qualsiasi conduttività attraverso il gas, si ottiene che la diffusività termica è:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho c_p} \approx \frac{1}{3} \left(1 + 2 \left(\left(\frac{\rho}{\rho_s} \right)^{\frac{1}{2}} \right) \right) \frac{\lambda_s}{\rho_s c_{p,s}} \quad (2.3)$$

Il coefficiente di dilatazione termica è lo stesso del solido di cui è costituita la schiuma. I forti legami nei materiali ceramici conferiscono loro un'elevata temperatura di fusione tipicamente temperature intorno ai 2000 K. Questi hanno anche come altra importante conseguenza un forte accoppiamento elastico tra gli atomi. Questo conferisce ai ceramici una conduttività termica più elevata dei polimeri di un fattore 100, ma non contenendo elettroni liberi, i quali invece danno ai metalli la capacità di condurre calore, saranno meno conduttivi di un fattore 4 rispetto ai materiali metallici. I ceramici hanno un calore specifico che a temperatura ambiente e per mole è leggermente più basso dei metalli [Ashby 2006].

2.5.2.c Proprietà elettriche.

Le schiume ceramiche sono materiali interessanti come materiali strutturali con bassa costante dielettrica, che tende ad 1 (il valore in aria o nel vuoto) quando la densità relativa decresce:

$$\varepsilon = 1 + (\varepsilon_s - 1) \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right) \quad (2.4)$$

in cui ε_s è la costante dielettrica del solido di cui è fatta la cella. Le schiume conduttive seguono una legge analoga alla conducibilità termica, anche in questo caso la conducibilità del gas può essere ignorata [Ashby 2006].

Capitolo Tre

Materiali e Metodi

3.1 Materiali

In questo paragrafo verranno descritti tutti i reagenti utilizzati in questo lavoro per la formulazione del poroso ceramico.

3.1.1 Diatomite

La diatomite è una roccia sedimentaria, composta per lo più da silice amorfa (SiO_2) ed altri minerali di origine argillosa e feldspati, derivante principalmente dall' esoscheletro fossilizzato della diatomea, una alga unicellulare eucariotica diploide (Bacillariophyta) che è caratterizzata da un ampio range di strutture e forme. In particolare, in questo lavoro, è stata utilizzata Celite 545 (Sigma-Aldrich) la cui composizione specifica è stata ottenuta tramite attacco acido della polvere e successiva analisi ICP ed è mostrata in Tabella 3.1.

Tabella 3.1 Composizione chimica della Celite® 545 (wt%)

<i>SiO₂</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>Na₂O</i>	<i>K₂O</i>	<i>CaO</i>	<i>MgO</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>MnO</i>	<i>TiO₂</i>
88.96%	0.81%	1.49%	0.12%	8.11%	0.32%	0.17%	0.01%	0.03%

Gli esoscheletri delle diatomee sono altamente porosi (su scala nanometrica, fino al 90% di vuoti) (Figura 3.1), leggeri, chimicamente stabili e inerti [Dolley 1991]. Inoltre, la diatomite si dissolve facilmente nelle soluzioni basiche.

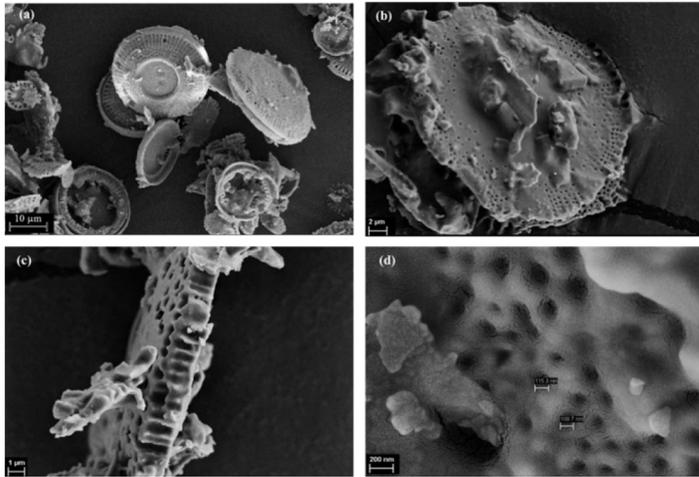


Figura 3.1 Immagini SEM a diversi ingrandimenti dell'esoscheletro della Diatomite

È una roccia molto porosa con una granulometria fine e un basso peso specifico. Queste proprietà lo rendono utile come mezzo filtrante, assorbente e come riempitivo leggero per gomma, vernice e plastica.

La composizione mineralogica della diatomite è stata valutata mediante analisi XRD utilizzando un diffrattometro PANalytical X'Pert Pro dotato di rivelatore PixCel 1D (condizioni operative: radiazione $\text{CuK}\alpha_1/\text{K}\alpha_2$, 40 kV, 40 mA, intervallo 2θ da 5 a 80 °, passo 0.0131 ° 2θ , tempo di conteggio 40 secondi per passo). La Cristobalite (ICCD n. 77-1317) risultata essere la principale fase cristallina, mentre i silicati di calcio (ICCD n. 74-874) e il quarzo (ICCD n. 89-1961) sono stati rilevati come fasi secondarie (Figura 3.2).

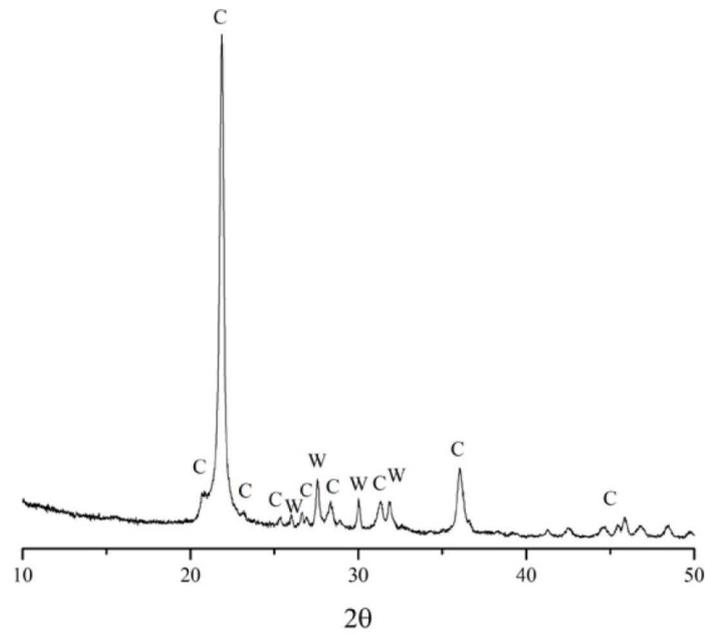


Figura 3.2 XRD della diatomite (Celite 545 C) C=Cristobalite, W=Wollastonite

Per caratterizzare più precisamente la porosità e la superficie specifica della diatomite, sono state eseguite test di adsorbimento di azoto, con una macchina Nova 1000 (Quantachrome, USA), e i risultati sono riportati in Figura 3.3.

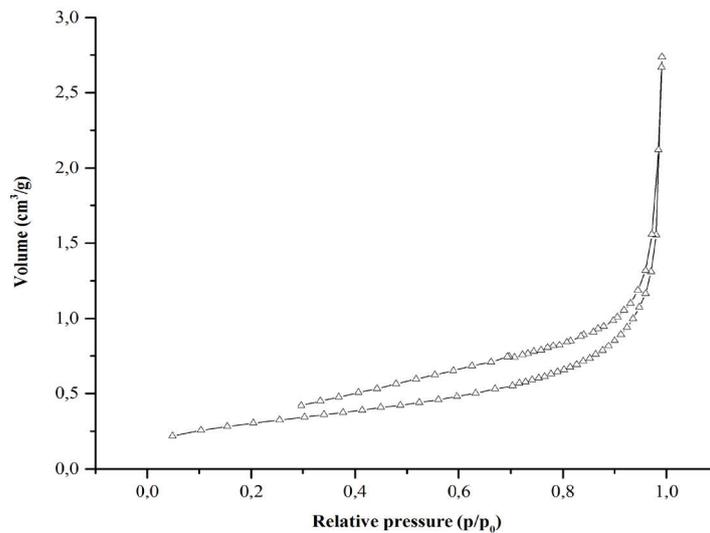


Figura 3.1 Isotherma di adsorbimento di Azoto su diatomite (BET)

Secondo la classificazione Brunauer delle isoterme di adsorbimento, l'isoterma appartiene al III tipo e mostra una forma regolare convessa, senza alcun flesso o plateau e con isteresi a bassa pressione. Questo tipo di isoterma è associato a deboli interazioni adsorbato-adsorbente. Il valore BET ottenuto per la misura della superficie specifica è di $1.072 \text{ m}^2/\text{g}$, il che può essere spiegato considerando che la diatomite analizzata è un prodotto commerciale calcinato a circa $900 \text{ }^\circ\text{C}$ e di conseguenza la superficie della diatomite cruda è notevolmente diminuita. Infatti, nel caso della diatomite calcinata, l'innalzamento della temperatura porta a una perdita nella superficie totale che indica che si sono verificati cambiamenti significativi nella struttura [Khraisheh *et al.* 2005].

Inoltre, nella Figura 3.4 è riportata la distribuzione delle dimensioni dei pori della diatomite (distribuzione delle dimensioni dei pori del metodo DFT). Dalla curva è possibile osservare un picco molto stretto tra i valori di circa 2 e 5 nanometri.

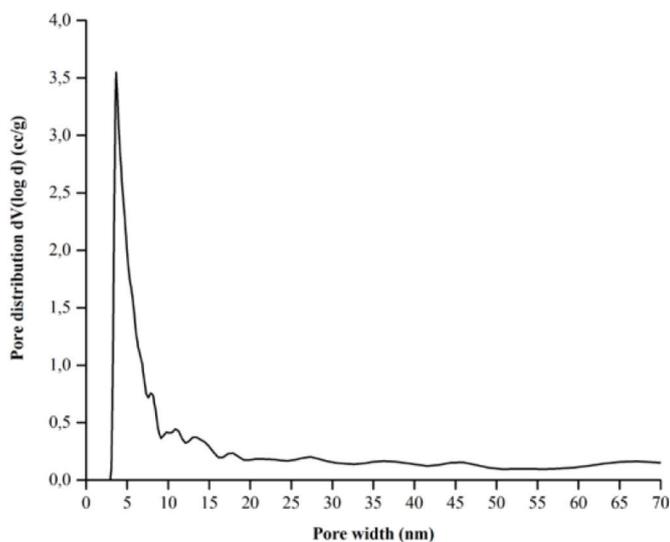


Figura 3.2 DFT, distribuzione della dimensione dei pori della diatomite

3.1.2 Silicato di Sodio

Il silicato di sodio è il nome comune per i composti con formula $(\text{Na}_2\text{SiO}_2)_n\text{O}$; in particolare, un più noto silicato appartenente a questa categoria è il metasilicato di sodio, Na_2SiO_3 . Questi materiali, noti

anche come waterglass o liquid glass, sono disponibili in soluzione acquosa e in forma solida. Le composizioni pure sono incolori o bianche, ma i campioni commerciali sono spesso verdastri o blu a causa della presenza di impurità contenenti ferro. Sono utilizzati in cementi, come protezione passiva dal fuoco, lavorazione tessile e del legname, refrattari e automobili. Il silicato di sodio è una polvere bianca che è facilmente solubile in acqua, producendo così una soluzione alcalina.

La soluzione acquosa di silicato di sodio (SS), utilizzata come attivatore alcalino per la produzione di espansi, è stata fornita da Prochin Italia Srl (Figura 3.5) e presenta la seguente composizione chimica: Na_2O 8,15%, SiO_2 27,40%. Il rapporto in peso $R = \text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ è un rapporto specifico tipico di ogni diverso tipo di soluzione di silicato, parametro che fornisce informazioni importanti sull'alcalinità della soluzione attivante, il SS utilizzato in questo caso ha $R = 3,3$, in quanto dà luogo alla formazione di un espanso più densa e caratterizzata da una porosità più regolare e sottile.



Figura 3.5 Soluzione di Silicato di Sodio

3.1.3 Esafluoro Silicato di Sodio

Al fine di promuovere la gelificazione del silicato di sodio e di conseguenza dell'intero sistema, è stato aggiunto come catalizzatore esafluorosilicato di sodio (Na_2SiF_6). Il fluorosilicato di sodio viene prodotto neutralizzando l'acido fluosilicico con cloruro di sodio o carbonato di sodio [Lewis et al. 1993]. È usato in alcuni paesi come additivi per la fluorurazione dell'acqua, materie prime di vetro opale, raffinazione del minerale o altri prodotti chimici di fluoro (come

fluoruro di sodio, silicofluoruro di magnesio, criolite, fluoruro di alluminio).

La quantità di catalizzatore e la sua tipologia hanno un ruolo chiave sia sul tempo di presa che sulle caratteristiche meccaniche del materiale vetroso finale.

L'esaffluorosilicato di sodio è stato acquistato da Carlo Erba Reagents srl (Figura 3.6)



Figura 3.6 Esafluoro silicato di sodio

3.1.4 Silicio Metallico

Il silicio è un elemento chimico con simbolo Si e numero atomico 14. È un solido cristallino duro e fragile con una lucentezza metallica blugrigia ed è un metalloide tetravalente. Non è eccessivamente reattivo e ha una grande affinità chimica con l'ossigeno. Fu preparato e caratterizzato per la prima volta in forma pura solo nel 1823 da Jöns Jakob Berzelius. Il silicio è l'ottavo elemento più comune nell'universo per massa, ma molto raramente si presenta come l'elemento puro nella crosta terrestre. Ma si trova più ampiamente distribuito in polveri, sabbie, planetoidi e pianeti sotto varie forme di biossido di silicio (silice) o silicati. Oltre il 90% della crosta terrestre è composta da minerali di silicato, rendendo il silicio il secondo elemento più abbondante nella crosta terrestre (circa il 28% in massa) dopo l'ossigeno [Nave 2016]. Nella sua forma cristallina, il silicio puro ha un colore grigio e una lucentezza metallica (Figura 3.7). Il silicio è ampiamente usato commercialmente senza essere purificato, nell'ambito delle costruzioni industriali con argille, sabbia silicea e pietra. Il silicato viene utilizzato nel cemento Portland per malte e stucchi e miscelato

con sabbia silicea e ghiaia per produrre calcestruzzo per passerelle, fondamenta e strade. I silicati sono usati nelle ceramiche bianche come la porcellana e nel tradizionale vetro soda-calce a base di quarzo e molti altri vetri speciali. Composti di silicio come il carburo di silicio sono utilizzati come abrasivi e componenti di ceramiche ad alta resistenza.

La polvere di silicio, usata come agente chimico schiumogeno per la produzione di materiali porosi ceramici, è stata acquistata da Merck.

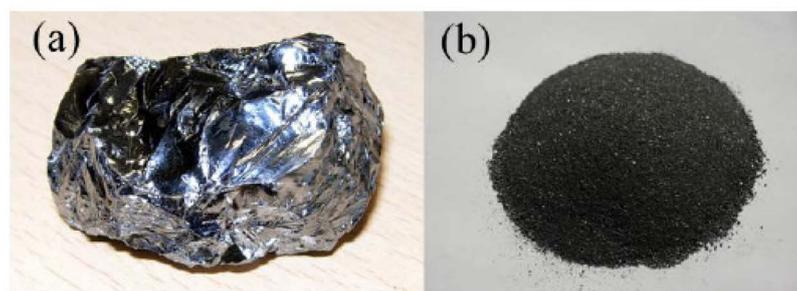


Figura 3.7 Silicio metallico (a) stato solido (b) polvere macinata

3.1.5 Tensioattivo Vegetale

Il tensioattivo vegetale in soluzione acquosa (pH 7) è denominato ISOCEM S / L ed è stato fornito da Isoltech s.r.l. Italia. Tale tensioattivo, è utilizzato, solitamente, come agente schiumogeno per cemento cellulare ed è stato sviluppato da Isoltech. La sua composizione è costituita principalmente da tensioattivi naturali derivati da proteine vegetali e acidi grassi. Un esempio di ISOCEM S/L è riportato nella Figura 3.8, mentre nella Tabella 3.2 sono riportate le proprietà fisiche più importanti di questo agente schiumogeno naturale.

Tabella 1.2 Proprietà fisiche del tensioattivo vegetale ISOCEM S/L

<i>Proprietà fisiche</i>	<i>ISOCEM S/L</i>
<i>Stato</i>	<i>Liquido</i>
Colore	Marrone chiaro
Peso specifico	1025 g/l
pH	7
Punto di congelamento	-2° C



Figura 3.8 Tensioattivo vegetale ISOCEM S/L

3.1.6 Fibre di Canapa

La canapa è probabilmente la più antica pianta da fibra coltivata dall'uomo. In Italia era una coltura tradizionale che, a partire dagli ultimi decenni del XIX secolo, imboccò una fase di lento declino culminato negli anni '70, quando la coltura scomparve completamente dal territorio del nostro paese. Originaria dell'Oriente, grazie al suo ciclo vegetativo breve ed alle molte varietà esistenti, la canapa è praticamente coltivata o potenzialmente coltivabile in tutto il mondo.

La scelta della varietà è funzione del tipo di prodotto desiderato e della qualità richiesta. Attualmente, dalla canapa si possono ricavare quattro principali prodotti semilavorati, dai quali, a loro volta, può essere derivato un gran numero di prodotti finali:

- fibra lunga - tessuti per abbigliamento, arredamento, corde, tappeti, compositi
- fibra corta - tessuti per abbigliamento, arredamento, carta, feltri isolanti, geotessili, compositi
- canapulo - pannelli isolanti, materiale inerte per edilizia, lettiera
- olio di semi - alimentare, cosmetica, vernici, resine.

Questi ultimi, costituiti da fibra di qualità inferiore inadatta per l'uso tessile, possono sostituire la maggior parte delle fibre industriali.

Il colore della fibra di canapa varia dal bianco avorio al bruno corda.



Figura 3.9 Fibre di Canapa

La fibra di canapa è una delle migliori fibre vegetali conosciute: resistente al calore, alle muffe, agli insetti e non viene danneggiata dalla luce. Fra tutti i materiali tessili naturali, la canapa possiede le fibre elementari più resistenti.

A livello di processo produttivo, i parametri da identificare e misurare per classificare la materia, prima e durante il processo produttivo, possono essere diversi.

Considerazioni complessive:

- buon isolamento termoacustico
- elevata traspirabilità e buon assorbimento dell'umidità
- modesta reazione al fuoco (Classe 2)
- materia prima rinnovabile
- coltivazione sostenibile dal punto di vista ambientale
- dispendio energetico basso
- facilmente riutilizzabile e riciclabile
- assenza di rischi per la salute.

Le fibre per questo lavoro sono state fornite dal Gruppo Fibranova s.r.l. e hanno un diametro medio caratteristiche del canapulo pari a 20 μm .

3.1.7 Fibre di polipropilene

Le fibre sintetiche, utilizzate sono microfibre in polipropilene ad alta densità, utilizzabili come armatura tridimensionale di malte, intonaci, sottofondi, calcestruzzi, spritz beton e conglomerati cementizi in genere.



Figura 3.10 Fibre di polipropilene

Il prodotto si distribuisce facilmente e in modo omogeneo nell'impasto e la sua azione ne migliora le caratteristiche plastiche, le resistenze meccaniche a trazione e flessione, agli agenti atmosferici ed ai cicli di gelo e disgelo.

Le fibre di polipropilene utilizzate in questo lavoro sono state fornite dalla Isoltech s.r.l.

3.1.8 Sfioccati

Le fibre di sfioccati catalogate come:

- SFTR: Sfioccato a base di fibre sintetiche (PES, PET, PP)
- SFJ: Sfioccato di juta
- SFSUR: Sfioccato colori vari a base di fibre miste (COT, WO, PES, ACR, VIS)



Figura 3.11 Tre diversi tipi di sfioccato utilizzati nel lavoro di tesi

Sono state fornite dal Cascamificio Bergamasco s.r.l..

il Cascamificio Bergamasco si occupa del recupero dei sottoprodotti industriali tessili. L'unità produttiva è specializzata nella produzione

delle diverse tipologie di pezzame industriale e nella produzione di ovatte rigenerate.

L'azienda è specializzata nella produzione di ovatte rigenerate in fiocco [Figura 3.11], utilizzabili per molteplici applicazioni: nei settori dell'imbottitura di cuscini e materassi, dell'isolamento termoacustico sostenibile per l'edilizia, nei settori industriali dell'*automotive* e del geotessile.

La composizione dell'ovatta che può essere di fibre naturali o sintetiche a seconda del settore di impiego.

3.1.9 Cadmio

Come rappresentante di inquinante per l'applicazione ambientale è stato scelto il cadmio.

Il cadmio è un elemento chimico con simbolo Cd e numero atomico 48. Come il metallo, il cadmio è brillante, bianco-argento, duttile e molto malleabile. La sua superficie ha una sfumatura bluastra e il metallo è abbastanza morbido da poter essere tagliato con un coltello, ma si appanna in aria. È solubile in acidi ma non in alcali. È simile per molti aspetti allo zinco ma si presta a composti più complessi. [RSC]



Figura 3.12 Cadmio

Poiché reagisce facilmente con altri elementi formando vari composti, alcuni dei quali tossici, il cadmio si trova raramente nella sua forma pura, o elementare. La forma minerale primaria del metallo è il solfuro di cadmio; i due composti di cadmio che si dissolvono facilmente nell'acqua sono il solfato e il cloruro di cadmio.

Il cadmio viene rilasciato nel suolo, nell'acqua e nell'aria da fonti naturali ma, soprattutto, in seguito alle lavorazioni industriali quali l'estrazione, la raffinazione e la lavorazione di metalli non ferrosi, la produzione di batterie e vernici, la produzione e l'applicazione di fertilizzanti artificiali a base di fosfati, l'uso di combustibili fossili (come carbone e petrolio), l'incenerimento e lo smaltimento dei rifiuti.

Circa tre-quarti del cadmio è usato in batterie (soprattutto batterie Ni-Cd) e la maggior parte del quarto restante è usato soprattutto in pigmenti, rivestimenti e placcatura, e come stabilizzatori per plastica. Il cadmio è stato usato specialmente per placcare l'acciaio in cui una pellicola di cadmio spesso soltanto 0.05 millimetri assicura completa protezione contro il mare. Il cadmio ha la capacità di assorbire neutroni, quindi è usato come barriera per controllare la fissione nucleare.

3.2 Strumenti e tecniche di Analisi

Di seguito si descriveranno le tecniche strumentali utilizzate per la caratterizzazione dei campioni sintetizzati.

3.2.1 Diffrazione a raggi X (XRD)

La diffrazione dei raggi-X (XRD, X-Ray Diffraction) è una tecnica, non distruttiva e veloce, che viene utilizzata per determinare le fasi cristalline presenti nei materiali oggetto d'indagine, fornisce analisi di tipo qualitativo e/o, eventualmente, semiquantitativo sulla composizione mineralogica della materia. La tecnica è non distruttiva (analisi del campione tal quale) o paradistruttiva (analisi della polvere). Per effettuare un'analisi vengono impiegate poche decine di milligrammi di campione finemente macinato, ma è possibile anche analizzare i campioni interi.

L'analisi consiste di 4 fasi:

- 1) il campione viene irraggiato con raggi X
 - 2) il campione diffrange i raggi X secondo angoli caratteristici della sostanza stessa (vale a dire secondo angoli legati alle dimensioni e alla geometria del reticolo cristallino)
 - 3) il rivelatore misura la posizione e l'intensità dei raggi diffratti
 - 4) l'identificazione di una data sostanza (composto cristallino) all'interno del campione è ottenuta per confronto tra le misure
-

ottenute e gli standard (contenuti nel database presente all'interno del software di gestione dello strumento).

Lo strumento utilizzato è un diffrattometro PANalytical X'Pert Pro dotato di rivelatore PixCel 1D (condizioni operative: radiazione $\text{CuK}\alpha_1/\text{K}\alpha_2$, 40 kV, 40 mA, intervallo 2Θ da 5 a 80 °, passo 0.0131 ° 2Θ , tempo di conteggio 40 secondi per passo).



Figura 3.13 Diffrattometro PANalytical X'Pert Pro

3.2.2 Spettroscopia IR

La spettroscopia IR si basa sul principio dell'interazione delle onde elettromagnetiche (in questo caso delle onde appartenenti al campo infrarosso) con la materia. In particolare, le radiazioni IR, quando irradiano la materia, interferiscono con i legami interni alla molecola inducendo movimenti di piegamento e/o stiramento. I legami sottoposti alle radiazioni IR assorbono energia producendo una variazione dell'intensità della radiazione assorbita che successivamente viene registrata da un detector. Ogni tipo di legame chimico ha un assorbimento ad una precisa lunghezza d'onda del range infrarosso, quindi, da tali assorbimenti si possono ricavare informazioni sui componenti della molecola.

Gli atomi che fanno parte di un legame chimico possono muoversi in diversi modi: possono muoversi sul piano o fuori dal piano dando luogo a differenti assorbimenti, più semplicemente, nel caso di una molecola tria-atomica (Figura 3.14) gli atomi costituenti possono avvicinarsi ed

allontanarsi in maniera simmetrica (stretching simmetrico) o asimmetrica (stretching asimmetrico) o piegarsi sul piano o fuori dal piano.

In particolare si definiscono moti di stretching tutti quelli che comportano la variazione della lunghezza del legame, e bending tutti i moti che comportano la variazione dell'angolo di legame.

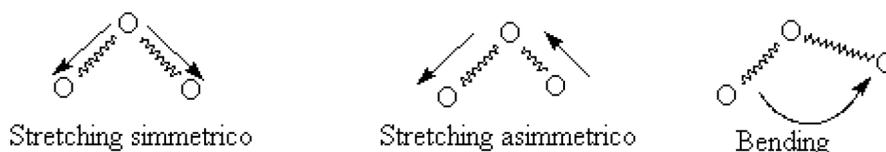


Figura 3.14 Movimenti di assorbimento di una molecola tri-atomica

La scansione effettuata da uno spettrofotometro IR si estende in un range di numero d'onda pari a $3800-200\text{ cm}^{-1}$, il grafico risultante è chiamato spettro infrarosso. Tale spettro può essere diviso in tre zone principali:

- da 3800 a 1300 cm^{-1} la zona dei gruppi funzionali che comprende le bande d'assorbimento dovute agli stiramenti dei legami (stretching).
- da 1300 a 650 cm^{-1} la zona delle impronte digitali o "finger printing" che registra gli assorbimenti dovuti alle vibrazioni totali di tutta la molecola (vibrazioni di scheletro) e pertanto è caratteristica di ogni molecola.
- da 650 a 200 cm^{-1} la zona definita del lontano IR che comprende i legami di atomi pesanti, deformazioni di gruppi privi d'idrogeno e vibrazioni di scheletro.

3.2.2.a FTIR

Con l'acronimo FTIR si intende spettrofotometria InfraRossa a Trasformata di Fourier, in cui si utilizza l'interferometro di Michelson per produrre nel corso di una scansione l'interferogramma della sostanza in esame. Questo ultimo viene poi trasformato, da un calcolatore collegato allo strumento, in uno spettro infrarosso mediante trasformata di Fourier.

Di seguito si descrive la procedura operativa di uno spettrofotometro FTIR.

Una sorgente luminosa S emette un raggio nel campo dell'IR (Figura 3.15), tale raggio giunge ad uno specchio semiriflettente M (beam splitter) che lo divide in 50% ad uno specchio fisso M' ed un 50% ad uno specchio mobile M''. I raggi riflessi, da questi specchi, vengono inviati di nuovo allo specchio semiriflettente che li ricongiunge li invia al rivelatore D. Anche se i due raggi hanno raggiunto il rivelatore in maniera congiunta, avranno un diverso cammino ottico, a seconda della differenza del cammino ottico (dei due raggi) si creeranno interferenze costruttive o distruttive, producendo un segnale al rivelatore proporzionale alla differenza di cammino ottico dei due raggi e quindi alla posizione dello specchio mobile in quello istante.

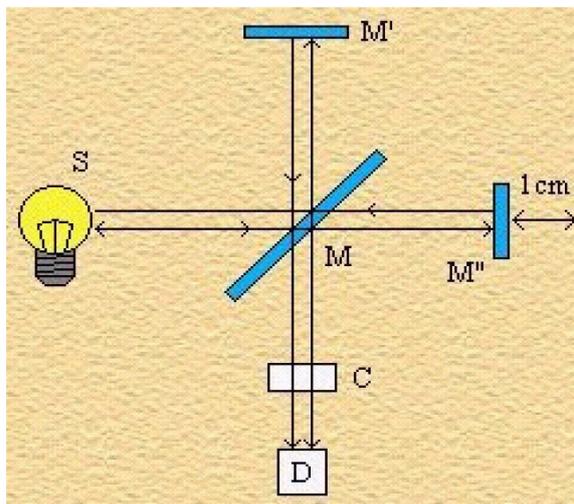


Figura 3.15 Interferometro di Michelson

In base al movimento del suddetto specchio, tutte le radiazioni monocromatiche contenute nella luce emessa dalla lampada danno luogo ad un segnale complessivo di interferenza (interferogramma) che contiene in se le informazioni riguardanti la frequenza e l'intensità della radiazione emessa. La trasformata di Fourier, effettuata dal calcolatore (quando il raggio è arrivato al detector), trasformerà il segnale di intensità luminosa in funzione del tempo (spostamento dello specchio) in segnale di intensità in funzione del numero d'onda (spettro infrarosso).

È bene precisare che lo specchio mobile deve avere una velocità costante e la sua posizione deve essere nota in maniera esatta in ogni istante. Lo specchio deve inoltre mantenere una planarità costante durante tutto il suo spostamento.

3.2.2.b ATR

Con l'acronimo ATR si intende spettroscopia infrarossa a Trasformata di Fourier in Riflettanza Attenuata. Nelle analisi in riflettanza le radiazioni infrarosse non attraversano il campione ma vengono riflesse.

Nel processo di riflessione il raggio si comporta come se penetrasse per un piccolo tratto nel campione. La profondità della penetrazione dipende sia dalla lunghezza d'onda della luce sia dal valore relativo dell'indice di rifrazione tra campione e cristallo di riferimento.

Il campione è a contatto con un cristallo ad elevato indice di rifrazione (Figura 3.16). Il vantaggio di questa tecnica è la possibilità di analizzare direttamente il campione senza ridurlo preventivamente in polvere.

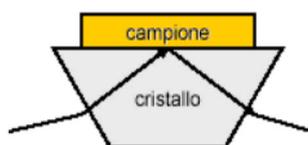


Figura 3.16 Schema di funzionamento dell'ATR

Lo strumento usato è uno spettrofotometro FT-IR Frontier Dual Range Perkin Elmer con risoluzione di 4 cm^{-1} , in un range di numero d'onda da 4000 a 400 cm^{-1} e con un numero di scan pari a 32.



Figura 3.17 Spettrofotometro FT-IR Frontier Dual Range Perkin Elmer

3.2.3 Analisi Termiche

Le analisi termiche sono un valido strumento per la caratterizzazione dei materiali e permettono di ottenere informazioni utili sia in fase di progettazione che in fase di verifica di un provino.

Con il termine analisi termica si intende un insieme di tecniche analitiche che consentono di determinare le proprietà chimico-fisiche di un materiale in funzione della temperatura o del tempo. Il campione viene sottoposto ad un programma controllato di temperatura, che può avere fasi di riscaldamento e raffreddamento (dinamica) oppure può essere mantenuto a temperatura costante (isoterma).

Le tecniche più comunemente impiegate devono soddisfare tre principi base: la proprietà fisica di interesse e la temperatura del campione devono essere misurate in maniera continua; i parametri devono essere registrati in maniera automatica; la temperatura del campione deve aumentare o diminuire con velocità nota e uniforme entro certi intervalli di temperatura.

L'interpretazione di una curva termoanalitica consiste nel mettere in relazione la proprietà chimico fisica di interesse con le possibili trasformazioni che hanno luogo nel campione, quali reazioni chimiche o processi fisici come passaggi di stato.

Le tecniche termoanalitiche possono essere classificate in tre gruppi a seconda della modalità di registrazione del parametro di interesse: registrazione del valore assoluto dalla proprietà misurata (TGA); registrazione della differenza di una specifica proprietà tra il campione ed una sostanza di riferimento, in tal modo si effettua una misura differenziale (DSC, DTA); registrazione della velocità con cui un dato parametro sta cambiando in funzione della temperatura o del tempo, in tal modo si effettua una misurazione di derivativa (DTG).

In questo lavoro di tesi, l'attenzione è stata incentrata sulla TGA per esaminare la degradazione termica del materiale. Si valuterà, pertanto, in maggior dettaglio questa tecnica, analizzando poi i risultati ottenuti.

Le analisi sono state effettuate con un apparato TGA Q500 (T.A. Instruments, USA) in atmosfera d'azoto. Il campione è stato riscaldato in un crogiolo di platino da 30 a 1000 °C con velocità di riscaldamento di 20 °C/min.



Figura 3.18 TGA Q 500

Dall'analisi TGA, ossia dall'andamento del peso residuo del campione sottoposto a riscaldamento, si possono ricavare numerose informazioni sul materiale in esame, quali: il contenuto di sostanze volatili, la temperatura a cui inizia la decomposizione (onset), il contenuto di sostanze inorganiche, l'efficacia dei ritardanti di fiamma, e così via.

3.2.4 Resistenza alle alte temperature

Per lo studio della resistenza degli espansi alle alte temperature si è utilizzato una un forno a muffola Nabertherm HTC 03/15 (Figura 3.19).

Il forno a muffola è un particolare forno per applicazioni ad alte temperature come: calcinazioni, fusione del vetro, incenerimenti, ecc. Può essere elettrico o a gas ed è dotato di un dispositivo elettronico per il controllo della temperatura.



Figura 3.19 Forno a Muffola

Ogni campione è stato trattato termicamente a 200, 400 e 600 ° C.

Il ciclo termico utilizzato consiste in una rampa di riscaldamento con velocità di riscaldamento di 10 ° C / min seguito da una fase isoterma a temperatura fissa per 2 ore. Prima e dopo ogni trattamento termico, gli espansi sono stati accuratamente ponderati, utilizzando una microbilancia Dual Range Toledo XS105 con una precisione di $\pm 0,1$ mg. In più le variazioni dimensionali sono state misurate utilizzando un calibro (precisione $\pm 0,05$ mm).

3.2.5 Conducibilità Termica

Sui campioni descritti in precedenza è stata valutata la conducibilità termica (effettuata a temperatura ambiente) tramite la tecnica Modified Transient Plane Source (MTPS) su una macchina C-Therm TCi Thermal Conductivity Analyzer (Figura 3.20).

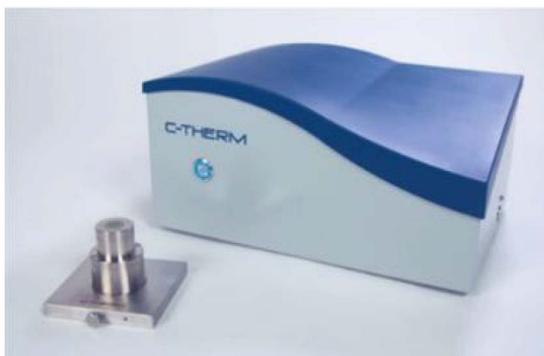


Figura 3.20 Macchina C-THERM

Lo strumento è dotato di un sensore unilaterale utilizzato che sfrutta la riflettanza del calore interfacciale, tramite l'applicazione di una fonte di calore costante e temporanea al campione. In genere, l'impulso di misurazione è compreso tra 1 e 3 secondi. La conducibilità termica e l'effusività vengono misurate direttamente, fornendo una panoramica dettagliata delle proprietà di trasferimento di calore del materiale. Sono state effettuate 5 repliche per le misure termiche su più punti del provino, come previsto dalle norme [ASTM WK50791-WK43689].

3.2.6 Microscopia elettronica a scansione SEM

Il microscopio a scansione elettronica permette di determinare la morfologia di un campione solido. Il principio di funzionamento si basa sull'emissione di un piccolo raggio di elettroni ($\sim 1 \mu\text{m}$ in diametro) che

analizza ripetutamente la superficie del campione; piccole variazioni topografiche della superficie producono una notevole variazione del raggio di elettroni secondari emessi dalla superficie. Il raggio di elettroni secondari è mostrato su uno schermo sincronizzato con la scansione del raggio incidente. L'ingrandimento possibile con il SEM è limitato dalla dimensione del raggio ed è considerevolmente migliore di quello del microscopio ottico ma inferiore dell'ingrandimento del microscopio a trasmissione. Una caratteristica importante del SEM è che consente l'indagine microscopica anche su superfici irregolari grazie ad una notevole profondità di campo.

È stato utilizzato un microscopio elettronico ESEM Quanta 200 microscopy operante a 20 kV. I campioni analizzati sono stati preventivamente rivestiti con oro mediante un metallizzatore a spruzzo EMSCOPE SC500.

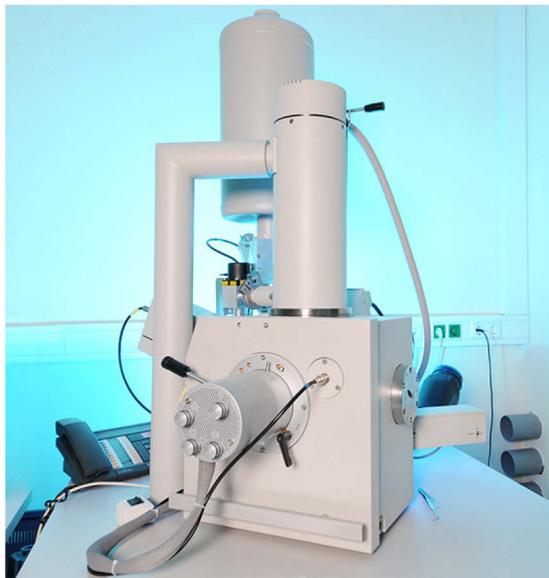


Figura 3.21 ESEM Quanta 200 microscopy

La caratterizzazione morfologica degli espansi viene eseguita utilizzando un microscopio elettronico a scansione (Scanning Electron Microscope, S.E.M.). Da un cannone elettrico viene emesso un fascio di elettroni che viene accelerato da un sistema di lenti magnetiche e quindi focalizzato sul campione in più scansioni successive. Dall'interazione tra gli elettroni e la materia costituente il campione si possono ottenere diversi tipi di segnale. Per l'analisi della superficie esterna di una sostanza il segnale più usato è quello fornito dagli

elettroni secondari: questi ultimi provengono da una profondità di circa 10 nm e vanno a fornire delle immagini sullo schermo di un tubo a raggi catodici.

3.2.7 Valutazione della densità dei campioni

La valutazione della densità degli espansi è stata valutata in base alle norme *UNI 11060:2003* e *UNI EN 1936:2001*.

La densità media assoluta ρ di un corpo è definita come rapporto fra la massa del corpo e il suo volume, questa grandezza nel Sistema Internazionale si misura in kg/m^3 .

Fra i diversi metodi utilizzati per determinare la densità di un solido in questo lavoro se ne sono utilizzati tre:

1. Metodo geometrico o misura diretta
2. Metodo picnometrico
3. Metodo di Archimede o pesata idrostatica

3.2.7.a Metodo geometrico

Nel caso in cui l'oggetto abbia una forma geometrica semplice, è possibile determinare con il calibro le sue dimensioni; si calcola poi il volume V ricorrendo alle formule della geometria elementare. Ciascuna dimensione andrà misurata in punti diversi, così da ottenere un valore medio e uno scarto massimo dalla media, che utilizzeremo come stima dell'incertezza associata alla lunghezza considerata. Dopo aver misurato la massa m dell'oggetto con la bilancia elettronica, si calcolerà facilmente la densità assoluta come rapporto fra m e V_{ext} .

La densità di ciascun sistema espanso è stata valutata dal rapporto tra il peso dei campioni essiccati e il loro volume geometrico:

$$\rho_b = \frac{m}{V_{ext}} \quad (3.1)$$

Si ottiene così una prima stima della densità del corpo solido senza tenere in considerazione le porosità del poroso ceramico.

3.2.7.b Metodo picnometrico

Un altro metodo per misurare la densità relativa ρ_r di un corpo solido è quello di utilizzare la bilancia elettronica di precisione ed un picnometro del tipo di quello mostrato in Figura 3.22 [UNI 11060:2003]:



Figura 3.22 Picnometro

Esso è essenzialmente costituito da una boccetta di vetro avente un tappo conico smerigliato che si adatta perfettamente al collo della boccetta e in cui è stata realizzata una scanalatura centrale (capillare) molto sottile per la regolazione fine, tramite un segno di affioramento, del livello del liquido al suo interno.

Questa procedura di misura di massa con la bilancia permette di determinare (indirettamente) la densità relativa della matrice e del composito con fibre sottili.

Prima di procedere alla misura vera e propria, il campione è stato macinato e setacciato a uno spessore di $63\mu\text{m}$ dopodiché è stato posto in stufa a 60°C fino al raggiungimento di peso costante.

Una volta stabilizzatosi il peso, 10g (m_e) del campione sono stati pesati e inseriti nel picnometro, che è poi stato riempito ulteriormente con acqua distillata, fino a circa $2/3$ del volume. A questo punto il picnometro, riempito dal campione, è stato posto sottovuoto per circa 30 min per eliminare l'aria presente. Una volta estratto dall'essiccatore il picnometro è stato riempito totalmente con acqua distillata, tappato e pesato (m_1).

Dopo aver svuotato, lavato e asciugato il picnometro è stato riempito di acqua distillata e pesato (m_2).

$$\rho_r = \frac{m_e}{(m_2 + m_e) - m_1} \quad (3.2)$$

dove:

- m_e massa del campione in polvere
- m_1 massa del picnometro con all'interno il campione e l'acqua distillata
- m_2 massa del picnometro completamente pieno di acqua distillata.

3.2.7.c Metodo di Archimede

Con questo metodo si è misurata la densità apparente di campioni massivi, a conferma e confronto dei dati ricavati con picnometro. La misura della densità dei campioni è stata realizzata mediante una bilancia elettronica sfruttando il principio di Archimede, in base al quale un corpo immerso in un liquido riceve una spinta verso l'alto pari al volume di liquido spostato dal corpo stesso. Il metodo prevede l'utilizzo di una bilancia elettronica di precisione connessa ad un apparato per la pesata idrostatica [UNI EN 1936:2001].

Viene quindi misurata la massa del campione secco m_d , la massa del campione impregnato d'acqua (ottenuto per assorbimento capillare nei pori presenti nella matrice dopo immersione per 2h in acqua sottovuoto, m_s) ed infine la massa del campione impregnato sospeso in acqua m_h . Ricordando appunto il principio di Archimede, si può ricavare il volume totale del campione (V) dalla differenza $m_d - m_h$; si può inoltre ricavare la densità di bulk (ρ_r) dal rapporto m/V e la densità apparente ρ_{app} secondo le formule:

$$\rho_r = \frac{m_d}{(m_d - m_h)} \quad (3.3)$$

$$\rho_{app} = \frac{m_d}{(m_s - m_h)} \quad (3.4)$$

ed infine la porosità apparente (P_0) ricavabile dall'espressione:

$$P_0 = \frac{(m_s - m_d)}{(m_s - m_h)} \times 100 \quad (3.5)$$

E l'assorbimento d'acqua dei vari campioni:

$$A_w = \frac{(m_s - m_d)}{m_d} \times 100 \quad (3.6)$$

3.2.8 Prove di infiammabilità

I sistemi ibridi a base diatomea, realizzati durante questo progetto di ricerca, hanno lo scopo di essere applicati anche nel settore civile edile, per tal motivo è stato importante, in questa fase, valutare la loro "reazione al fuoco", ovvero l'indice di infiammabilità.

L'infiammabilità è la facilità con cui una sostanza brucia causando fuoco o combustione. Il grado di infiammabilità di un materiale è misurato in funzione della temperatura necessaria ad attivarlo.

A livello nazionale la reazione al fuoco dei materiali è regolamentata dal DM 26/6/84 del Ministero dell'Interno e successive modifiche introdotte da altri decreti ministeriali.

Tali decreti stabiliscono quali debbano essere le metodologie di prova (campioni attrezzature, procedure etc), la classificazione dei materiali e la procedura di certificazione dei prodotti ai fini della reazione al fuoco.

La metodologia di prova applicata in questo lavoro è: la Prova di non combustibilità (secondo la normativa *UNI ISO 1182*): prova che consente di stabilire se un materiale è combustibile o meno.

La procedura standard per i test di non combustibilità si effettua su provini cilindrici ($d = 45 \text{ mm}$ e $h = 50 \text{ mm}$) inseriti in un forno a $750 \text{ }^\circ\text{C}$ per 30 min. I parametri misurati durante i test sono: la massa persa dal campione in percentuale, durata totale (sec) della presenza di fiamma continua (se presente) e aumento della temperatura ($^\circ\text{C}$) della superficie e del centro del campione e del forno durante la prova.

3.2.9 Prove meccaniche

Le proprietà meccaniche sono molto importanti nei materiali strutturali e da costruzione. In particolare, nella moderna scienza dei materiali, la meccanica della frattura è uno strumento importante per migliorare le prestazioni meccaniche di materiali e componenti. I materiali ceramici sono generalmente materiali ionici o covalenti; è risaputo che questo tipo di materiale, tenuto insieme da entrambi i tipi di legami, tenderà a fratturarsi prima che possa verificarsi qualsiasi deformazione plastica, con conseguente scarsa tenacità di questi materiali. Inoltre, poiché questi materiali tendono ad essere porosi, i pori e altre imperfezioni microscopiche agiscono come concentratori di stress, diminuendo ulteriormente la tenacità e riducendo la resistenza alla trazione. Questi si combinano per dare rotture fragili, al contrario delle modalità di rottura normalmente molto più delicate tipiche dei metalli.

La resistenza a flessione è stata misurata utilizzando un dinamometro Instron 4505 con una configurazione a tre punti, velocità della traversa di 4 mm/min e cella di carico da 30 kN. I provini testati, di forma rettangolare, hanno dimensioni 40 mm x 40 mm x 160 mm; il test span scelto è 80 mm.

Le prove di flessione dei provini sono state eseguite in accordo con la normativa *UNI EN 658-3:2002* - Proprietà meccaniche di compositi ceramici a temperatura ambiente - Determinazione della resistenza a flessione.

La resistenza a flessione è quantificata attraverso due grandezze:

- la forza (F) che “spezza” a metà il provino e che dipende sia dalla natura del materiale costituente la massa del provino stesso che dalla geometria complessiva, cioè forma e dimensioni;
- il modulo di rottura a flessione (σ) che dipende esclusivamente dalla natura della massa ceramica e, in particolare, dalla sua microstruttura.

Per semplicità, si può dire che un corpo è soggetto ad uno sforzo di flessione quando, per effetto dei vincoli cui è sottoposto, reagisce, opponendosi, ad un sistema di forze ad esso applicate che tenderebbero a farlo ruotare attorno ad un proprio punto. Nella prova a flessione vengono calcolate le caratteristiche di resistenza meccanica e di variazione dimensionale di materiali plastici sottoposti a flessione. Prima di iniziare la prova il provino deve essere bloccato nella sua sede, poi si inseriscono i dati riferiti alla geometria e misure del provino. A

questo punto si può iniziare la prova. A causa della flessione imposta al provino risulta essere sollecitato a trazione su una faccia e a compressione su quella opposta. Il provino, appoggiato su due supporti (distanza 8 cm), viene deformato al centro per mezzo di un coltello che si muove a velocità costante stabilita in rapporto alle dimensioni del provino e al tipo di materiale. Nel caso di materiali che si flettono senza rottura si considera come carico massimo quello raggiunto al 5% della deformazione. La macchina infine elaborerà i dati e ci fornirà un grafico. Si registrano curve carichi-deformazione e si determinano modulo elastico e carico di rottura a flessione.

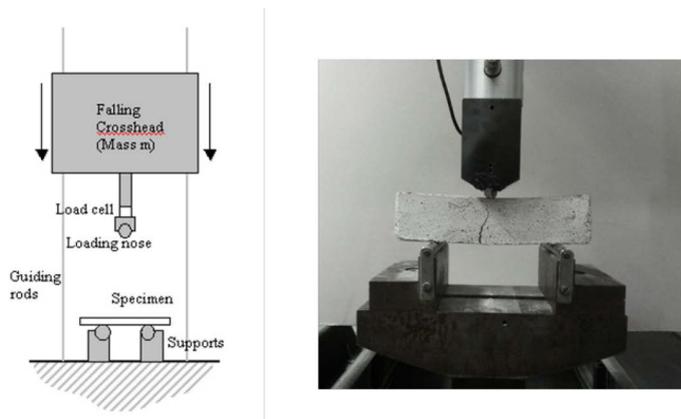


Figura 3.23 Schema di una prova di flessione a tre punti e immagine di una prova reale

La resistenza a flessione viene determinata caricando un provino di dimensioni normalizzate con sollecitazione a tre punti secondo lo schema in Figura 3.23.

Le prove di flessione su tre punti sono state eseguite in controllo di spostamento, ad una velocità di avanzamento della traversa di 1 mm/min, utilizzando una macchina universale di prova materiali (MTS EM Flexure 790) equipaggiata con una cella di carico con capacità massima pari a 30 kN.

La resistenza a flessione, σ_f , è stata determinata, conoscendo lo spessore del provino, il momento flettente e quello d'inerzia, calcolando la tensione massima a rottura del provino:

$$\sigma_f = \frac{M \cdot c}{I} \quad (3.7)$$

dove (per trave rettangolare):

- M= momento flettente massimo,
- c= distanza dal centro del provino alle fibre più esterne,
- I= momento di inerzia della sezione trasversale,
- F= carico applicato [N],
- L= distanza interassiale dei rulli di supporto

$$M = \frac{F \cdot L}{4} \quad c = \frac{d}{2} \quad I = \frac{b \cdot d^3}{12} \quad (3.8)$$

In questo modo lo sforzo a flessione diventa:

$$\sigma_f = \frac{3F \cdot L}{2b \cdot d^2} \quad (3.9)$$

Le unità di misura dello sforzo a flessione [N/mm²] possono fare pensare ad una forza per unità di superficie, cioè una resistenza a compressione; in realtà si ha al numeratore il prodotto di una forza per una lunghezza, quindi un lavoro, ed al denominatore il prodotto di un'area per una lunghezza cioè un volume.

Pertanto, il valore di σ può essere schematicamente considerato come il lavoro necessario a spezzare un cubo di lato unitario (1 mm) ricavato dalla massa del provino ed è, per questo motivo indipendente dalla geometria (forma e dimensioni) dello stesso, ma dipende esclusivamente dalla microstruttura del materiale costituente.

Per materiali fragili, come nel nostro caso, che non presentano deformazioni permanenti fino alla rottura, esso rivela il carico di rottura del campione.

3.2.10 Spettrometria di emissione atomica a plasma ad accoppiamento induttivo (ICP-AES)

Si dice stato di plasma uno stato fisico della materia simile a quello gassoso, formato da atomi per lo più ionizzati. Pur essendo formato da un insieme di ioni positivi ed elettroni ad elevata temperatura, il plasma è nel complesso quasi neutro. Lo stato di plasma si realizza portano un

gas ad elevatissime temperature quindi mediante un'intensa ionizzazione per collisione tra particelle.

Il plasma viene utilizzato come mezzo di eccitazione molto forte per l'impiego ai fini analitici della ICP (Inductively Coupled Plasma).

La scarica ICP è prodotta per azione di una bobina di eccitazione (solenoidale) a radiofrequenze (generalmente 27Mhz), che circonda un tubo di quarzo attraverso cui fuoriesce corrente di argon. Il campo di radiofrequenze genera un campo magnetico variabile che a sua volta induce nel mezzo conduttore (argon ionizzato) delle correnti indotte.

La scarica ICP è molto stabile e raggiunge temperature dell'ordine di 10.000 °C per potenze di corrente impegnate di 2kW.

Considerate le alte temperature d'eccitazione, i campioni da analizzare potrebbero essere liquidi puri o solidi allo stato di polvere; tuttavia si preferisce solubilizzare i campioni in un solvente e nebulizzarli trasformandoli in un aerosol finissimo che viene iniettato al centro della scarica. A questo punto, ad elevate temperature, le particelle si trasformano in atomi allo stato fondamentale (atomizzazione), e questi ultimi subiscono un'eccitazione.

Le righe analitiche emesse dai diversi elementi determinabili con questa tecnica cadono nel campo dell'UV-VIS e quindi i sistemi ottici sono quelli normalmente usati per le tecniche basate sull'assorbimento molecolare UV-VIS.

In questo lavoro di ricerca l'ICP è stato utilizzato per valutare la capacità di adsorbimento di inquinante dalle acque, del materiale poroso ceramico prodotto.

Capitolo Quattro

Design, Sintesi e Caratterizzazione del poroso ceramico

4.1 Formulazione dei porosi ceramici a base di diatomite.

Il materiale poroso ceramico ibrido a base di diatomite (DHCF) è stato prodotto a partire da una schiuma geopolimerica ibrida, HCF [Galzerano et al 2018], sostituendo al metacaolino, la diatomite.

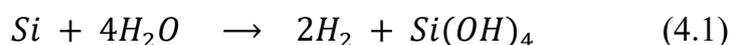
Come riportato da Verdolotti et al. [2014] HCF si basa sulla seguente matrice geopolimerica (% in peso):

- 70% di una soluzione di silicato di sodio
- 21% di fonte di silico/silico-alluminato
- 9% di Na_2SiF_6 .

Alla formulazione di base vengono aggiunti due differenti tipi di agenti schiumogeni che contribuiscono alla formazione delle porosità nel materiale.

Per cui, la struttura espansa della miscela è stata ottenuta attraverso due diversi processi:

- 1) una *schiumatura chimica*, ottenuta da idrogeno gassoso, H_2 , prodotta attraverso la reazione redox della polvere di Si nel mezzo alcalino:



- 2) una *schiumatura meccanica*, normalmente impiegata nella produzione di materiali ceramici porosi, che consiste nel montare meccanicamente il tensioattivo vegetale che, aggiunto alla miscela inorganica sottoforma di schiuma tipo "meringa".

Il metodo di produzione dell'espanso ceramica scelto per questo lavoro di ricerca è il *direct foaming*. In particolare, si accoppieranno diverse tecniche di foaming diretto: sia basate su reazioni chimiche con produzione di gas, in particolare dovute alla reazione di riduzione del silicio metallico, sia meccanicamente, mediante l'aggiunta di un tensioattivo vegetale preventivamente rigonfiato. Ciò allo scopo di regolare la dimensione e la distribuzione della porosità all'interno dell'espanso ceramico.

Di conseguenza, la porosità del DHCF ha tre origini diverse. La prima è dato dall' H_2 gassoso ottenuto durante la reazione redox di Si in un mezzo alcalino (eq.4.1). La seconda deriva dalla struttura del tensioattivo vegetale, precedentemente montato. Infine, c'è la naturale nanoporosità della diatomite.

Grazie ai due differenti tipi di foaming è possibile ottenere un materiale poroso con diversi livelli di porosità, secondo la classificazione standard IUPAC: nella scala millimetrica ci sono pori creati dalle bolle d'aria intrappolate nella matrice indurita, nella scala micrometrica la porosità è dovuta alla generazione di idrogeno durante la reazione di foaming chimico, mentre la presenza della diatomite ci garantirà la presenza di nanoporosità, in quanto esse sono intrinseche della materia prima utilizzata per la formulazione del poroso ceramico.

Le differenti fasi di preparazione del materiale poroso ceramico sono schematizzate in Figura 4.1.

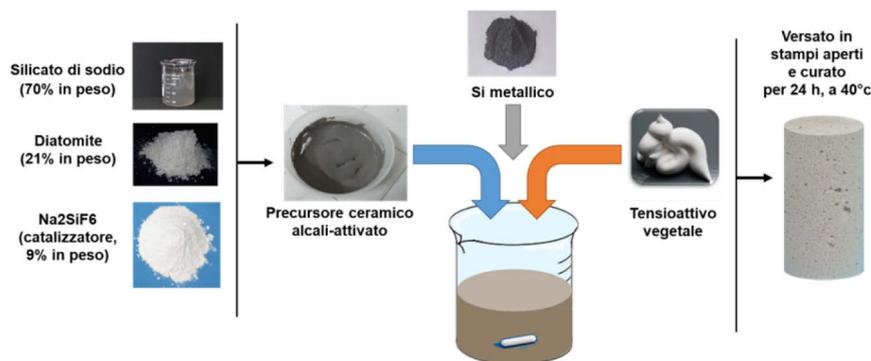
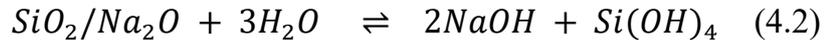


Figura 4.1 Processo produttivo del materiale poroso ceramico a base di diatomite

Per prima cosa vengono unite tra loro le fasi in polvere e vengono amalgamate in modo da avere una buona distribuzione dell'agente chimico espandente all'interno della miscela di polveri, dopodiché alle fasi solide viene aggiunta la soluzione di silicato di sodio. Proprio la soluzione di silicato innesca la reazione di riduzione del silicio e avvia la policondensazione del precursore ceramico, cioè la formazione di un network orientato, e nello stesso tempo il silicato condensa fino a formare un gel di silice che evolve fino al divenire un materiale vetroso. Successivamente, l'agente schiumogeno, preventivamente rigonfiato meccanicamente, viene incorporato nella miscela alcali-attivata per aumentare la porosità del sistema. Alla fine, la miscela viene versata in uno stampo aperto e curata a $40^{\circ}C$ per 24h, ed infine sformata.

Il processo di consolidamento si basa su un meccanismo di policondensazione dei silicati. L'aggiunta di diatomite, infatti, porta alla formazione di un polisilicato sulla sua superficie. In particolare, la policondensazione del silicato di sodio come materiale amorfo ha prodotto ponti tra i grani di diatomite e, garantendo una maggiore coesione, ha comportato una microstruttura più omogenea e, di conseguenza, migliori proprietà meccaniche

La soluzione di silicato di sodio (SS) viene utilizzata per formare un gel di silice $[(SiO_2)_n \cdot 2n(H_2O)]$, che si evolve, poi, in un materiale amorfo $[(SiO_2)_n]$. Questo meccanismo si basa sulle seguenti reazioni [Akari et al. 2005]:



L'aggiunta di uno specifico additivo, Na_2SiF_6 , che funge da catalizzatore per la reazione di policondensazione consente di controllare la formazione di gel della soluzione SS. Infatti, Na_2SiF_6 , in soluzione alcalina, forma $(SiF_6)^{2-}$ ioni, che danno luogo ad un'idrolisi acida come segue [Colombo et al. 2002]:



Il catalizzatore influenza la reazione di equilibrio (eq. 4.2), promuovendo la formazione di acido silicico, $Si(OH)_4$ e, di conseguenza, la gelificazione del sistema. Il contenuto di acido silicico o le reazioni di condensazione consentono la formazione di una rete con alto grado di reticolazione [Akari et al. 2005]:

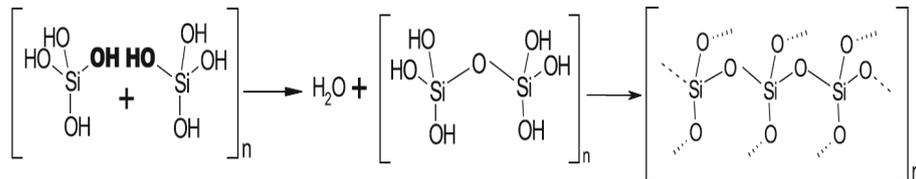


Figura 4.2 Condensazione del silicato di sodio in un gel di silice che si evolve in un materiale vetroso

Per cui si può affermare che la quantità di catalizzatore e la sua tipologia hanno un ruolo chiave sia sul tempo di presa che sulle caratteristiche meccaniche del materiale vetroso finale.

Esistono diversi parametri che possono influenzare il processo di schiumatura e, di conseguenza, le caratteristiche finali degli espansi ceramici prodotti. Per questo motivo, al fine di ottimizzare le proprietà dei prodotti finali ottenuti, è stata studiata l'influenza di alcuni di questi parametri di processo sulla porosità finale del materiale poroso ceramico.

In particolare, l'attenzione è stata focalizzata su tre fattori principali:

- a) Quantità di silicio metallico ottimale
- b) Mezzo meccanico per il foaming del tensioattivo
- c) Quantità di agente di formazione dei pori utilizzato

4.1.1 Ottimizzazione del contenuto di silicio metallico

Il processo di schiumatura chimica, utilizzato in questo lavoro, si basa sulla reazione redox di Si, in soluzione alcalina, che induce porosità per evoluzione di H₂ [*Prud'homme et al. 2010, Colombo et al. 2010*]. Il diagramma di Pourbaix (Figura 4.3) del silicio indica che, in condizioni alcaline, H₂ è sempre favorita [*Zhang 2001*].

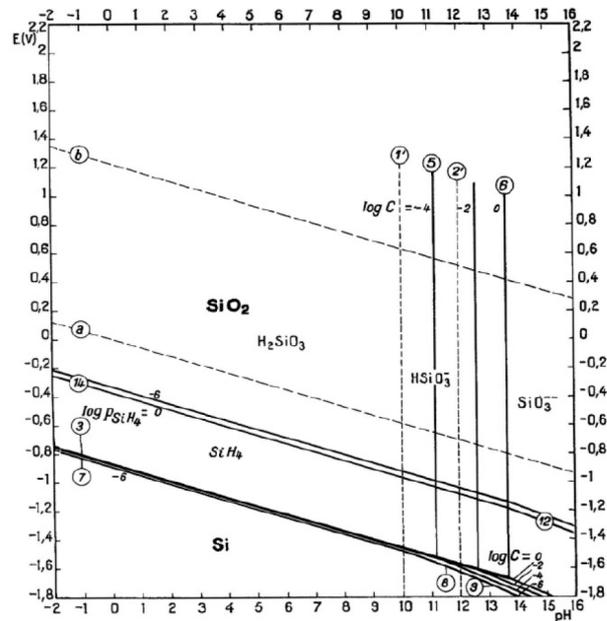


Figura 4.3 Diagramma di equilibrio di Pourbaix per il sistema silicio- acqua a 25°C [Zhang 2001]

Quindi, considerando il forte ambiente alcalino tipico di questi materiali, il silicio metallico è stato selezionato come agente espandente responsabile del processo di schiumatura *in situ*.

In particolare, si è effettuata l'ottimizzazione in termini di quantitativo di silicio metallico da utilizzare nella formulazione per avere delle buone rese di densità e di grado di reazione dell'agente espandente.

Sono state formulati diversi espansi con differenti contenuti di silicio metallico, le cui percentuali in peso scelte vanno dall'1% allo 0,05 %.

I campioni espansi a diverso contenuto di silicio sono stati sottoposti ad analisi XRD, i cui risultati sono mostrati in Figura 4.4.

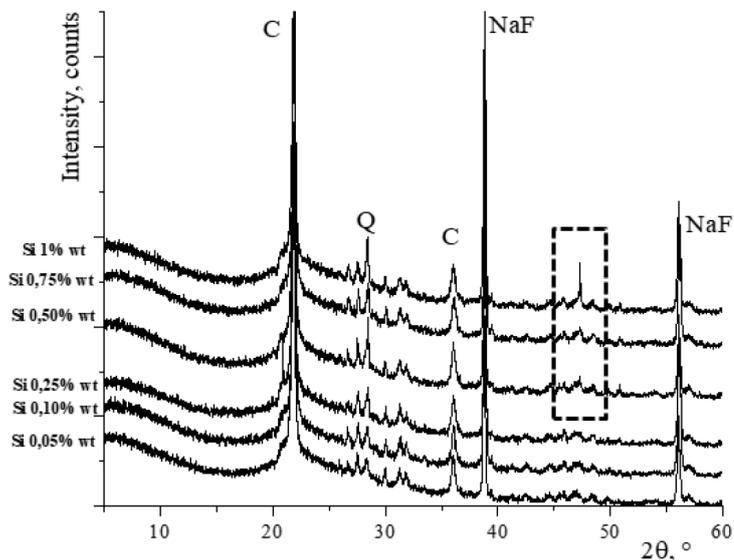


Figura 4.4 Diffrattogramma XRD per le espansi ceramici con diversi contenuti di Si

Dai risultati delle analisi XRD, si nota che tutte le formulazioni mostrano una base amorfa con quantità significative di fasi cristalline. Il diffrattogramma di tutte le formulazioni di DHCF presenta un picco centrato approssimativamente a $27^\circ 2\theta$, relativo al quarzo, Q (scheda JCPDS n. 85-0794). Altri due picchi, a 22° e 36° circa, rivelano che la principale forma cristallina della SiO_2 è la cristobalite, C (scheda JCPDS n. 76-0939). A 38° e 56° , ci sono due picchi relativi al fluoruro di sodio, NaF (scheda JCPDS n. 36-1455) originato dalla reazione tra catalizzatore e sodio.

Per formulazioni con alto contenuto di Si (1, 0,75, 0,5% in peso), è evidente la presenza di un picco a 47° , che risulta essere correlato al silicio non reagito (scheda JCPDS n. 75-0589). Le altre tre formulazioni non presentano questo picco il che indica la completa reazione del silicio. La differenza tra le tre formulazioni a basso contenuto di silicio è data dalla densità leggermente diversa, ottenuta per i diversi campioni, come mostrato nella Tabella.

Tabella 2.1 Densità degli espansi ceramici con differenti contenuti di silicio metallico

<i>Sample</i>	<i>Density, ρ [g/cm³]</i>
DHCF +0.05% Si	0.402±0.031
DHCF +0.1% Si	0.481±0.020
DHCF +0.25% Si	0.494±0.032
DHCF +0.5% Si	0.452±0.037
DHCF +0.75% Si	0.460±0.042
DHCF +1% Si	0.438±0.045

Pertanto, è stata selezionata per la successiva fase sperimentale la percentuale di silicio pari allo 0.05% in peso [Galzerano *et al.* 2018].

4.1.2 Ottimizzazione della capacità di foaming del tensioattivo

All'espandente chimico per la schiumatura *in situ*, il Silicio metallico, viene accoppiato un foaming meccanico per mezzo dell'aggiunta di un tensioattivo vegetale che viene montato prima di essere addizionato alla miscela inorganica.

Questo tipo di approccio consente la stabilizzazione delle bolle d'aria già presenti nella sospensione liquida, prodotta durante la schiumatura *in situ*, attraverso l'aggiunta di un agente schiumogeno e, allo stesso tempo, incrementa la quantità di bolle d'aria incorporate nella matrice attraverso la fase di schiumatura [Nakamura *et al.* 2000].

Durante la formazione di schiuma, le proteine formano un monostrato o un film all'interfaccia aria/ acqua attraverso legami idrofobici, legami idrogeno, ecc., che presumibilmente determinano la stabilità dei porosi ceramici. In effetti, le molecole proteiche agiscono come gruppi idrofili e idrofobici, in particolare: i gruppi idrofili sono disposti verso la fase acquosa e i gruppi idrofobici verso la fase aerea.

Il processo di schiumatura consiste nell'insufflare aria nella soluzione, in questo caso, nel tensioattivo vegetale, per formare bolle; le regioni idrofobe facilitano l'adsorbimento all'interfaccia, che viene poi seguito da un parziale dispiegamento (denaturazione superficiale). Questo cambiamento nella configurazione molecolare provoca la perdita di solubilità o la precipitazione di alcune proteine, che si raccolgono all'interfaccia liquido-aria. La conseguente riduzione della tensione

superficiale facilita la formazione di nuove interfacce e più bolle. Queste molecole parzialmente spiegate si associano quindi per formare un film stabilizzante attorno alle bolle, che è essenziale per la stabilità della schiuma. L'eccessiva agitazione meccanica della soluzione proteica produce una maggiore concentrazione di bolle più piccole con conseguenti schiume più instabili [Johnson et al. 1981].

La schiuma collassa con tre meccanismi principali. La prima è la sproporzione delle bolle in funzione del tempo, le bolle si riducono di dimensioni nel tempo a causa della diffusione dell'aria dall'interno, che è una regione di pressione più elevata. La seconda è la rottura delle lamelle: le bolle si uniscono rapidamente a causa delle forze di spinta e trazione che causano la formazione di buchi tra due bolle. E il terzo è il drenaggio: l'acqua attorno alle bolle scarica naturalmente lo strato liquido rimuovendo le proteine dal film attorno alla bolla, che alla fine diventa troppo sottile per sostenere la bolla [Damodaran et al. 1988].

Le proprietà delle schiume variano con i metodi e le attrezzature utilizzate per la preparazione.

Sulla base di queste considerazioni, le proprietà di schiumatura sono valutate da tre parametri: grado di schiumatura, stabilità della schiuma e drenaggio del liquido, per due differenti tipi di miscelatori, Ultra Turrax e Moulinex.

In particolare, i campioni sono stati montati in un becher di vetro da 600 ml per 1 minuto. Il volume della schiuma generata è stato registrato e utilizzato per calcolare la capacità di espansione. I campioni schiumati sono stati conservati per 30 minuti per valutare la stabilità della schiuma e quindi il drenaggio del liquido. La capacità di schiumatura è stata studiata montando la soluzione acquosa contenente il tensioattivo vegetale ed è stato calcolando il grado di schiumatura (Relative Overrun) [Hammershøj et al. 2001]:

$$\text{Relative Overrun} = \frac{V_0}{V_i} \quad (4.1)$$

dove V_i è il volume del liquido iniziale, V_0 è il volume della schiuma a $t=0$ min.

La stabilità della schiuma (FS) è stata studiata confrontando il volume di schiuma dopo 30 minuti con il volume iniziale di schiuma a 0 min [Nakamura et al. 2000]:

$$FS = \frac{V_{30}}{V_0} \quad (4.2)$$

dove V_{30} è il volume di schiuma a 30 min, V_0 è il volume di schiuma a 0 min.

Il drenaggio del liquido (Liquid Drainage) è stato calcolato dal liquido drenato dalla schiuma in un periodo di tempo di 30 minuti [Nakamura et al. 2000]:

$$\text{Liquid Drainage} = 1 - \frac{(V_i - V_{L30})}{(V_i - V_{L0})} \quad (4.3)$$

dove V_i è il volume iniziale del liquido, V_{L30} , volume del liquido a 30 min, V_{L0} è il volume del liquido a 0 min.

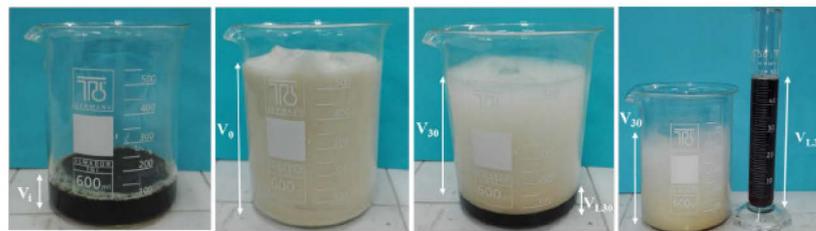


Figura 4.5 Procedura operativa per la valutazione della stabilità di una schiuma

I valori di stabilità della schiuma ottenuti per l'agente schiumogeno utilizzato nella produzione delle schiume di ceramica, per i due differenti miscelatori meccanici sono mostrati in Tabella 4.2 [Galzerano et al. 2018].

Tabella 4.2 Stabilità della schiuma

	<i>Ultra-Turrax</i>	<i>Moulinexr</i>
<i>Relative overrun</i>	3	6.2
<i>Foam stability</i>	0.53	0.81
<i>Liquid drainage</i>	1.05	1.037

Sulla base dei risultati ottenuti dalla valutazione delle proprietà dell'agente schiumogeno, è evidente che il Moulinex ha una resa superiore rispetto a quella all' Ultra-Turrax. Il valore di Relative Overrun del Moulinex è addirittura doppio rispetto a quello di Ultra-Turrax, e questo significa che, usando il Moulinex, possiamo usare la

metà del quantitativo di tensioattivo schiumato per ottenere lo stesso tipo di espanso, con la stessa porosità e densità. Infatti, mentre nel caso del tensioattivo schiumato con Ultra-Turrax si aggiungeva alla formulazione il 12% in peso di schiuma, nel caso del tensioattivo schiumato con Moulinex l'aggiunta alla miscela inorganica di schiuma organica è del 6% in peso.

Il materiale ceramico poroso ottenuto con entrambe le tipologie di schiuma presenta una densità geometrica pari $400 \text{ Kg} / \text{m}^3$ circa. In base a questo risultato si è scelto di usare il Mixer Moulinex come agitatore meccanico per la schiumatura del tensioattivo organico.

4.2 Caratterizzazione dei materiali ceramici porosi

Prima di essere utilizzata nelle applicazioni finali l'espanso a base di diatomite è stata caratterizzata come descritto in seguito.

4.2.1 Caratterizzazione chimico-fisica e morfologica

La morfologia cellulare del materiale poroso ceramico ibrido è stata esaminata tramite analisi al SEM, in più le micrografie sono state elaborate con un software per l'analisi di immagine (Image J®) al fine di valutare la struttura dei pori dei sistemi schiumati. I campioni sono stati tagliati in sezione trasversale, metallizzati con oro e analizzati con una tensione di accelerazione di 20 kV. Per l'analisi delle immagini, le micrografie SEM sono state convertite in immagini digitali a 8 bit prima di essere analizzate dal software Image J®, per valutare le distribuzioni della dimensione dei pori e la dimensione media dei pori (*ASTM D3576*).

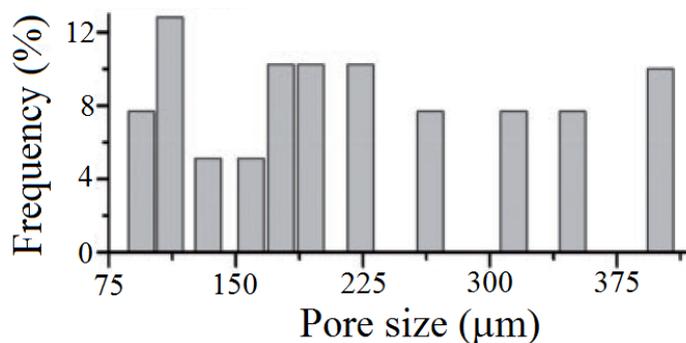


Figura 4.6 Distribuzione della dimensione dei pori nel DHCF

L'espanso DHCF mostra un'ampia dispersione nella distribuzione della dimensione dei pori, compresa tra 80 e 400 μm , come riportato nella Figura 4.6. Inoltre, il campione DHCF ha mostrato una microstruttura omogenea, caratterizzata da una notevole compattezza della matrice ceramica, insieme a una porosità molto ben distribuita all'interno della matrice (Figura 4.7).

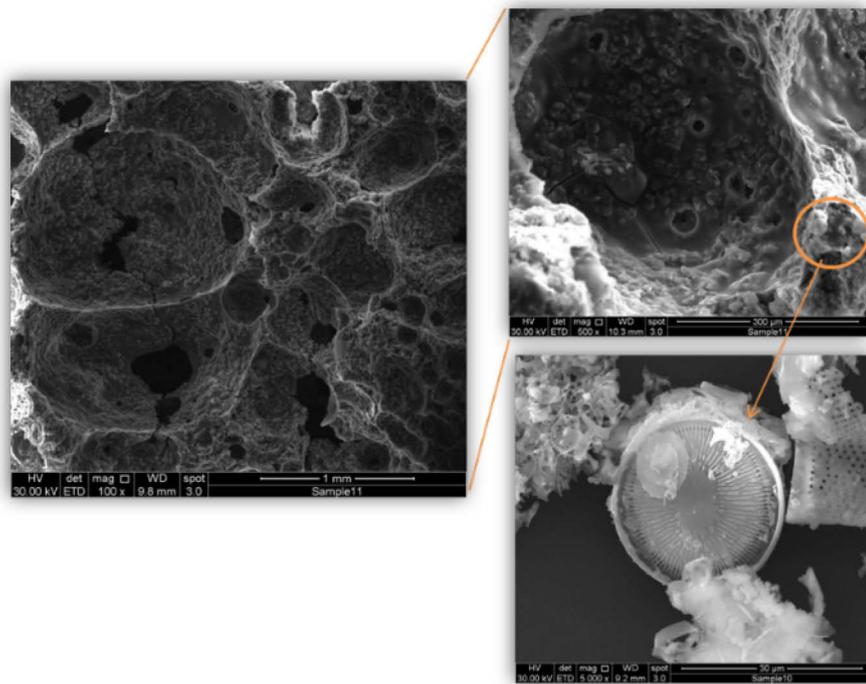


Figura 4.7 Caratterizzazione morfologica del DHCF a differenti ingrandimenti

Inoltre, è importante notare che il processo di schiumatura porta ad un significativo incremento nel valore di superficie specifica del DHCF, rispetto alla diatomite. Il valore iniziale della superficie BET della diatomite è piuttosto basso, quindi, in questo caso, l'aumento della superficie specifica è molto alto, da 1.072 m^2/g a 23.202 m^2/g (Figura 4.8).

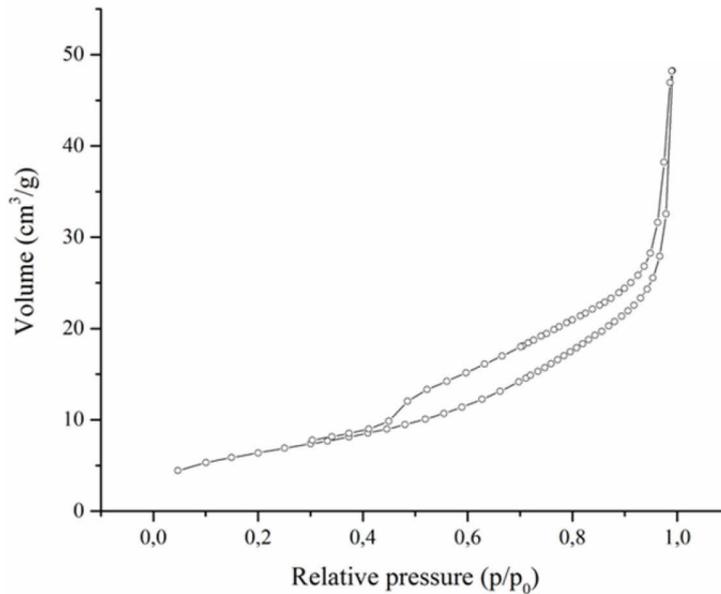


Figura 4.8 Isotherma di assorbimento di gas N2 per DHCF

I risultati FTIR per DHCF (Figura 4.9) mostrano, nella regione $1300 \div 700 \text{ cm}^{-1}$, diverse bande di assorbimento correlate allo stiramento asimmetrico e simmetrico dei legami Si-O-Si. Nella regione intorno a 1100 cm^{-1} , è possibile osservare le bande relative al contributo dell'insieme di unità Q^4 , Q^3 e Q^2 (v_{as} Si-O-Si), ottenute dalle reazioni di condensazione della soluzione di silicato (SS) sulla superficie della diatomite. Infatti, la silice amorfa presente nella diatomite, reagendo con la soluzione di SS, si dissolve e precipita, producendo il sistema di polisilicato Si-O-Si-O ancorato sulla superficie dei grani di diatomite [Galzerano *et al.* 2018].

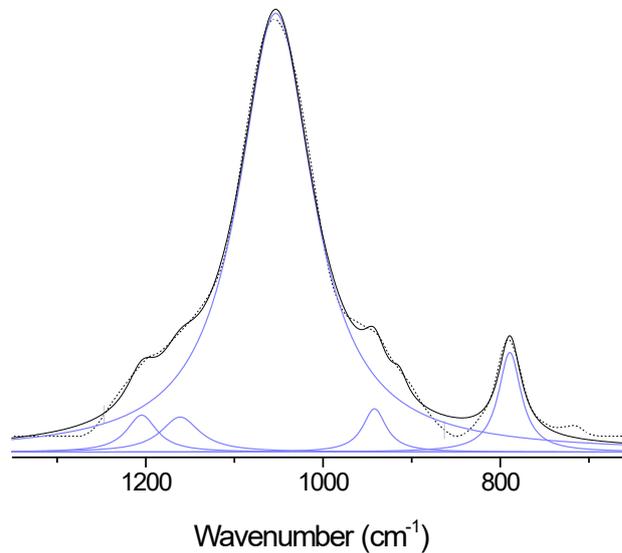


Figura 4.9 Spettro FTIR per DHCF

Lo spettro XRD della DHCF (Figura 4.10) presenta due picchi, approssimativamente a 22° e 36° , che rivelano che la fase cristallina principale è cristobalite, e un picco centrato approssimativamente a 27° , correlato al quarzo. A 38° e 56° ci sono due picchi legati alla presenza di fluoruro di sodio, che è il prodotto della reazione tra silicato-fluoro.

Questo risultato conferma che il meccanismo di consolidamento nel materiale espanso ibrido a base di diatomite è una policondensazione di silicati, dovuta alla dissoluzione della fase di silice amorfa (presente nella diatomite) e alla sua precipitazione sulla superficie del grano di diatomite [Sepulveda 1997].

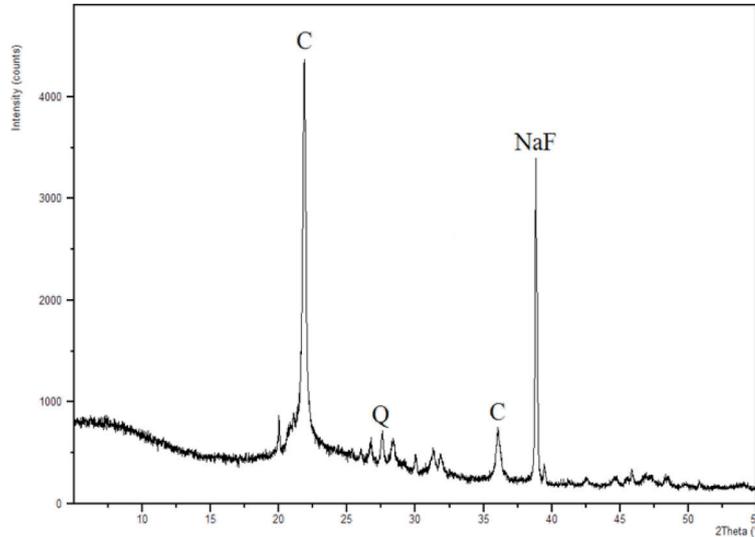


Figura 4.10 Diffratogramma XRD dell'espanso DHCF

Inoltre, sono state valutate, come descritto nel paragrafo 3.2.7, la densità, la porosità totale e la percentuale di acqua adsorbita dall'espanso ceramico DHCF. I risultati sono riportati in Tabella 4.3.

Tabella 4.3 Densità e porosità dell'espanso ceramico DHCF

<i>DHCF</i>	ρ [kg/m ³]	Porosità %	<i>Aw</i> %
	380±15	82.05±3.6	134±1.5

4.2.2 Caratterizzazione Termica

La matrice espansa a base di diatomite è stata ulteriormente caratterizzata dal punto di vista termico, in particolare è stata testata la resistenza alle alte temperature e la combustibilità della matrice.

In più è stato valutato il carattere isolante della stessa tramite una misura di conducibilità termica.

Dalla TGA sulla matrice è possibile osservare una perdita di peso iniziale dovuto alla evaporazione dell'umidità presente inizialmente nella matrice. Tra i 500 e 600 °C abbiamo esigua perdita di peso dovuta alla decomposizione dell'esafluoro (catalizzatore) residuo in specie gassose, dopodiché abbiamo una perdita di peso ulteriore dovuta alla vaporizzazione dell'NaF fuso.

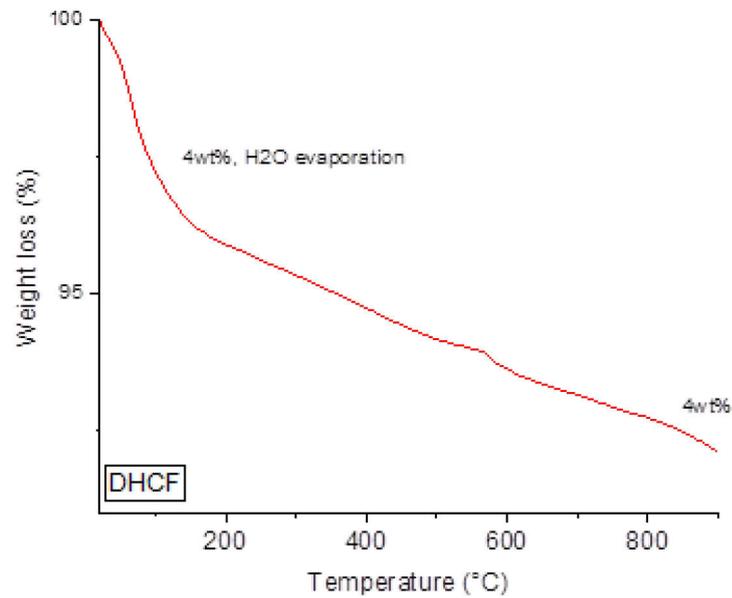


Figura 4.11 TGA per la matrice espansa DHCF

L'espanso è stato poi sottoposto a prova di non combustibilità da cui si deduce grazie a degli indicatori specifici se un materiale è combustibile o meno (paragrafo 3.2.8).

I provini cilindrici ($d = 45$ mm e $h = 50$ mm) sono stati posti in un forno a 750 ° C per 30 min. I parametri misurati durante i test sono riportati in Figura 4.12.

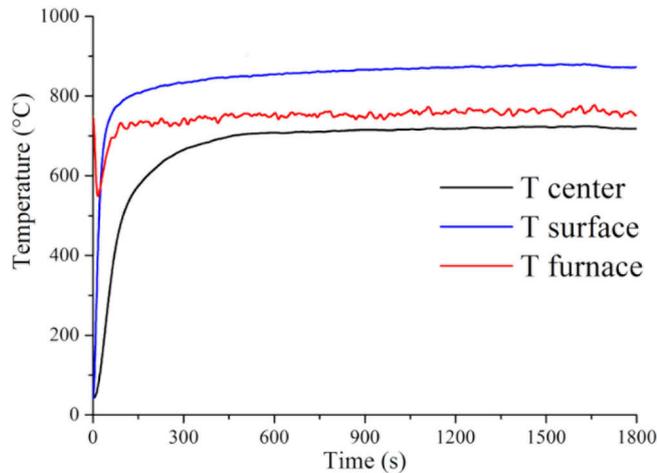


Figura 4.12 Test di combustibilità per DHCF

Nella Tabella 4.4 sono riportati i risultati del test di non combustibilità in termini di aumento della temperatura della superficie e del centro del campione, aumento della temperatura nel forno, perdita di massa durante il test e sviluppo della fiamma. Il poroso ceramico mostra un ottimo comportamento al fuoco; infatti la massa persa durante le prove è <10%, le fiamme non si sviluppano, l'aumento di temperatura della superficie e del centro del campione e nel forno è inferiore a 10 ° C.

Tabella 4.4 Parametri derivanti dal test di combustibilità

<i>Parameters</i>	<i>DHCF</i>
$\Delta T(\text{surface})$ (°C)	4,0 ± 0,2
$\Delta T(\text{center})$ (°C)	3,5 ± 0,3
$\Delta T(\text{furnace})$ (°C)	5,2 ± 0,4
Δwt (%)	8 ± 1
<i>Sustained flame</i> (s)	0

I valori di perdita di peso sono confermati dalle prove effettuate in muffola per valutare la resistenza dell'espanso a cicli ad alta temperatura. Infatti, alla fine del ciclo termico il DHCF presenta una perdita di peso pari all'8%, coerente al risultato ottenuto dalla prova di non combustibilità, e una variazione di volume pari al 3%, dovuta alla deidratazione che comporta un leggero ritiro.

Ultima prova nell'ambito della caratterizzazione termica del materiale poroso è stato lo studio della conducibilità termica dello stesso, effettuato secondo la norma come spiegato nel paragrafo 3.2.5.

Dall'analisi il DHCF risulta avere un valore di λ pari a 0.052 [W/mK], questo è in linea con il valore basso di conducibilità della diatomite (~ 0.05-0.06 W/m·K), e in più è evidente che l'espanso ha mostrato una porosità nanometrica, che influenza la conduttività termica attraverso i pori, che possono essere assimilati a pori chiusi, che intrappolano i gas, e conferiscono al materiale caratteristiche di isolante termico [Galzerano et al. 2018].

4.2.3 Caratterizzazione meccanica

Le proprietà meccaniche sono molto importanti nei materiali che vogliono essere utilizzati per fini strutturali e da costruzione. In particolare, nello studio dei materiali, la meccanica della frattura è uno strumento importante per migliorare le prestazioni meccaniche di materiali e componenti. Considerando che i materiali prodotti in questo lavoro scientifico sono espansi ceramici e che la porosità può essere considerata una delle loro caratteristiche principali, è davvero importante investigare il loro comportamento meccanico e scoprire i valori delle loro resistenze meccaniche.

Le prove a flessione sono state condotte come descritto nel paragrafo 3.2.9, su tre provini di materiale poroso ceramico per verificare la riproducibilità dei risultati.

Nella Figura 4.13 sono state riportate le curve sforzo-deformazione, ottenute per tutti e tre i provini dopo l'esecuzione del test di flessione. È possibile dedurre dalle curve riportate che i valori di resistenza alla flessione ottenuti per tutti gli espansi ceramici sono molto bassi, in particolare hanno un valore medio di 0.8 MPa. Sebbene molto bassi i valori di resistenza a flessione sono perfettamente in linea con i valori riportati per i cementi cellulari autoclavati, già in commercio, infatti per quest'ultimi i valori sono compresi in un range di 0.4-2.2 MPa [GASBETON].

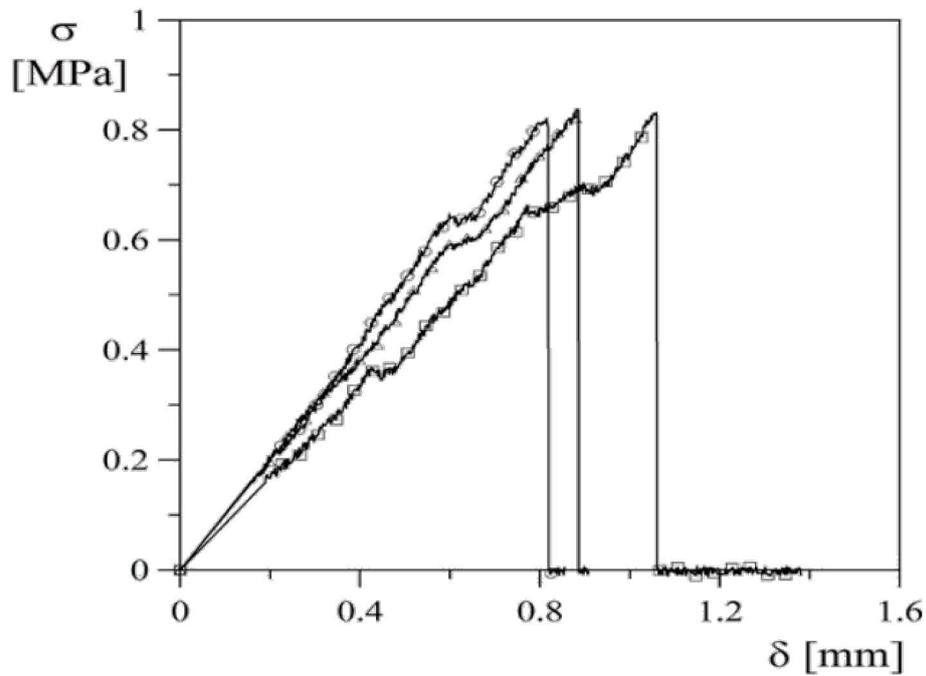


Figura 4.13 Prova a flessione a 3 punti su tre provini di DHCF

In ogni caso, è importante sottolineare che i porosi ceramici hanno mostrato un comportamento meccanico fragile, senza alcuna presenza di deformazione plastica, tipica resistenza alla flessione dei materiali ceramici ed è possibile valutare che non vi è sostanzialmente alcuna differenza per tutti i campioni testati.

Capitolo Cinque

Applicazione in ambito edile

5.1 Applicazioni in bioedilizia

L'impatto del settore delle costruzioni sull'ambiente è tra i più elevati delle attività umane e proprio per questo nel tempo hanno trovato ampio sviluppo modalità di progettazione sostenibili ed ecologiche. Infatti, il settore edilizio, pur costituendo un elemento fondamentale dell'economia, è responsabile di un notevole impatto ambientale dovuto all'elevato consumo di energia, di risorse naturali e allo sfruttamento del territorio. Risulta, quindi, evidente la necessità di progettazione e realizzazione edile, che limiti contemporaneamente i consumi energetici e l'impatto sull'ambiente e sulla salute umana. Per perseguire questi obiettivi l'edilizia moderna e la ricerca vengono indirizzate verso lo sviluppo di soluzioni innovative e sostenibili che soddisfino in maniera adeguata le richieste del settore di edilizia eco-sostenibile che risulta essere in rapida crescita.

L'ottenimento di buone prestazioni di isolamento termico in un edificio, sono legate all'utilizzo di materiali di uso comune (malte) o innovativi con specifiche proprietà termo-isolanti in modo da migliorare la trasmittanza termica delle pareti e ridurre la dispersione di energia e quindi l'impatto ambientale. Alla capacità di isolamento termico è da accoppiare una buona resistenza meccanica dei materiali, caratteristica ottenibile grazie all'uso di fibre di rinforzo sintetiche o naturali, anche se negli ultimi anni sono sempre più utilizzate quelle naturali. Infatti i compositi a base di fibre naturali possono offrire diversi vantaggi rispetto a quelli tradizionali con fibre sintetiche, come: basso costo, facilità di reperibilità delle materie prime, leggerezza, buone proprietà meccaniche, buon isolamento termico e acustico.

Un ulteriore vantaggio dovuto all'utilizzo di materie prime-seconde all'interno di fasi produttive di materiali da costruzione è il contributo ad aumentare il ciclo virtuoso di smaltimento e riutilizzo dei rifiuti per una maggiore salvaguardia ambientale e sviluppo sostenibile.

In questa seconda fase dell'attività di ricerca svolta sono stati valutati i campi di applicazione dei MPM formulati e ottimizzati durante la prima fase dello studio (come descritto nel capitolo precedente).

È stata valutata la possibilità di utilizzare i MPM per la produzione di pannelli isolanti per l'efficientamento energetico di edifici; progettando, producendo e caratterizzando materiali espansi fibro-rinforzati con fibre naturali e da scarti industriali per l'edilizia a basso impatto ambientale e con buone prestazioni energetiche.

5.2 Formulazione e caratterizzazione di fibrorinforzati in scala di laboratorio

A partire dalla formulazione ottimale descritta in precedenza (paragrafo 4.1) sono state preparati diversi formulati fibrorinforzati al fine di ottenere campioni con migliorate prestazioni meccaniche a flessione. Sono state utilizzate diverse tipologie di tipi di fibre in miscela, con il sistema poroso espanso descritto in precedenza. In particolare, alla matrice di partenza sono state addizionate fibre naturali (canapa, cellulosa), fibre di scarto sintetiche ed inoltre sono state usate anche fibre polimeriche (polipropilene) come confronto, in quanto, questo tipo di fibre sono già usate in ambito industriale nel rinforza dei calcestruzzi.

In particolare, alla matrice di partenza sono state addizionate (Figura 5.1):



Figura 5.1 Fibre utilizzate per produzione di fibro-rinforzati

Il primo passo è stato la scelta del quantitativo di fibre da utilizzare all'interno della matrice, in modo da implementare le resistenze meccaniche e non apportare, invece, difetti strutturali che ne peggiorerebbero le caratteristiche.

Si è scelto di valutare la percentuale di fibre da utilizzare, partendo dalla percentuale utilizzate industrialmente delle fibre a base di polipropilene. Secondo la normativa, la percentuale di fibre minima usata in ambito industriale per la produzione di cementi fibrorinforzati è dello 0.30% (norma *UNI 11039*), quantità tale da garantire una presenza continua del rinforzo all'interno della matrice.

Partendo da questo valore si sono formulati fibrorinforzati espansi contenenti lo 0.5% e 1% in peso di fibre naturali (canapa) e di fibre derivanti da scarto industriale (sfioccati sintetici e naturali SFSUR, SFJ, SFTR paragrafo 3.1.8).

I fibrorinforzati sono stati poi sottoposti a caratterizzazione meccanica a flessione, secondo il metodo di prova descritto nel paragrafo 3.2.9.

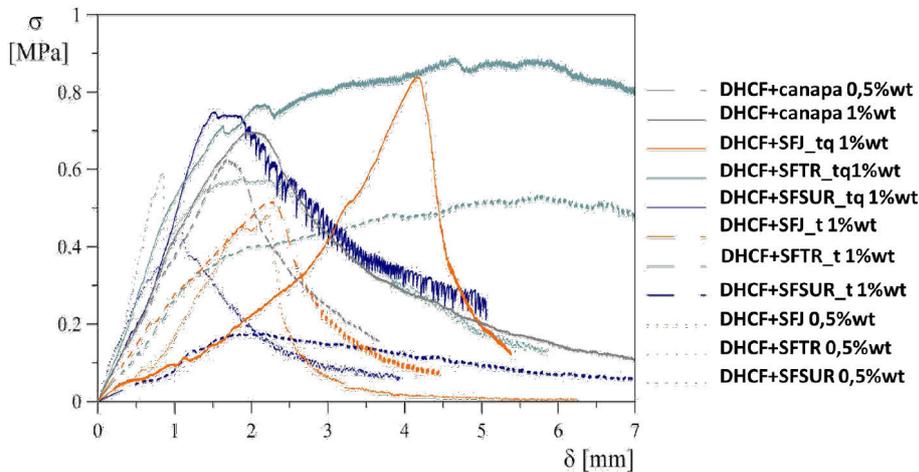


Figura 5.2 Prove a flessione per provini fibrorinforzati

Come si può notare dalla Figura 5.2, risultato delle prove a flessione, i fibrorinforzati mostrano un aumento di duttilità del rispetto alla MPM tal quale, che mostrava una tipica rottura fragile, con la rottura improvvisa e catastrofica del provino. L'effetto benefico principale offerto dalle fibre è proprio quello di migliorare la duttilità della matrice nella fase subito successiva all'innescò del fenomeno fessurativo, in quanto l'allungamento a rottura di tutte le fibre circa 2-3 ordini di grandezza superiori alla deformazione a rottura della matrice. Infatti, le fibre limitano i movimenti della matrice che trasmette loro una parte dello sforzo a cui è soggetta, facendo sì che le fibre «sostengano» il carico imposto sul provino.

In base a queste considerazioni e ai risultati ottenuti dalle prove meccaniche, per procedere alla produzione di fibrorinforzati a pre industriale, sono state scelte: tra le fibre sintetiche provenienti da scarto industriale, le SFTR perché hanno conferito alla matrice una migliore resistenza meccanica; mentre le fibre di canapa verranno studiate come rappresentanti delle fibre di origine naturale. Alle fibre di scarto e naturali verranno affiancate le fibre di polipropilene come esempio di fibre già usate industrialmente a cui rapportati i risultati ottenuti con l'utilizzo delle fibre specifiche di questo lavoro.

Inoltre, si è scelto di procedere, per effettuare lo scale-up della produzione, con un quantitativo di fibre pari all' 1%wt per tutti e tre i tipi di fibre selezionati.

5.3 Scale-up

Lo scale-up di una reazione chimica per riprodurre i dati di laboratorio nell'impianto industriale e per gestire con sicurezza l'aumento di scala di un processo è problematico.

Lo scale-up è la procedura con la quale una scoperta di laboratorio può diventare una innovazione. Le principali difficoltà in questo passaggio sono dovute alla diversità della velocità e dei tempi di mescolamento, dalle apparecchiature utilizzate per la schiumatura del tensioattivo e per il mescolamento meccanico della miscela dei reagenti.

Il tempo di mescolamento dipende da molti fattori: dalla forma dell'agitatore, da quella del recipiente e delle sue caratteristiche interne, dalla velocità di rotazione e dalla viscosità della miscela.

La velocità di una reazione può dipendere dalla dall'area interfacciale, la quale deriva dal tipo di agitazione, se usiamo il mezzo meccanico si ha una maggiore area d'interfaccia che velocizza la reazione. Occorre alle volte cambiare la formulazione di partenza durante lo scale-up per mantenere le caratteristiche ottenute in laboratorio.

Durante il processo di scale up si sono effettuate delle variazioni sia per quanto riguarda le materie prime, la formulazione, sia per ciò che concerne la miscelazione, utilizzando per tutte le fasi della formulazione una miscelazione di tipo meccanica.

La formulazione è stata ulteriormente ottimizzata per poter ottenere, in ambito industriale, le stesse caratteristiche di leggerezza e isolamento dei campioni sviluppati in laboratorio.

Per prima cosa, per poter produrre a livello industriale il materiale poroso ceramico (DHCF) a base di diatomea, è stato necessario sostituire i reagenti di laboratorio, quindi con grado di purezza e costo elevato, con materie prime di utilizzo industriale per abbassare i costi di produzione e rendere più appetibile il pannello su un ipotetico/futuro mercato. Inoltre, si è passati all'utilizzo di agente schiumogeno diluito dal 30%, per la scala di laboratorio, al 2,5% dovuto all'utilizzo di uno schiumatore che aumenta notevolmente la resa di incorporazione delle bolle nel tensioattivo e che quindi riesce ad ottenere una schiuma più compatta e autosostenuta anche con percentuali di tensioattivo diluito in acqua molto più basse di quelle usate in scala di laboratorio.

Il foaming del tensioattivo è molto importante nella resa della densità finale dell'espanso ceramico, in quanto il processo di schiumatura

aumenta notevolmente l'area superficiale rispetto alla sola diatomite, creando anche porosità a diversi livelli che aiuta a migliorare le capacità isolanti della matrice.

Durante le prove di scale up ci si è resi conto che la quantità di schiuma da aggiungere alla miscela di base andava aumentata fino a un 10%wt rispetto al 6%wt della scala di laboratorio per poter ottenere la densità pari a quella del provino di laboratorio, su scala superiore. Questo è dovuto alla agitazione meccanica che con gli organi di miscelazione comportava la rottura delle bolle d'aria nel sistema che, di conseguenza, portava alla solidificazione di un prodotto più compatto e con più alta densità.

Inoltre, l'agitazione meccanica, rende più rapida la reazione di policondensazione, il che permette, dopo colaggio della miscela negli stampi, di procedere anche ad una asciugatura a temperatura ambiente.

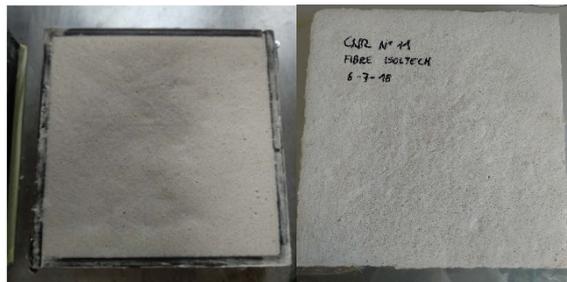


Figura 5.3 Pannello fibro rinforzato 30x30x5 cm³

Per quanto riguarda i fibrorinforzati, si è stabilito che il momento ideale per l'introduzione delle fibre nella miscela è in concomitanza all'introduzione dei solidi nel mescolatore, in modo che le polveri, inserendosi tra le fibre, ne permettano una buona distribuzione nella matrice.

Come norma per decidere i tempi di miscelazione, specialmente nel caso di impasti poco fluidi, si effettua un controllo visivo della miscela prima del casting. Oppure scaricare una piccola quantità di prodotto e verificare l'effettiva omogeneità della miscela fibre+miscela. Qualora si riscontrino difetti, procedere ad una ulteriore miscelazione per il tempo necessario.

5.4 Caratterizzazioni pannelli

I pannelli fibro rinforzati 30x30x5 cm³ sono stati caratterizzati: chimicamente, morfologicamente, meccanicamente e a temperatura.

5.4.1 Caratterizzazione chimico morfologica

I campioni realizzati sono stati sottoposti a caratterizzazione chimico-fisica mediante analisi FTIR-ATR. Le analisi sono state effettuate a temperatura ambiente mediante uno spettrometro Perkin Elmer FT-IR Frontier, da 4000 a 650 cm^{-1} con una risoluzione di lunghezza d'onda di 4 cm^{-1} per 64 scans.

In Figura 5.4 si può osservare lo spettro ATR del composito contenente fibre di canapa. È possibile osservare, nello spettro, lo stretching asimmetrico del legame Si-O-Si intorno ai 1065 cm^{-1} che risulta essere indicativo della avvenuta reazione di policondensazione della diatomite. Lo spettro mostra un altro picco intorno ai 790 cm^{-1} che corrisponde alla vibrazione di stretching simmetrico del legame di condensazione Si-O-Si.

Nello spettro rappresentativo del sistema fibrorinforzato sono presenti altri due picchi, oltre a quelli relativi alla policondensazione, collegati alla presenza delle fibre cellulosiche all'interno della matrice: il primo a 3385 cm^{-1} , dovuto allo stretching dell'O-H della cellulosa-canapa e il secondo a 1631 cm^{-1} associato alla vibrazione di stretching del legame C=O della lignina.

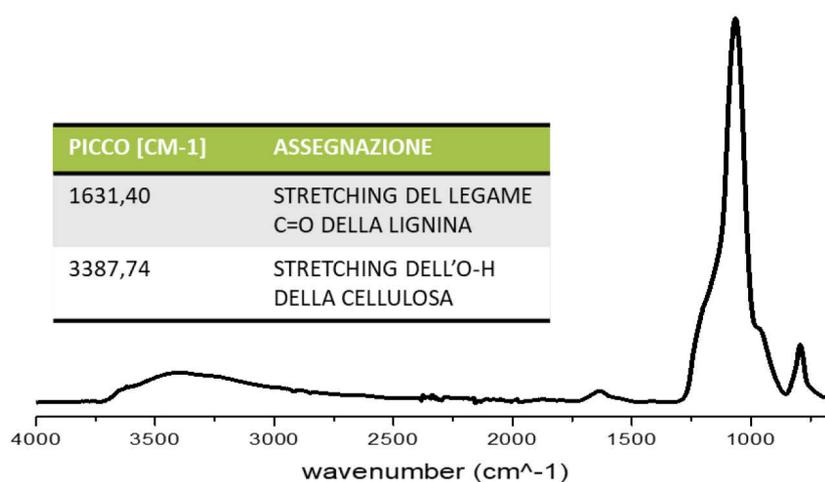


Figura 5.4 Atr del pannello fibrorinforzato con fibre di canapa

Anche nel caso dei compositi contenenti fibra sintetica (SFTR) sono state effettuate analisi FTIR-ATR (Figura 5.5). Sono presenti anche in questo caso i due picchi caratteristici delle reazioni di consolidamento

del ceramico, in più nel composito sono presenti anche altri quattro picchi dovuti alla presenza della fibra polimerica all'interno della matrice. In particolare, il picco a 3413 cm^{-1} è tipico del legame a idrogeno delle molecole OH, come sovrapposizione delle vibrazioni simmetriche e asimmetriche di stretching; i picchi nel range $2850\text{-}2925\text{ cm}^{-1}$ sono dovuti allo stretching simmetrico e asimmetrico del legame C-H; infine il picco a 1712 cm^{-1} è imputabile alla vibrazione di C=O del polietersulfone (PES).

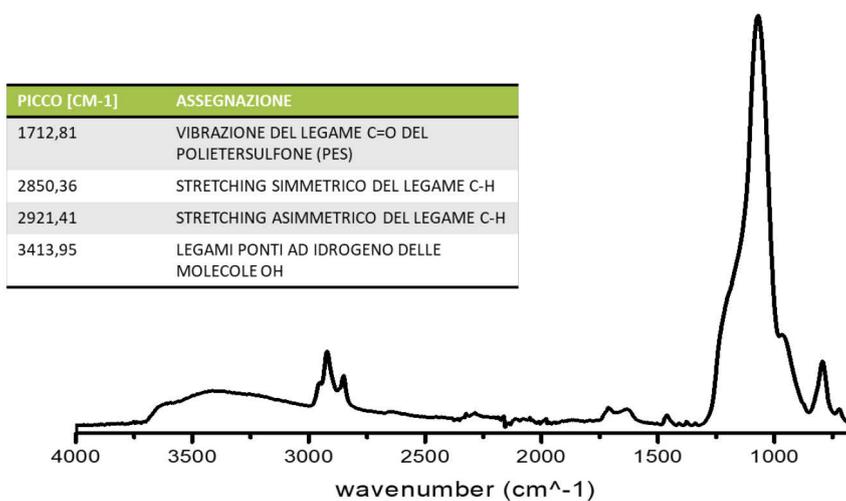


Figura 5.5 Atr del pannello fibro-rinforzato con fibre sintetiche SFTR

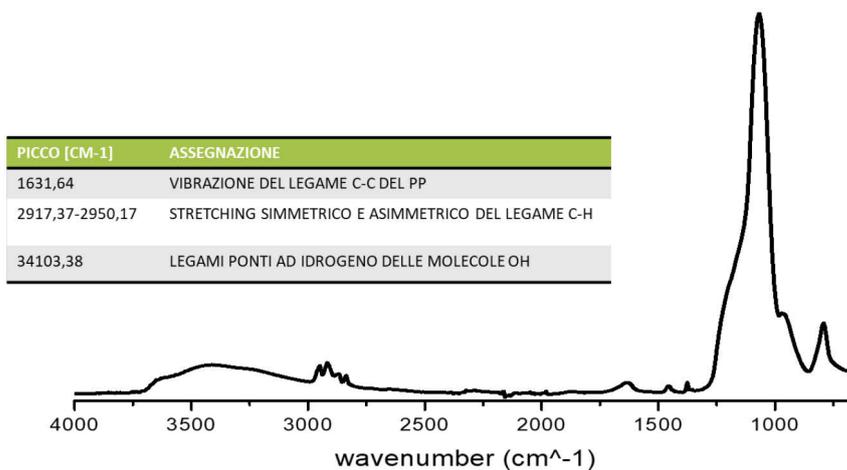


Figura 5.6 Atr del pannello fibrorinforzato con fibre di polipropilene

Anche per il fibrorinforzato contenente fibre di polipropilene è possibile osservare la comparsa di picchi relativi alla presenza della fibra nella matrice, in particolare a 1632 cm^{-1} si può osservare il picco caratteristico della vibrazione di legame collegata al polipropilene (Figura 5.6).

Per valutare il grado e la qualità dell'adesione tra la matrice e le fibre sono state effettuate delle osservazioni SEM. Ognuno dei differenti campioni è stato sezionato, metallizzato per renderlo conduttivo e analizzato a un voltaggio accelerato di 20kV.

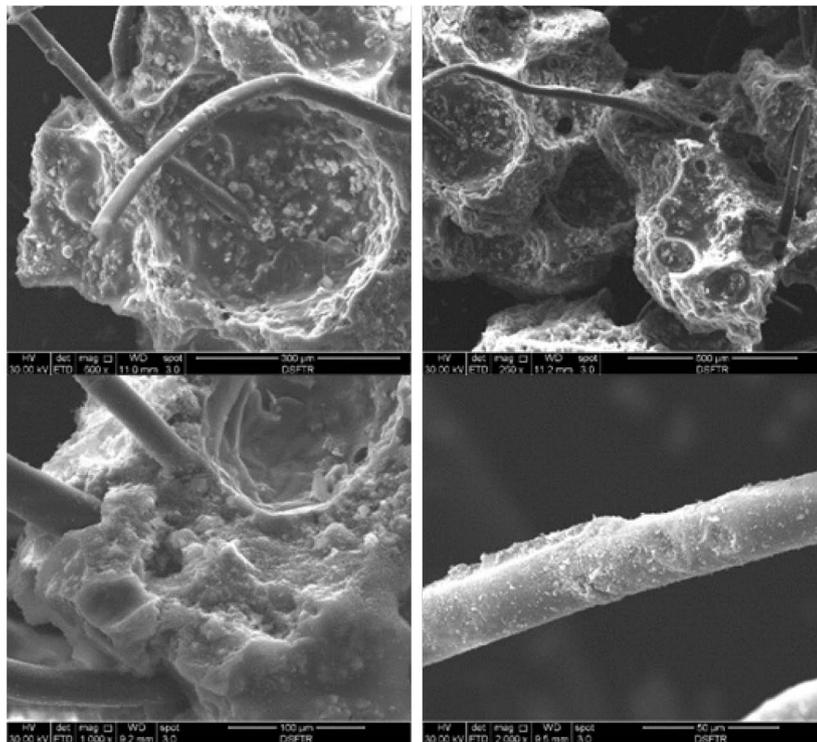


Figura 5.7 SEM a differenti ingrandimenti del fibrorinforzato espanso con SFTR

In Figura 5.7 è possibile osservare i SEM rappresentativi del composito DHCF+ SFTR a diversi ingrandimenti. Dalle immagini si evince che le fibre sono ben incorporate nella matrice ma allo stesso tempo, è evidente la presenza delle porosità caratteristiche della stessa, il che sta a significare che la presenza della fibra non interferisce nella formazione dei pori. La interazione tra fibra e matrice sembra essere buona, e in ad ingrandimento 2000x è possibile anche osservare la presenza di cristalli Si-O-Si su una delle fibre.

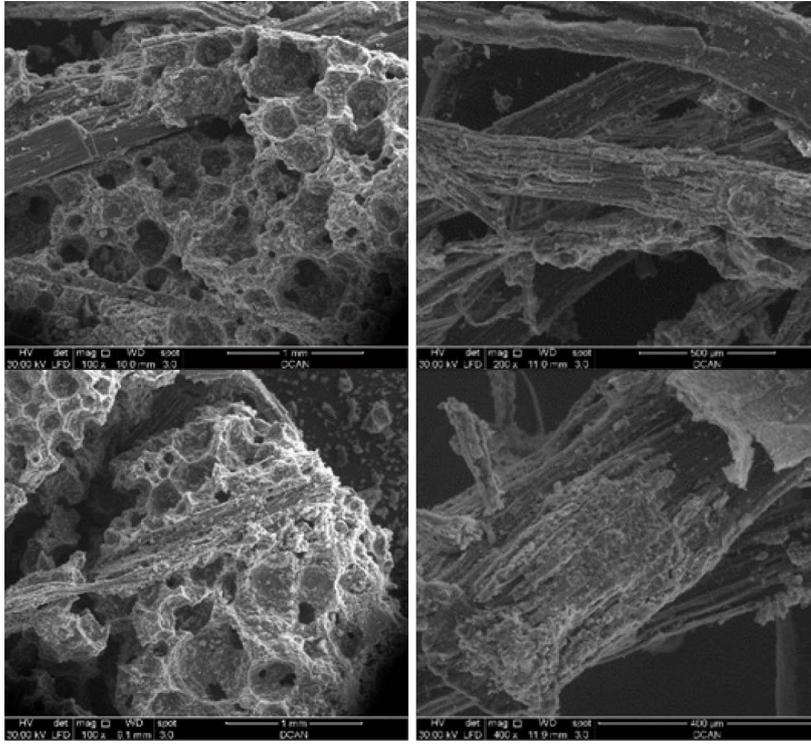


Figura 5.8 SEM a differenti ingrandimenti del fibrorinforzato espanso con canapa

Nelle immagini (Figura 5.8) si può osservare la completa adesione della fibra nella matrice, senza presenza di separazioni di fase né rottura della struttura porosa di base, il che indica una buona interazione tra fibra e matrice. Questa forte interazione tra le due componenti del composito è ancora più evidente nelle immagini a ingrandimento superiore, dove è possibile osservare la superficie delle fibre all'interno della matrice e dove risulta evidente una forte reattività della fibra in presenza di un ambiente alcalino, che funge da trattamento superficiale, come evidenziato dal cambiamento superficiale delle fibre, che divengono molto più rugose e aderiscono meglio alla matrice, confermando la buona interazione tra le due [Colombo et al. 2019].

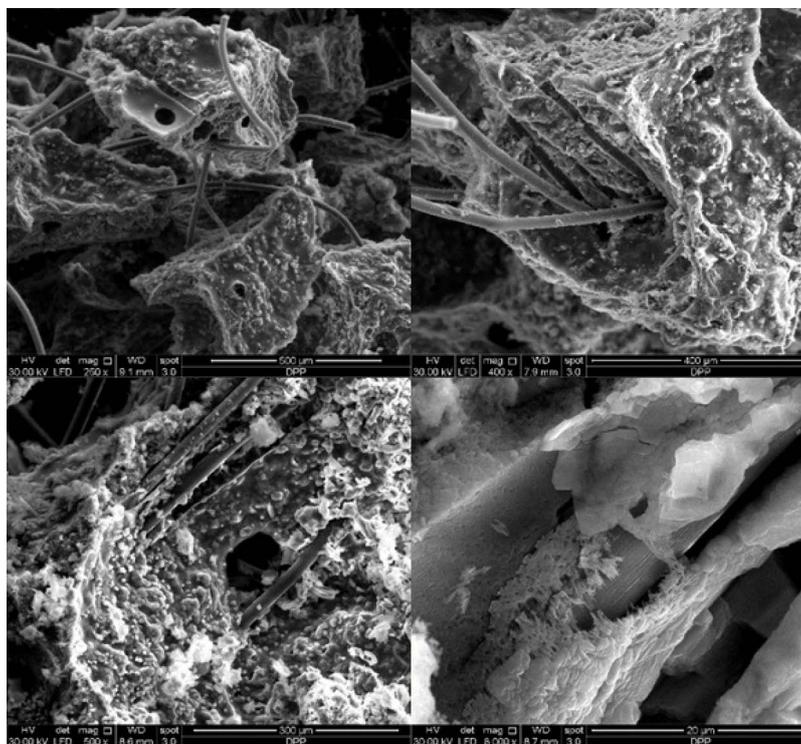


Figura 5.9 SEM a differenti ingrandimenti del fibro rinforzato espanso con polipropilene

In Figura 5.9 sono mostrate le immagini SEM a diversi ingrandimenti per i compositi DHCF+PP, si può osservare il buono incorporamento delle fibre nella matrice, la presenza di fori dovuta al pull out delle fibre e anche le scanalature dovute allo scorrimento delle fibre dalla matrice. È possibile inoltre osservare nell'ultima immagine, la superficie di una di esse ricoperta dalla matrice, il che implica una buona adesione tra le due componenti.

Inoltre, sono state valutate, come descritto nel paragrafo 3.2.7, la densità, la porosità totale e la percentuale di acqua adsorbita dai fibrorinforzati. I risultati sono riportati in Tabella 5.1.

Tabella 5.1 Densità e porosità dell'espanso DHCF

<i>Campione</i>	ρ [kg/m ³]	Porosità %	<i>Aw</i> %
<i>DHCF+ Canapa</i>	310±15	76.95±3.5	175.89±3.8
<i>DHCF+ SFTR</i>	326±23	76.20±4	161.35±4.3
<i>DHCF+ PP</i>	350±17	79.95±2.1	184.52±2.3

5.4.2 Caratterizzazione meccanica

I pannelli fibrorinforzati sono stati sottoposti a prove di flessione per valutare la risposta meccanica delle fibre nel caso di pannelli di dimensioni superiori a quelle di laboratorio.

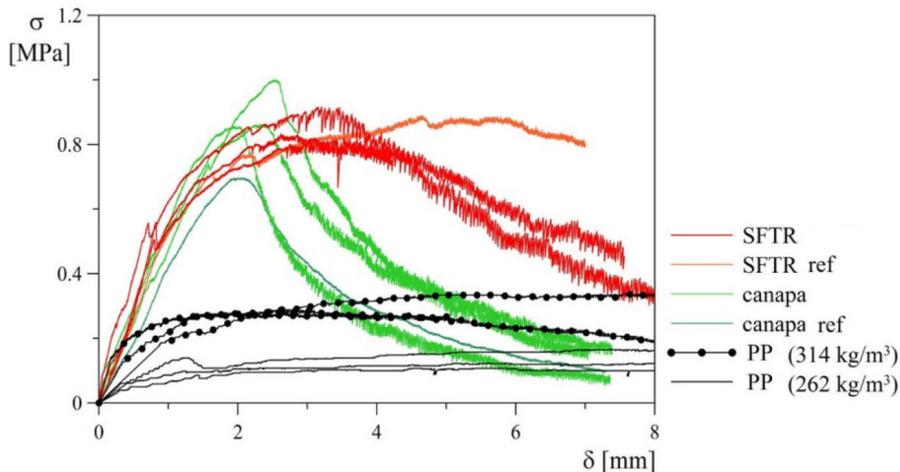


Figura 5.10 Confronto tra le prove a flessione dei campioni fibrorinforzati

In Figura 5.10 è possibile osservare per tutti i pannelli un comportamento a flessione di tipo duttile, da questo si può dedurre che, anche nel caso di pannelli di dimensioni superiori a quelle di laboratorio, le fibre siano ben distribuite all'interno della matrice e la supportino assorbendo parte dello sforzo applicato ad essa; inoltre le prove risultano avere una buona ripetibilità.

Dai risultati ottenuti dalla prova a flessione, è possibile osservare anche che a parità di densità i pannelli rinforzati con PP, cioè la fibra già usata industrialmente, che viene considerata come fibra di riferimento, hanno una resistenza meccanica inferiore rispetto ai pannelli con le fibre naturali o sintetiche di scarto.

5.4.3 Caratterizzazione termica

Per valutare la termodegradabilità dei compositi, sono state effettuate delle analisi termogravimetriche (TGA) in ambiente inerte (N_2).

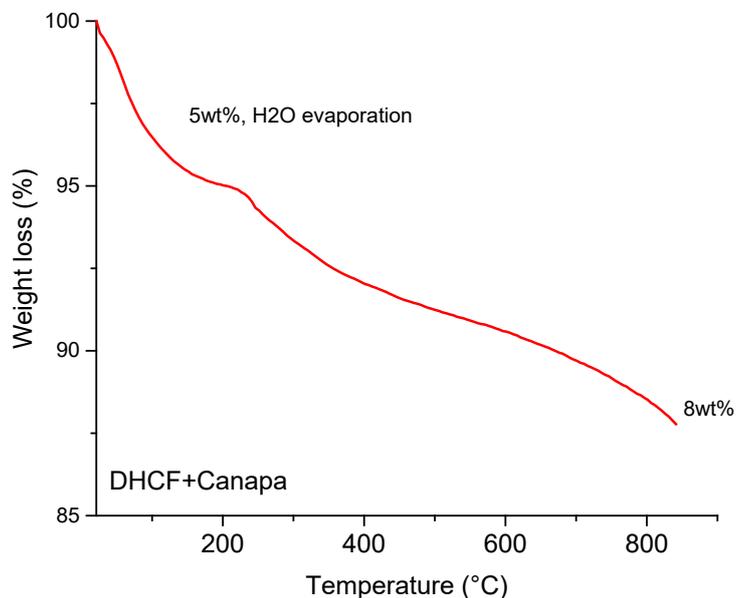


Figura 5.11 TGA per il fibrorinforzato con canapa

Per quanto riguarda il composito matrice fibra di canapa (Figura 5.11), esso mostra un comportamento termico simile a quello della sola matrice (paragrafo 4.2.2), entrambi presentano una iniziale perdita di peso tra 50-200°C dovuta alla reazione di condensazione della soluzione di silicato di sodio e conseguente eliminazione dell'acqua, seguita, nel caso del composito, da un'ulteriore perdita di peso a 250°C, probabilmente attribuibile ad una degradazione iniziale del contenuto di fibre nel campione. Al di sopra dei 300°C, la perdita di peso può essere attribuita alla deidrossilazione dell'acqua legata chimicamente. A causa della porosità dell'espanso, l'ossigeno potrebbe entrare e causare la degradazione delle fibre di canapa ad alte temperature.

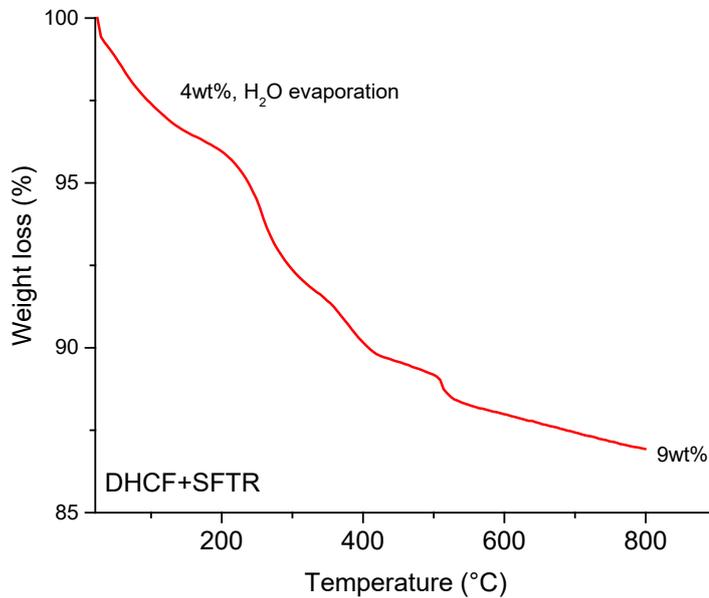


Figura 5.12 TGA per il fibrorinforzato con fibra sintetica SFTR

La curva di perdita di peso in funzione della temperatura (Figura 5.12) del composito DHCF+SFTR mostra la presenza di un picco iniziale tra 50 e 100 °C, che rappresenta la perdita di massa dovuta all'umidità assorbita. La curva mostra poi un secondo picco, corrispondente a una perdita di peso del 9%, a 290 °C, che corrisponde alla degradazione del polipropilene presente nello sfioccato. Tra i 430 °C e 560°C si osserva una perdita di peso del 3 %, dovuta alla decomposizione termica dei legami C-C e C-O del PET e del PES. La perdita di peso finale avviene a una velocità inferiore ed inizia al di sopra dei 560° C, quando, cioè, le fibre iniziano a bruciare con conseguente espulsioni delle sostanze volatili [Colombo *et al.* 2019].

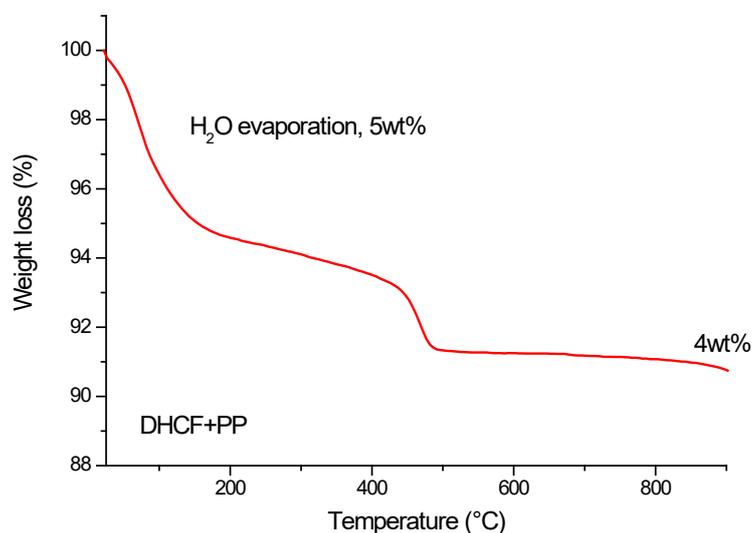


Figura 5.13 TGA per il fibro rinforzato con fibra polimerica industriale (PP)

Lo stesso andamento è evidenziato dalla analisi termogravimetrica del composito contenente la fibra polimerica industriale (Figura 5.13), che essendo una fibra di PP, ha uno sviluppo termico molto simile alla fibra SFTR, essendo anche questa una fibra polimerica a base di PP.

I campioni fibrorinforzati sono stati sottoposti a trattamenti termici a 200 °C per 2 hr per valutarne il comportamento in condizioni di isotermità. Al termine del ciclo è stata valutata la perdita di peso e di volume percentuale dei tre campioni. In Figura 5.14 si può osservare l'aspetto dei campioni prima e dopo il trattamento a 200°C. In Figura 5.15, invece, viene riportata la perdita in peso in funzione della temperatura per i tre differenti fibrorinforzati.

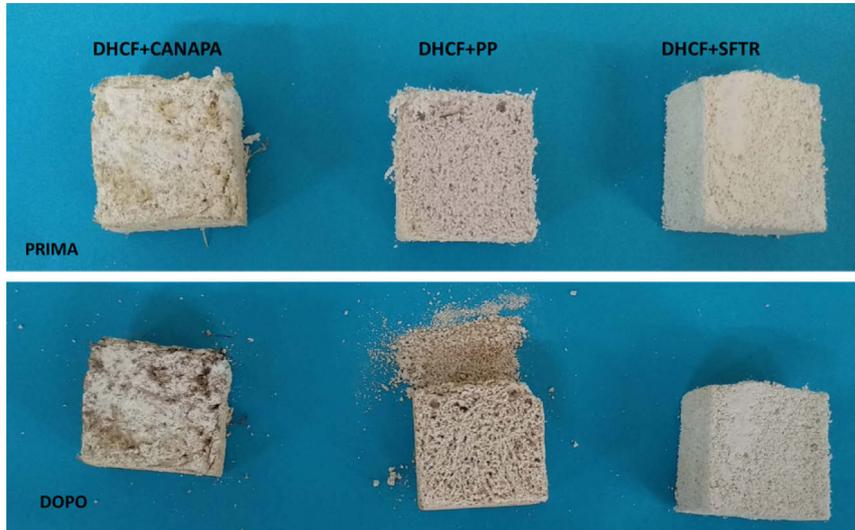


Figura 5.14 Fibrorinforzati prima e dopo trattamento isoterma a 200°C

Come si può notare dalla fig. 5.14, mentre i campioni contenenti fibra naturale e sintetica non subiscono sostanziali fallimenti strutturali; il campione contenente fibre polimeriche si riduce di peso, tale riduzione può essere correlata alla decomposizione della fase polimerica che provoca anche un incremento della porosità del sistema ed inoltre evidenzia una perdita di compattezza con presenza di matrice sgretolata che, non è presente negli altri due fibrorinforzati (Figura 5.15 e Tabella 5.2).

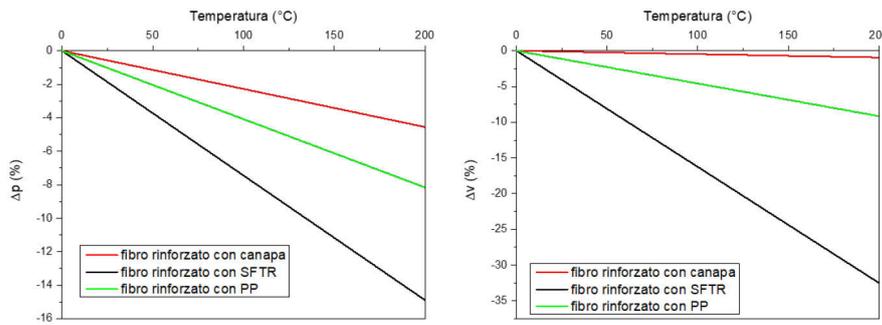


Figura 5.15 perdita di peso (sinistra) e perdita di volume (destra) dei tre fibro rinforzati (canapa (rosso), SFTR (verde) e PP (nero)) dopo trattamento termico

Tabella 5.2 Perdita di peso e volume in percentuale dopo trattamento termico

<i>DHCF +</i>	$\Delta p[\%]$	$\Delta v [\%]$
<i>Fibre di canapa</i>	-4,55	-0,94
<i>Fibre SFTR</i>	-14,89	-32,5
<i>Fibre di PP</i>	-8,16	-9,15

Sui campioni fibro rinforzati è stata valutata, inoltre, la conducibilità termica (effettuata a temperatura ambiente).

La conducibilità termica e l'effusività vengono misurate direttamente, fornendo una panoramica dettagliata delle proprietà di trasferimento di calore del materiale. Sono state effettuate 5 repliche per le misure termiche su più punti del provino, come previsto dalle norme [ASTM WK50791/WK43689]. I valori di conducibilità ottenuti, del tutto paragonabili ai valori dei cementi autoclavati già in commercio (0,084 e 0,120 W/mK a seconda della densità tra i 350-500 kg/m³ [GASBETON]), sono riportati in Tabella 5.3.

Tabella 5.3 Conducibilità termica dei fibrorinforzati

<i>Campione</i>	$\lambda [W/mK]$
Matrice espansa + fibre canapa	0.035±0.005
Matrice espansa + fibre sintetiche	0.046±0.002
Matrice espansa + fibre polipropilene	0.040±0.001

In base alle analisi effettuate, si può affermare che i pannelli fibrorinforzati prodotti abbiano buone capacità di isolanti termici, resistenza a alte temperature e a fuoco, e buone proprietà meccaniche che li rendono adatti all'utilizzo in ambito edile.

Applicazione Ambientale

6.1 Trattamento delle acque

Il trattamento delle acque reflue (o depurazione delle acque reflue) è il processo di rimozione dei contaminanti da un'acqua reflua di origine urbana o industriale, ovvero di un effluente che è stato contaminato da inquinanti organici e/o inorganici. Oggigiorno, il trattamento delle acque reflue e degli scarichi industriali risulta essere uno dei principali problemi ambientali da risolvere. La crescente industrializzazione e il vasto utilizzo in questo campo dei metalli pesanti e dei loro composti hanno, infatti, incrementato notevolmente la presenza di inquinanti nelle acque. La presenza di metalli come quelli di Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II) e Zn(II) nelle acque reflue destano grandi preoccupazioni, in quanto, la loro concentrazione oltre determinati limiti, può costituire un serio rischio per la salute umana e animale.

Tabella 6.13 Danni causati da metalli pesanti ai vari organi [Ferguson 1990]

<i>Organo</i>	<i>Elemento</i>	<i>Effetto sulla salute</i>
Sistema nervoso centrale	Hg, Pb, Ti	Tumori al cervello, riduzioni delle funzioni neuro fisiologiche
Sistema nervoso periferico	Hg, Pb, Ti, As	Neuropatie, riflessi e movimenti anormali
Sistema renale	Cd, Hg, As	Proteinuria, danni ai glomeruli
Fegato	As	Cirrosi
Sangue	Pb, Cd, As	Anemia
Mucose orali e nasali	Ag, As	Ulcera, stomatite
Capelli	Ti	Alopecia
Pelle	Cd, As	Cancro
Via Respiratorie	Cd, Hg, As, Se	Enfisema, infiammazioni, effetti sui bronchi
Polmoni	Cd, As	Cancro
Ossa	Cd, Se	Cancro
Sistema riproduttivo	Hg, As	Aborti spontanei
Sistema genetico	Cd, As	Alterazioni cromosomiche

Il Pb(II), per esempio, è uno dei più tossici e resistenti contaminanti ambientali e inoltre molto pericoloso per la salute; la massima

concentrazione ammissibile (CMA) di piombo, secondo il D. Lgs. 152/06, nelle acque potabili è di 10 µg/L [APAT]. Le acque provenienti dalle industrie minerarie, dei pigmenti, elettriche e petrolifere contengono concentrazioni indesiderate di ioni di piombo dell'ordine dei 200-250 mg/L [Bilgin et al. 2015].

Differenti metodi sono disponibili per la rimozione dei metalli pesanti e di inquinanti organici dalle acque industriali come: la precipitazione chimica, lo scambio ionico, l'adsorbimento, la riduzione elettrochimica, l'evaporazione, la filtrazione a membrana, i materiali porosi, la osmosi inversa, le tecniche di coagulazione e flocculazione, etc.; nonostante i diversi vantaggi di ognuno di questi metodi, purtroppo essi presentano diverse limitazioni [Ajmal et al. 2006].

Tra i vari metodi, il metodo più ampiamente utilizzato per la rimozione di ioni metallici e componenti organici dalle acque, è l'adsorbimento fisico su diversi tipi di solidi adsorbenti.

6.1.1. Adsorbimento

L'adsorbimento è riconosciuto come un metodo efficace ed economico per il trattamento delle acque reflue. Il processo di adsorbimento offre flessibilità nella progettazione e nel funzionamento e in molti casi produce effluenti trattati di alta qualità. Inoltre, poiché l'adsorbimento è talvolta reversibile, gli adsorbenti possono essere rigenerati mediante un adeguato processo di desorbimento [Fu et al. 2011]. Quest'ultimo punto è assolutamente fondamentale e costituisce un vantaggio molto importante nell'utilizzo di una determinata tecnica di rimozione.

A seconda dell'adsorbente utilizzato, questo metodo ha una diversa efficienza e funzionalità.

6.1.1.a Carboni attivi

Il carbone attivo è un materiale costituito principalmente da carbonio amorfo e con una struttura altamente porosa e una superficie specifica elevata. Le sue prime applicazioni per rendere l'acqua potabile risalgono al 1800 in Inghilterra.

Gli adsorbenti al carbone attivo sono ampiamente utilizzati nella rimozione di contaminanti, in particolare di metalli pesanti. La loro utilità deriva principalmente dal grande volume di micropori e mesopori da cui sono caratterizzati e dalla risultante elevata superficie.

Nonostante sia uno dei mezzi più utili alla rimozione dei metalli pesanti dalle acque, i processi utilizzando carboni attivi hanno un costo elevato di processo e una difficoltà nella rigenerazione del carbone attivo spento [Park et al. 2007].

6.1.1.b Nanotubi di carbonio (CNT)

I nanotubi di carbonio (CNT) sono stati ampiamente studiati per le loro eccellenti proprietà in differenti campi di applicazione. Come adsorbenti relativamente nuovi, i CNT hanno dimostrato di possedere un grande potenziale per la rimozione di ioni di metalli pesanti come piombo [Wang et al. 2007, Kabbashi et al. 2009], cadmio [Kuo et al. 2009], cromo [Pillay et al. 2009], rame [Li et al. 2010] e nichel [Kandah et al. 2007] dalle acque reflue. I risultati di questi studi mostrano che i CNT sono candidati promettenti per l'adsorbimento di metalli pesanti.

Le capacità di assorbimento degli ioni metallici da parte di CNT grezzi sono molto basse ma aumentano significativamente dopo l'ossidazione da parte delle soluzioni HNO₃, NaClO e KMnO₄.

Sebbene in CNT presentino caratteristiche tali da poter essere identificati come dei validi sostituti dei carboni attivi, se non fosse che essendo tossici, un eventuale presenza dei CNT nella rete idrica sarebbe dannoso per la salute umana.

6.1.1.c Adsorbenti low-cost

La ricerca di adsorbenti, a basso costo e facilmente reperibili, per rimuovere gli ioni di metalli pesanti è diventata uno degli obiettivi principali della ricerca. Rifiuti agricoli, sottoprodotti industriali e rifiuti e sostanze naturali sono stati studiati come adsorbenti per il trattamento delle acque reflue dei metalli pesanti.

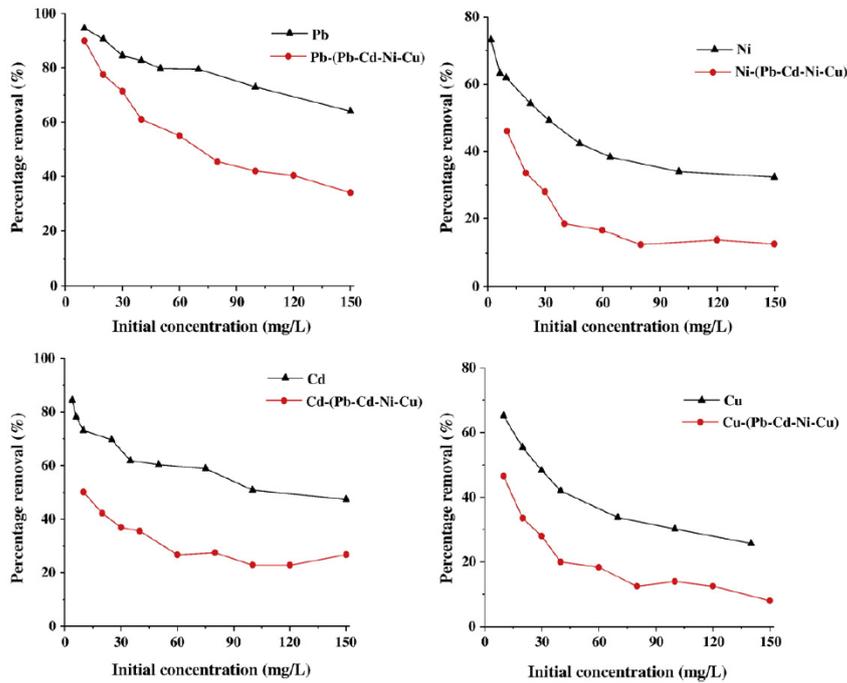


Figura 6.1 Isotherme di adsorbimento e di adsorbimento competitivo per Pb(II), Cd(II), Ni(II) e Cu(II) su caolinite [Jiang et al. 2010]

Jiang et al. [2010] hanno studiato la caolinite ottenuta da Longyan, in Cina, per rimuovere ioni di metalli pesanti Pb (II), Cd (II), Ni (II) e Cu (II) da acque reflue. L'assorbimento è risultato rapido e si osserva un massimo assorbimento entro 30 minuti [Jiang et al. 2010]

6.1.1.d Biosorbenti

Il biosorbimento di metalli pesanti da soluzioni acquose è un processo relativamente nuovo che risulta essere un processo molto promettente nella rimozione di contaminanti da metalli pesanti. I principali vantaggi del biosorbimento sono la sua elevata efficacia nel ridurre gli ioni di metalli pesanti e l'uso di biosorbenti economici. I processi di biosorbimento sono particolarmente adatti per il trattamento di acque reflue contaminate da metalli pesanti diluiti. I biosorbenti tipici possono derivare da tre fonti come [Huisman et al. 2006]: (1) biomassa non vivente come corteccia, lignina, gamberetti, krill, calamari, granchio, ecc. ; (2) biomassa algale; (3) biomassa microbica, ad es. batteri, funghi e lieviti.

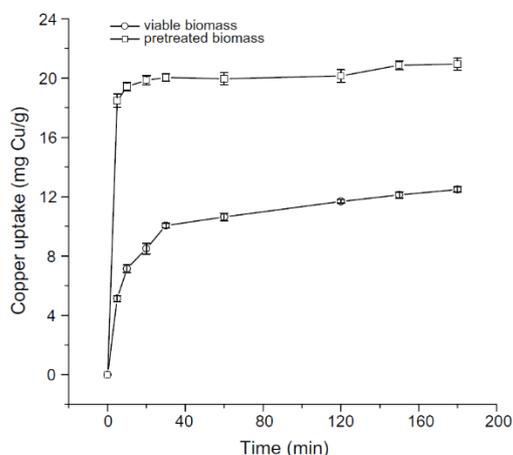


Figura 6.2 Effetto del tempo di contatto sull'adsorbimento del rame da parte della biomassa vitale pretrattata con NaOH [Bhainsa et al. 2008]

Questa terza classe è particolarmente interessante. Funghi e lieviti sono facili da coltivare, producono elevate rese di biomassa e allo stesso tempo possono essere manipolati geneticamente e morfologicamente.

Bhainsa e D'Souza [2008] hanno studiato la rimozione dello ione rame usando la biomassa *Rhizopus* trattata con NaOH in un reattore discontinuo. La massima capacità di adsorbimento del rame della biomassa vitale e di quella pretrattata è risultata rispettivamente di 19,4 e 43,7 mg / g [Bhainsa et al. 2008].

I biosorbenti hanno il vantaggio di provenire da fonti ampiamente diffuse, hanno basso costo e rapido assorbimento. Sfortunatamente, però, la separazione dei biosorbenti dalle acque sarebbe difficile dopo l'adsorbimento.

6.2 Diatomite e espanso ceramico (DHCF) come adsorbenti

Per i motivi riportati nel paragrafo precedente, si stanno studiando nuovi materiali adsorbenti, con costi contenuti e facilmente reperibili e di origine naturale, per l'assorbimento degli inquinanti acquatici.

Recentemente, molti studi si sono focalizzati sulla rimozione di metalli pesanti dalle soluzioni acquose usando adsorbenti low-cost con alta capacità di scambio, alta superficie specifica e facile reperibilità. A questo scopo diversi tipi di materiali, sia sintetici che naturali, sono stati studiati e testati; alcuni esempi di materiali naturali organici e inorganici sono: chitosano, zeoliti, argille e minerali argillosi [Babel et

al. 2003], mentre esempi di prodotti di scarto delle lavorazioni industriali abbiamo: fly ash, ossidi e carbone [Wang et al. 2003].

Da questo punto di vista, la diatomite è un candidato perfetto come assorbente a basso costo, silice amorfa di origine organica proveniente dagli scheletri di diatomee. La diatomite è ampiamente diffusa in tutto il pianeta, quindi il suo costo è basso. Per questi motivi, l'adsorbimento mediato dalla diatomite è una delle tecniche più interessanti per la rimozione dei metalli pesanti dalle acque reflue.

Grazie all'alta superficie specifica, combinata con una forte capacità di assorbimento e un'eccellente resistenza termica, permettono l'utilizzo della diatomite come agente di filtrazione. Infatti, la granulometria ridotta (dimensione delle particelle 10-200 μm) delle diatomee già di per sé basterebbe a garantire una buona qualità di filtrazione, ma questa qualità viene resa eccellente da una proprietà particolare delle diatomee stesse: la porosità. Gran parte del passaggio dell'acqua avviene infatti attraverso questa porosità piuttosto che attraverso i normali spazi interstiziali ed inoltre, man mano che lo sporco li occupa, la filtrazione viene spinta attraverso i pori, producendo una ulteriore "setacciatura" meccanica.

La filtrazione a diatomea riesce a trattenere particelle con diametri inferiore al micron.

La porosità caratteristica della farina fossile fa in modo che dopo un certo tempo essa si esaurisca, perda cioè la propria capacità di filtrazione poiché si otturano tutti i pori e l'acqua non riesca più a passare.

L'uso della diatomite come adsorbente per la rimozione dei metalli pesanti, nello specifico del cadmio in questo lavoro, dalle acque reflue è, quindi, una possibilità concreta per una grande applicazione in un futuro immediato, come testimoniato da numerose ricerche [Lloyd 1997, Crangle 2014]

Lo scopo di questa fase del lavoro è quello di sfruttare la struttura porosa di un espanso ceramico e combinarla con le caratteristiche della diatomite, al fine di ottenere un materiale efficace per l'assorbimento dei metalli pesanti.

Di conseguenza, un espanso ceramico a base di diatomite (DHCF) è stata testata per la rimozione di Cd^{2+} (CMA=5 $\mu\text{g/l}$) dall'acqua contaminata. Inoltre, la terra di diatomee tal quale (D) è stata usata come

riferimento. L'effetto di tempo, temperatura, pH e concentrazione sull'adsorbimento di Cd^{2+} è stato studiato da numerosi esperimenti di adsorbimento cinetico e isotermico. Le isoterme di adsorbimento sono state eseguite a temperatura diversa (30-40-60 ° C) per 72 ore.

6.3 Cinetiche di adsorbimento

Le cinetiche di adsorbimento sono state studiate in processo batch, disperdendo le polveri di interesse (2.5g di DHCF e diatomite tal quale) in 1L di soluzione acquosa di Cd^{2+} 0.445 mM; ottenuta dalla dissoluzione in acqua di $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. La soluzione viene mantenuta in agitazione per tutta la durata della prova e, a determinati intervalli di tempo, vengono effettuati dei prelievi della sospensione, filtrati e analizzati con analisi ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy) per valutare la quantità di Cd^{2+} adsorbita dalle polveri.

La quantità di Cd^{2+} adsorbita, Q_r (mg/g), è stata calcolata come:

$$Q_r = (C_i - C_f) \cdot \frac{V}{w} \cdot P \quad (6.1)$$

Dove: C_i (mM) è la concentrazione iniziale di Cd^{2+} , C_f (mM) è la concentrazione di Cd^{2+} nel campione prelevato, w è la massa in grammi della fase solida, V è il volume di soluzione prelevato (L) e P è il peso atomico del Cd (112.411 g/mol).

Dai dati ottenuti dalle analisi della concentrazione di Cd^{2+} nella soluzione, è stato possibile ottenere le curve cinetiche e i tempi di equilibrio della capacità di adsorbimento di cadmio da soluzioni acquose da parte della diatomite e dell'espanso a base di diatomite (DHCF). Si riporta la media dei risultati su tre campioni per ogni esperimento.

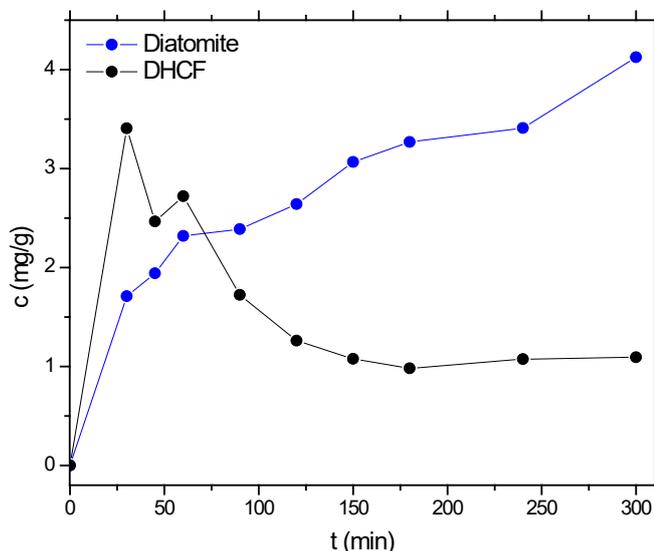


Figura 6.3 Cadmio adsorbito (mg/g) su DHCF e diatomite nel tempo

Come si può notare in Figura 6.3: mentre per la diatomite, l'adsorbimento tende ad avere un andamento monotono crescente e non sembra aver raggiunto l'equilibrio nel tempo di svolgimento della prova; il materiale poroso (DHCF), al contrario, presenta un adsorbimento di ioni cadmio molto veloce (circa 30 min), seguita però da un rilascio di quest'ultimi subito dopo. Si suppone che il cambiamento di comportamento sia dovuto al cambiamento di pH della soluzione, indotto dall'idrolisi del NaF presente nell'espanso, che cambia la carica superficiale della stessa, con conseguente rilascio dei cationi di cadmio.

Per evitare tale fenomeno, è stato deciso di lavare l'espanso DHCF prima di utilizzarla. Di conseguenza, la DHCF è stata messa in una provetta riempita con acqua distillata. Quindi, la provetta è stata agitata vigorosamente per 10 minuti e centrifugata a 2000 rpm per 10 minuti. Dopo la centrifugazione, il pH della soluzione è stato misurato per valutare l'effettivo dilavamento dell'NaF, quando il pH risulta essere approssimativamente uguale a 5, la procedura è stata considerata conclusa. In genere, sono stati necessari cinque lavaggi per eliminare il NaF residuo. Per confermare il totale dilavamento del NaF, dopo aver essiccato il materiale poroso espanso, è stata effettuata una analisi XRD:

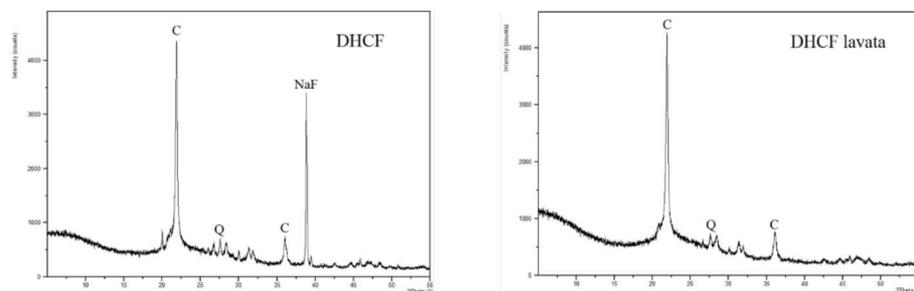


Figura 6.4 Diffratogramma dell'espanso DHCF, prima (sinistra) e dopo (destra) ciclo di lavaggio

Come è possibile osservare dai diffratogrammi in Figura 6.4, il picco 38° tipico dell'NaF scompare nell'espanso dopo il lavaggio.

Le cinetiche sono state ripetute sia per la Diatomite che per l'espanso, utilizzando questa volta il campione lavato, in triplice copia e per tempi di contatto fino a tre giorni, per assicurare che venisse raggiunta per entrambi i campioni la condizione di equilibrio.

Come si può osservare dalla Figura 6.5, il lavaggio dell'espanso ceramico ha sortito gli effetti desiderati; infatti, questa volta il fenomeno di desorbimento non si è verificato. Dalla Figura 6.5, si evince che il processo di adsorbimento raggiunge l'equilibrio dopo un'ora e mezza per l'espanso poroso, mentre impiega 5 ore per il campione di diatomite. Confrontando le curve cinetiche di adsorbimento della diatomite e della DHCF, è possibile osservare una marcata differenza tra il comportamento dei due differenti campioni nell'adsorbimento, sebbene entrambe siano ben approssimate dal modello cinetico di pseudo primo ordine. Questa diversità potrebbe derivare dalla differenza tra la morfologia e la diversa struttura dei due campioni. Per cui la struttura porosa dell'espanso, permette di ottenere un incremento rilevante nell'adsorbimento di Cd^{2+} .

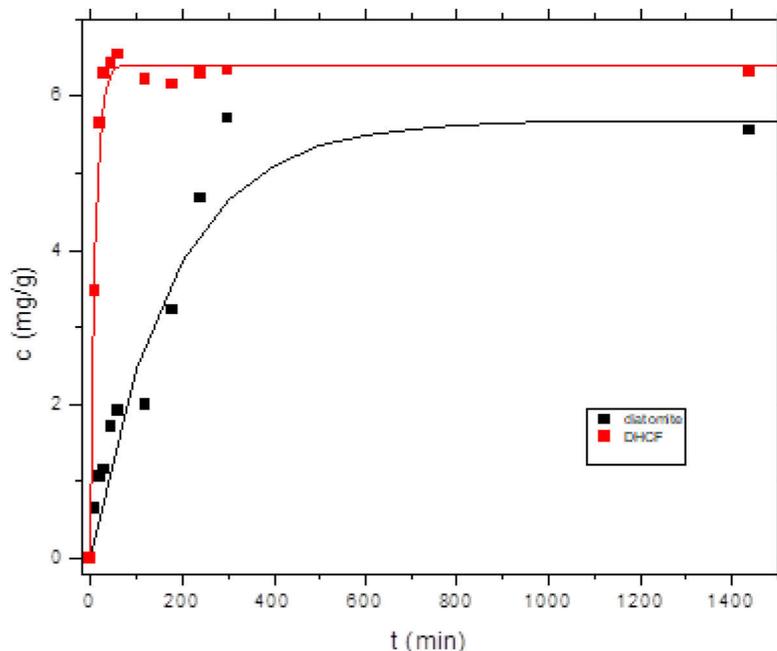


Figura 6.5 Cinetiche di adsorbimento per Diatomite e DHCF dopo lavaggio

6.4 Influenza del pH sull'adsorbimento

È stato valutato l'effetto del valore di pH iniziale della soluzione sulla quantità massima di Cadmio assorbita. Sono state preparate tre soluzioni a diversi valori di pH iniziale (5.0, 6.0 e 7.0), aggiustando con una soluzione di NaOH 1M o di HNO₃ 0.1M il valore di pH proprio della soluzione di Cd²⁺ 0.445mM. Alle tre soluzioni iniziali sono stati aggiunti 2.5 mg/ml di DHCF; la sospensione è stata poi posta in una stufa rotativa a 30°C per 3h. Al termine le tre sospensioni sono state centrifugate a 2000 rpm per 5 min, e la fase liquida è stata analizzata.

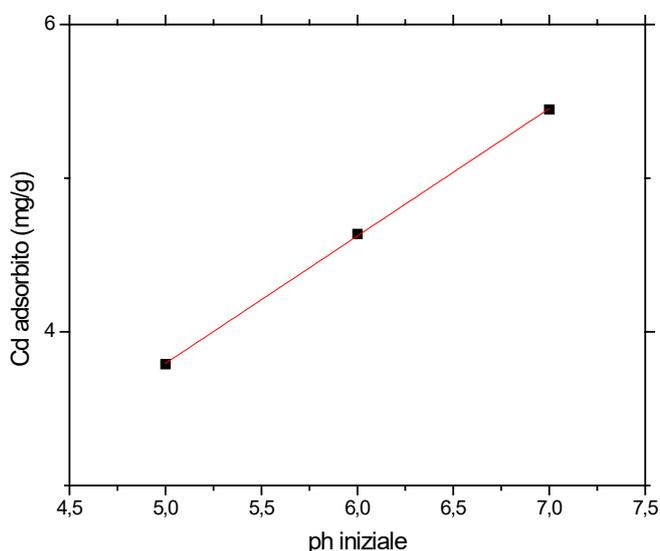


Figura 6.6 Correlazione tra pH iniziale della soluzione di cadmio e quantità adsorbita da DHCF

Come mostrato in Figura 6.6, la dipendenza tra il pH iniziale della soluzione e la quantità adsorbita è quasi perfettamente lineare: maggiore è il pH iniziale, maggiore è l'adsorbimento di cadmio. Da questa analisi deduciamo che per ottenere un maggiore uptake converrebbe lavorare a valori di pH iniziale elevati, ma non è possibile operare a pH superiori a 7 perché si avrebbe la precipitazione di Cd^{2+} e $\text{Cd}(\text{OH})_2$ [Floros Cano et al. 2013].

6.5 Isoterme di adsorbimento

L'efficienza di adsorbimento è stata testata per entrambi i sistemi aggiungendo 125 mg di adsorbente in 50 ml di soluzione a diverse concentrazioni di Cd^{2+} (0.089 mM, 0.178 mM, 0.267 mM, 0.356 mM, 0.445 mM). Le sospensioni sono state versate in contenitori chiusi e poste in una stufa rotativa per 24 ore ad una predeterminata temperatura (30°C, 40°C e 60°C). Per ogni concentrazione e temperatura, sono stati preparati più campioni in modo da poter effettuare le isoterme in triplice copia.

Per entrambi gli adsorbenti è stato garantito un tempo di contatto con le soluzioni superiore al tempo utilizzato per gli esperimenti cinetici, in modo da garantire il raggiungimento delle condizioni di equilibrio. Una

volta estratti dalla stufa, i campioni sono stati centrifugati a 2000 rpm per 5 minuti e successivamente la fase liquida è stata analizzata all'ICP-AES per valutare la concentrazione di Cd in soluzione.

Le isoterme sono state modellate con l'equazione di Langmiur, che esplicita la quantità adsorbita q_{ads} come funzione della concentrazione di equilibrio nella fase liquida q_l secondo la formula:

$$q_{ads} = q_m \frac{bq_l}{1+bq_l} \quad (6.2)$$

Dove q_m è la massima quantità adsorbita e b è un coefficiente di affinità.

Le isoterme per i due adsorbenti, diatomite e DHCF, misurate alle tre diverse temperature, con le rispettive curve derivanti dal modello, sono mostrate in Figura 6.7 per la diatomite e Figura 6.8 per DHCF.

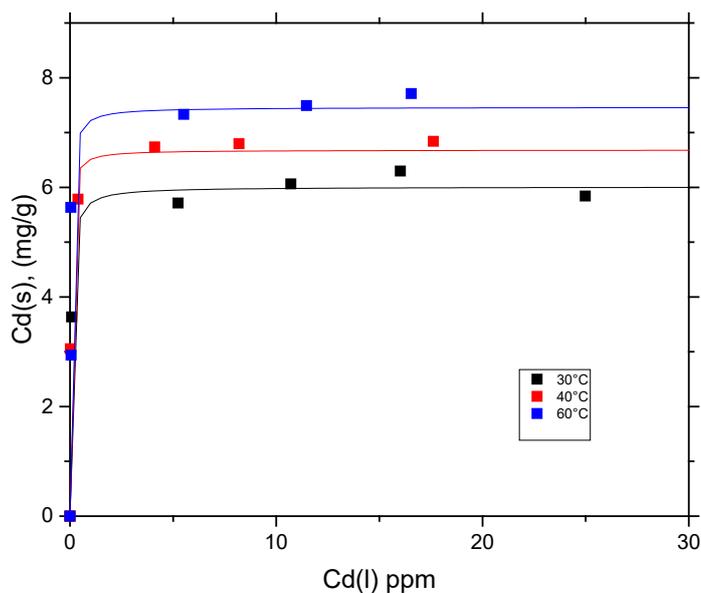


Figura 6.7 Isoterma di Adsorbimento di cadmio su diatomite

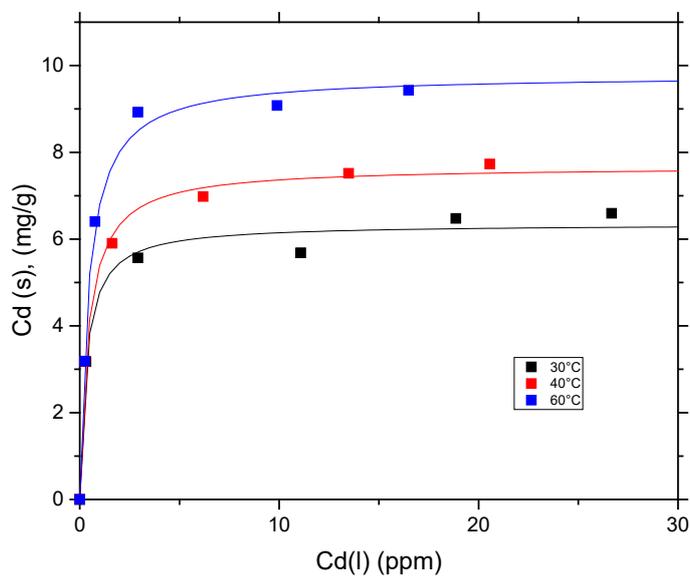


Figura 6.8 Isotherma di Adsorbimento di cadmio su DHCF

Il modello approssima bene, ad ogni temperatura, l'andamento dei dati sperimentali, e i risultati, in termini di quantità adsorbite all'equilibrio per entrambi gli adsorbenti, e inoltre i risultati delle isoterme sono coerenti con i dati ottenuti in precedenza dalle cinetiche. La analisi delle curve mostra che, per entrambi i campioni, l'adsorbimento dipende direttamente dalla temperatura: all'aumentare della temperatura, aumenta la quantità adsorbita. Il fenomeno risulta maggiormente evidente nel caso dei campioni di espanso DHCF, come si può notare dalla Figura 6.8.

La Tabella 6.2 riporta i valori dei parametri del modello applicato alle isoterme e i fattori R^2 per ogni isoterma.

Tabella 6.2 Parametri del modello e i fattori R^2 per ogni isoterma

<i>Diatomite</i>			
<i>T [°C]</i>	<i>qm [mg/g]</i>	<i>b</i>	<i>R²</i>
30	6.01	19.37	0.95
40	6.68	38.34	0.96
60	7.46	29.66	0.88

<i>Washed DHCF</i>			
<i>30</i>	6.35	3.03	0.99
<i>40</i>	7.68	2.36	0.99
<i>60</i>	9.78	2.27	0.98

Osservando la Tabella 6.2 si può notare che, come già accennato, il massimo assorbimento q_m dipende dalla temperatura per entrambi i materiali: in particolare, tale dipendenza è lineare e superiore per DHCF, come si può vedere dalla Figura 6.9.

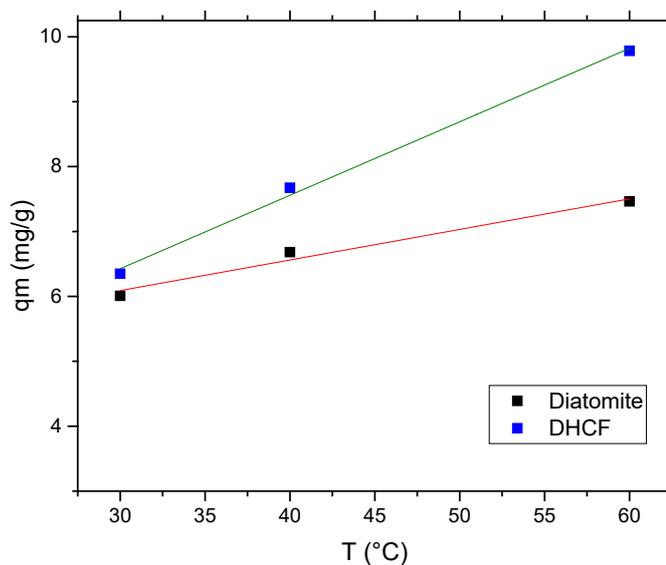


Figura 6.9 Adsorbimento massimo in dipendenza dalla temperatura

Per quanto riguarda il parametro di affinità b , i campioni di diatomite hanno mostrato valori sempre più elevati a ciascuna temperatura, ma non è possibile dedurre alcun effetto diretto della temperatura. Per quanto riguarda i campioni di DHCF, si può osservare una tendenza leggermente decrescente, ma difficilmente si può distinguere dall'incertezza della misura stessa. In sintesi, l'analisi delle tendenze di q_m e b può indicare che un aumento della temperatura aumenta il numero di siti di adsorbimento, senza influenzare sostanzialmente le interazioni tra adsorbente e adsorbato.

Capitolo Sette

Conclusioni

7.1 Conclusioni

Nella prima fase del lavoro è stata studiata la formulazione e l'ottimizzazione di un espanso ibrido a base di polvere di diatomite. In particolare, la combinazione di due diversi processi di schiumatura, chimica e meccanica, rispettivamente, hanno portato alla formazione di un materiale poroso ceramico ibrido, avente una struttura inorganica (diatomite) legata ad una fase organica (tensioattivo vegetale schiumato). In particolare, il tensioattivo vegetale ha avuto il ruolo importante di stabilizzare la struttura del poroso ceramico attraverso la formazione di un reticolato organizzato legato alla fase inorganica.

In particolare, si è studiata sperimentalmente l'ottimizzazione dei parametri di processo e miscelazione della formulazione.

Dalle caratterizzazioni sperimentali del MPM, è risultato che la formulazione ottimizzata della matrice ceramica fosse pari a quella riportata in Tabella 7.1.

Tabella 7.1 Formulazione ottimizzata del MPM

<i>Reagente</i>	<i>wt%</i>
<i>Silicato di sodio</i>	65.55
<i>Diatomite</i>	20
<i>Esafluorosilicato di sodio</i>	8.4
<i>Silicio metallico</i>	0.05
<i>Tensioattivo schiumato (30%)</i>	6

In particolare, la formulazione di cui sopra deriva dalla valutazione di tre fattori principali:

1. La quantità di Si: grazie ai dati raccolti dall'analisi XRD di sei differenti formulazioni contenenti diverse percentuali in peso di Si, è stato possibile escludere le formulazioni ad alta percentuale di Si, a causa della presenza di Si non reagito nell'espanso, indice di un uso non necessario di questo reagente nella formazione dei pori. Rispetto alle formulazioni a basso contenuto di Si, la scelta è stata basata sulla più densità ottenuta.
2. Tecnica utilizzata per schiumare il tensioattivo: i risultati di capacità di schiumatura e stabilità della stessa hanno suggerito

l'uso di una schiuma montata da mixer, in quanto, confrontata con la medesima schiuma montata con ultra turrax, risultava più stabile e si aveva un rendimento maggiore di volume di schiuma prodotto a partire dallo stesso volume di liquido iniziale utilizzato.

Dalle caratterizzazioni risulta che l'espanso abbia una ampia distribuzione della dimensione dei pori con una microstruttura omogenea, caratterizzata da una notevole compattezza della matrice ceramica, insieme a una porosità molto ben distribuita all'interno della matrice. Inoltre, si può affermare che il processo di schiumatura porta ad un significativo incremento nel valore di superficie specifica dell'espanso, rispetto alla diatomite, infatti abbiamo un aumento dell'area superficiale che va da da 1.072 m²/g per la diatomite a 23.202 m²/g per l'espanso. Inoltre, l'alto grado di porosità, permette di ottenere un materiale con densità molto bassa e conducibilità tipiche dei materiali isolanti.

Sottoposta a prove ad alta temperatura, la matrice espansa risulta avere un ottimo comportamento al fuoco, mostrando una perdita di massa durante le prove <10%; in più non c'è sviluppo di fiamma e l'aumento di temperatura della superficie e del centro del campione e nel forno è inferiore a 10 ° C. Questi sono tutti indicatori di non combustibilità della matrice.

Dalla caratterizzazione meccanica si evince la natura fragile del materiale, che da espanso ceramico, ha una risposta a flessione con rottura improvvisa catastrofica. Sebbene molto bassi, i valori di resistenza a flessione (0.8 MPa) sono perfettamente in linea con i valori riportati per i cementi cellulari autoclavati, già in commercio (0.4-2.2 MPa).

7.1.1 Conclusioni applicazioni edilizie

Per l'applicazione in ambito edilizio bisogna implementare le proprietà meccaniche. Questo fine può essere raggiunto modificando la formulazione base con l'aggiunta di fibre sintetiche e naturali.

Infatti, il materiale espanso formulato con l'aggiunta di fibre naturali e sintetiche, ha dato buoni risultati per l'applicazione edilizia, mostrando buone caratteristiche meccaniche, bassa densità e capacità di isolamento termico, simili a altri prodotti espansi (cementi cellulari) già

disponibili sul mercato, che la rendono un buon candidato per l'utilizzo come pannello isolante in edilizia.

A partire dalla formulazione ottimizzata all'inizio del lavoro di ricerca sono state preparati diversi formulati fibrorinforzati al fine di ottenere campioni con migliorate prestazioni meccaniche a flessione. In particolare, alla matrice di partenza è stato addizionato l'1%wt di fibre naturali (canapa), fibre di scarto industriale sintetiche (SFTR), inoltre sono stati preparati fibrorinforzati anche con fibre polimeriche (polipropilene) come confronto, in quanto, questo sono quelle già usate in ambito industriale nei calcestruzzi.

La presenza delle fibre ha permesso di incrementare le proprietà meccaniche del MPM, in quanto le fibre assorbono gli sforzi imposti alla matrice e portano il comportamento a rottura degli espansi da fragile a duttile sebbene il valore assoluto di sforzo a rimanga pressoché costante a 0.8 MPa. Solo nel caso delle fibre di scarto industriale si ha una leggera diminuzione della resistenza a flessione probabilmente causata da una discontinuità introdotta dall'aggiunta di fibre nella matrice.

La presenza delle fibre non intacca nemmeno le qualità di leggerezza e conducibilità termica della matrice, che si mantengono, rispettivamente, tra 310-350 kg/m³ e tra 0.03-0.045 W/mK.

Per cui, in base alle caratterizzazioni effettuate, si può affermare che i pannelli fibro rinforzati prodotti abbiano buone capacità termoisolanti, resistenza a alte temperature e a fuoco, e buone proprietà meccaniche che li rendono adatti all'utilizzo in ambito edile.

7.1.2 Conclusioni applicazione ambientale

Partendo dalle caratteristiche intrinseche di adsorbente ambientale della materia prima (la diatomite), è stata valutata la capacità adsorbente del MPM ottenuto. L'utilizzo di un solido monolitico (MPM) e non in polvere (diatomite) nell'ambito dell'adsorbimento, consente di migliorarne le prestazioni in termini di trasferimento di massa, stabilità chimica e meccanica, e di conseguenza ampliarne le applicazioni industriali. Il MPM ha mostrato buone capacità adsorbenti, anche superiori a quelle riscontrate con la diatomite tal quale, infatti mostra una cinetica di adsorbimento più veloce e un uptake più elevato rispetto alla sola diatomite, sua costituente di base. Infatti la capacità massima di adsorbimento della diatomite è risultata essere 5.8 mg/g, mentre il

MPM, nel quale l'ammontare di diatomite è del 20%, raggiunge i 6.4 mg/g. Pertanto, se normalizzassimo al 100% in peso di diatomite avremmo un adsorbimento dell'inquinante, da parte del MPM, circa sei volte superiore rispetto alla diatomite tal quale, utilizzata come riferimento.

Questi risultati mostrano come il materiale poroso ceramico a base di diatomite possa essere una buona alternativa low-cost, ai materiali adsorbenti di metalli pesanti abitualmente utilizzati.

I risultati di questo progetto, quindi, hanno portato allo sviluppo di un materiale poroso multifunzionale economico, resistente al fuoco, ecosostenibile, isolante termico e con capacità adsorbenti che potrà essere utilizzato sia in ambito edilizio che nella purificazione delle acque.

Bibliografia

Ajmal, M., Rao, R. A. K., Ahmad, R., and Khan, M. A. (2006). Adsorption studies on Parthenium hysterophorous weed: removal and recovery of Cd (II) from wastewater. *Journal of hazardous materials*, 135(1), 242-248.

Anaclerio, Sandro (2009) *Produzione Di Ceramiche Avanzate Con Tecnologie Non Convenzionali*. [Tesi di dottorato];

APAT Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i Servizi Tecnici, Dipartimento Difesa del Suolo / Servizio Geologico D'Italia, Servizio Tecnologie del sito e Siti Contaminati

Araki, K., Halloran, J. W. (2005). Porous ceramic bodies with interconnected pore channels by a novel freeze casting technique. *Journal of the American Ceramic Society*, 88(5), 1108-1114.

Ashby, M. F. (2006). The properties of foams and lattices. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 364(1838), 15-30.

ASTM WK50791/WK43689. New test method for thermal effusivity calibration of the modified transient plane source apparatus/new test method for thermal effusivity using a modified transient plane source method.

Babel, S., Kurniawan, T. A. (2003). Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of hazardous materials*, 97(1), 219-243.

Behl, M., Razzaq, M. Y., Lendlein, A. (2010). Multifunctional shape-memory polymers. *Advanced materials*, 22(31), 3388-3410.

Bhainsa, K. C., D'souza, S. F. (2008). Removal of copper ions by the filamentous fungus, *Rhizopus oryzae* from aqueous solution. *Bioresource technology*, 99(9), 3829-3835.

Bilgin, M., Tulun, Ş. (2015). Use of diatomite for the removal of lead ions from water: thermodynamics and kinetics. *Biotechnology & Biotechnological Equipment*, 29(4), 696-704.

Brook, R. J. (Ed.). (2012). *Concise encyclopedia of advanced ceramic materials*. Elsevier.

Carter, C. B., Norton, M. G. (2007). *Ceramic materials: science and engineering* (Vol. 716, p. 712). New York: Springer.

- Colombo, I. G.; Colombo, M.; di Prisco, M.; Galzerano, B.; Verdolotti, L. (2019). Lightweight TRC sandwich panels with sustainable diatomite-based core for energy retrofitting of existing buildings. *Advances in Building Energy Research*, 1-22.
- Colombo, P., Hellmann, J. R. (2002). Ceramic foams from preceramic polymers. *Materials Research Innovations*, 6(5-6), 260-272.
- Colombo, P., Vakifahmetoglu, C., Costacurta, S. (2010). Fabrication of ceramic components with hierarchical porosity. *Journal of materials science*, 45(20), 5425-5455.
- Crangle, R.D., Jr Diatomite:2013 Mineral Commodity Summary; United States Geological Survey; February 2014.
- Damodaran, S., Song, K. B. (1988). Kinetics of adsorption of proteins at interfaces: role of protein conformation in diffusional adsorption. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Protein Structure and Molecular Enzymology*, 954, 253-264.
- Dolley, TP 1991. Diatomite. *Ceramics Bulletin* 70 (5): 860
- Ferguson, J. E. (1990). The heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects (No. 628.53 F4).
- Ferreira, A. D. B., Novoa, P. R., Marques, A. T. (2016). Multifunctional material systems: a state-of-the-art review. *Composite Structures*, 151, 3-35.
- Flores-Cano, J. V., Leyva-Ramos, R., Padilla-Ortega, E., Mendoza-Barron, J. (2013). Adsorption of heavy metals on diatomite: mechanism and effect of operating variables. *Adsorption Science & Technology*, 31(2-3), 275-291.
- Fu, F., Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of environmental management*, 92(3), 407-418.
- Galzerano, B., Capasso, I., Verdolotti, L., Lavorgna, M., Vollaro, P., Caputo, D., Iannace S., Liguori, B. (2018). Design of sustainable porous materials based on 3D-structured silica exoskeletons, diatomite: chemico-physical and functional properties. *Materials & Design*, 145, 196-204.
- Galzerano, B., Verdolotti, L., Capasso, I., Liguori, B. (2018). Setting up the production process of diatomite-based ceramic foams. *Materials and Manufacturing Processes*, 33(15), 1648-1653.
- Gasbeton il sistema costruttivo completo, www.gasbeton.it.
- Gibson, L. J., Ashby, M. F., Harley, B. A. (2010). *Cellular materials in nature and medicine*. Cambridge University Press.
- Hammershøj, M.; Qvist, K. B. (2001) Research Note: Importance of Hen Age and Egg Storage Time for Egg Albumen Foaming. *Lebensmittel-Wissenschaft Technol. Food Science and Technology*, 34(2), 118-120.
- Han, B., Zhang, L., Ou, J. (2017). Smart and multifunctional concrete toward sustainable infrastructures (pp. 369-377). Singapore: Springer.
-

- Huisman, J. L., Schouten, G., Schultz, C. (2006). Biologically produced sulphide for purification of process streams, effluent treatment and recovery of metals in the metal and mining industry. *Hydrometallurgy*, 83(1-4), 106-113.
- Jiang, M. Q., Jin, X. Y., Lu, X. Q., Chen, Z. L. (2010). Adsorption of Pb (II), Cd (II), Ni (II) and Cu (II) onto natural kaolinite clay. *Desalination*, 252(1-3), 33-39.
- Johnson, T. M.; Zabik, M. E. (1981). Ultrastructural examination of egg albumen protein foams. *Journal of Food Science*, 46(4), 1237-1240.
- Kabbashi, N. A., Atieh, M. A., Al-Mamun, A., Mirghami, M. E., Alam, M. D. Z., Yahya, N. (2009). Kinetic adsorption of application of carbon nanotubes for Pb (II) removal from aqueous solution. *Journal of Environmental Sciences*, 21(4), 539-544.
- Kandah, M. I., Meunier, J. L. (2007). Removal of nickel ions from water by multi-walled carbon nanotubes. *Journal of hazardous materials*, 146(1-2), 283-288.
- Khraisheh, M. A. M., Al-Ghouti, M. A., Allen, S. J., Ahmad, M. N. (2005). Effect of OH and silanol groups in the removal of dyes from aqueous solution using diatomite. *Water Research*, 39(5), 922-932.
- Kingery W.D., Bowen H.K. and Uhlmann D.R. (1976). *Introduction to Ceramics*, 2nd edition, Wiley, New York.
- Kuo, C. Y., Lin, H. Y. (2009). Adsorption of aqueous cadmium (II) onto modified multi-walled carbon nanotubes following microwave/chemical treatment. *Desalination*, 249(2), 792-796.
- Lendlein, A., Trask, R. S. (2018). Multifunctional materials: concepts, function-structure relationships, knowledge-based design, translational materials research. *Multifunctional Materials*, 1(1), 010201.
- Lewis, R.J., Sr (Ed.). *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*. 12th ed. New York, NY: Van Nostrand Reinhold Co., 1993, p. 1057.
- Li, Y., Liu, F., Xia, B., Du, Q., Zhang, P., Wang, D., Wang Z., Xia, Y. (2010). Removal of copper from aqueous solution by carbon nanotube/calcium alginate composites. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1-3), 876-880.
- Lloyd E. Antonides. *Diatomite*. U.S.G.S., 1997.
- Montanaro, L., Jorand, Y., Fantozzi, G., Negro, A. (1998). Ceramic foams by powder processing. *Journal of the European Ceramic Society*, 18(9), 1339-1350.
- Nakamura, R., Doi, E. (2000). Egg Processing. *En Food Proteins: Processing Applications*. S. Nakai, and HW Modler (ed). pp: 171-207.
- Nave, R. (2016). *Abundances of the elements in the earth's crust*. Georgia State University.
- Nemat-Nasser S, Nemat-Nasser S, Plaisted T, Starr A and Vakil-Amirkhizi A (2005) *Multifunctional materials Biomimetics-Biologically Inspired Technologies* (Boca Raton, FL: CRC Press) chapter 12, pp 309-40
-

Park, H. G., Kim, T. W., Chae, M. Y., Yoo, I. K. (2007). Activated carbon-containing alginate adsorbent for the simultaneous removal of heavy metals and toxic organics. *Process Biochemistry*, 42(10), 1371-1377.

Pillay, K., Cukrowska, E. M., Coville, N. J. (2009). Multi-walled carbon nanotubes as adsorbents for the removal of parts per billion levels of hexavalent chromium from aqueous solution. *Journal of hazardous materials*, 166(2-3), 1067-1075.

Prud'homme, E.; Michaud, P.; Joussein, E.; Peyratout, C.; Smith, A.; Arrii-Clacens, S.; Clacens, J. M.; Rossignol, S. (2010). Silica fume as porogen agent in geoceramics at low temperature. *Journal of the European Ceramic Society*, 30(7), 1641-1648.

RSC- Royal society of chemistry "Cadmium", [<https://www.rsc.org/periodic-table/element/48/cadmium>]

Saggio-Woyansky, J., Scott, C. E., Minnear, W. P. (1992). Processing of porous ceramics. *American Ceramic Society Bulletin*, 71(11), 1674-1682.

Schwartzwalder, K., and Somers, A. V., "Method of Making Porous Ceramic Articles", US Pat. No. 3090094, May 21, (1963).

Sepulveda, P. (1997). Gelcasting foams for porous ceramics. *American Ceramic Society Bulletin*, 76(10), 61-65.

STANDARDS BY ISO/TC 206 Fine ceramics

Studart, A. R., Gonzenbach, U. T., Tervoort, E., Gauckler, L. J. (2006). Processing routes to macroporous ceramics: a review. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(6), 1771-1789.

Torquato, S., Hyun, S., & Donev, A. (2002). Multifunctional composites: optimizing microstructures for simultaneous transport of heat and electricity. *Physical review letters*, 89(26), 266601.

Verdolotti, L.; Liguori, B.; Capasso, I.; Errico, A.; Caputo, D.; Lavorgna, M.; Iannace, S. (2015). Synergistic effect of vegetable protein and silicon addition on geopolymeric foams properties. *Journal of materials science*, 50(6), 2459-2466.

Wang, H., Zhou, A., Peng, F., Yu, H., Yang, J. (2007). Mechanism study on adsorption of acidified multiwalled carbon nanotubes to Pb (II). *Journal of Colloid and Interface Science*, 316(2), 277-283.

Wang, Y. H., Lin, S. H., Juang, R. S. (2003). Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using various low-cost adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, 102(2), 291-302.

Zhang, X. G. (2001) *Electrochemistry of Silicon and its Oxide*; Kluwer Academic/Plenum Publishers: New York.

