



Ricerca di Sistema elettrico

# Sintesi, caratterizzazione e pretrattamenti di sorbenti a base di CaO supportati su cemento

Rosanna Viscardi, Stefano Stendardo

## SINTESI, CARATTERIZZAZIONE E PRETRATTAMENTI DI SORBENTI A BASE DI CaO SUPPORTATI SU CEMENTO

Rosanna Viscardi, Stefano Stendardo (ENEA)

Settembre 2016

### Report Ricerca di Sistema

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2015

Area: Generazione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio

Progetto: Cattura e sequestro della CO<sub>2</sub> prodotta dall'uso di combustibili fossili

Obiettivo a.1: Sviluppo di sorbenti solidi a base di CaO: utilizzo del grafene e di materiali a base di alluminio e silicio per la deposizione del calcio

Responsabile del Progetto: F.R. Picchia ENEA

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2.1 DIFFRATTOMETRIA A RAGGI X.....	5
2.2 POROSIMETRIA BET E BJH.....	6
2.3 SPETTROFOTOMETRIA XRF.....	6
3 DISCUSSIONE DEI RISULTATI.....	7

## Sommario

La cattura della CO<sub>2</sub> con materiali solidi attraverso cicli di assorbimento e rigenerazione del sorbente è una opzione promettente per la rimozione della CO<sub>2</sub> da gas di combustione e gas sintetici o combustibili. Pertanto la nostra attività di ricerca è stata focalizzata sullo studio di nuovi sorbenti per la cattura della CO<sub>2</sub> supportati su ceneri leggere (fly-ash) e cemento. In particolare, per migliorare l'attività catalitica e la stabilità di questi materiali, differenti precursori di sali di calcio (ossalati, acetati, nitrati, citrati) sono stati valutati. Inizialmente è stato scelto il nitrato di calcio come materiale di partenza. Inoltre, per ottimizzare la procedura sintetica di questi composti è stato studiato anche l'effetto della concentrazione dei sali di calcio sulle proprietà fisiche e chimiche di tali materiali. I sorbenti sono stati preparati mantenendo un carico costante della fase attiva (CaO) uguale al 30 e 50% w/w che è stata depositata sul supporto mediante impregnazione wet. I campioni preparati sono stati caratterizzati attraverso l'utilizzo delle tecniche di diffrazione a raggi X, spettrofotometria XRF, BET e termogravimetria. Ulteriori studi sono stati fatti sul cemento per valutare l'effetto del pretrattamento chimico e termico del supporto sulla capacità sorbente del materiale.

## 1. Introduzione

Una possibile evoluzione dello studio sui sorbenti solidi a base di CaO nella tecnologia CaL per la separazione della CO<sub>2</sub> ad alta temperatura è la sintesi di un materiale combinato sorbente e catalizzatore (Combined Sorbent-Catalytic Material, CSCM) per il reforming del metano e/o shift del CO e la simultanea separazione della CO<sub>2</sub> per la produzione di H<sub>2</sub>. Inoltre per potere rendere ancora di più sostenibile il processo CaL, in questo lavoro viene preso in considerazione il cemento per il supporto del sorbente a base di CaO.

## 2. Caratterizzazione dei materiali

Per poter caratterizzare i cambiamenti strutturali e morfologici, verificare quali sono le nuove fasi formatesi dopo il trattamento termico, e per poter eseguire un'analisi quantitativa del materiale, è stata eseguita sui supporti e sui sorbenti la diffrazione a raggi X (XRD). Oltre la diffrazione a raggi X sono state svolte altre analisi, quali la spettrofotometria XRF, il metodo Brunauer-Emmet-Teller (BET) e la termogravimetria, in modo da poter avere un confronto dettagliato sui diversi campioni.

### 2.1 *Diffrattometria a raggi X*

La diffrazione di raggi X è una delle tecniche di caratterizzazione più usate per studiare le proprietà strutturali dei materiali. La diffrazione di raggi X è una tecnica basata sull'interazione tra la radiazione X, caratterizzata dalla lunghezza d'onda dell'ordine di grandezza delle distanze interatomiche e gli atomi del materiale. Tale interazione consiste in una diffusione della radiazione incidente da parte degli atomi che permette di indagare strutturalmente la materia. Gli atomi costituenti la materia esposti ad un fascio primario di raggi X generano nuove radiazioni X che interferiscono fra loro dando luogo ad una interferenza costruttiva o distruttiva. Se noi consideriamo un reticolo cristallino come composto da piani di atomi separati da caratteristiche distanza interplanari rappresentate da tre indici (h k l), noti come indici di Miller, che determinano le orientazioni dei piani rispetto all'origine, il fenomeno di diffrazione può essere interpretato come la riflessione dei raggi X dovuta a quel set di piani. Infatti, si verifica interferenza costruttiva quando la condizione data dall'equazione di Bragg viene rispettata:

$$n \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl}$$

dove  $d_{hkl}$  è la distanza interplanare;

$\lambda$  è la lunghezza d'onda della radiazione X

e  $\theta_{hkl}$  è l'angolo di incidenza (e di riflessione) del fascio di raggi X rispetto ai piani investigati.

Le misure di diffrazione di raggi X vengono effettuate su polveri policristalline, su materiali amorfi e su liquidi.

Nella tecnica di diffrazione su polveri, il campione investigato è uno strato di polvere costituito da cristalli orientati casualmente. Le intensità diffuse sono raccolte in funzione dell'angolo di diffrazione e l'immagine di diffrazione consiste di picchi stretti. Ciascun picco cade ad un angolo per il quale si verifica interferenza costruttiva in accordo alla legge di Bragg per una certa distanza interplanare caratteristica di una certa famiglia di piani reticolari.

Nel caso di sostanze amorphe in cui si perde l'ordine a lungo raggio, i picchi stretti dei materiali cristallini sono sostituiti da larghe bande. In questi casi, i piani paralleli separati dalla stessa distanza e caratteristici dei reticoli cristallini che producono picchi intensi e stretti a causa dell'estesa interferenza costruttiva sono assenti.

Per campioni contenenti cristalli di dimensione inferiore a 200 Angstrom, come nel caso dei materiali nanostrutturati, i picchi di diffrazione risultano più larghi che nel caso dei cristalli di dimensioni maggiori. Infatti, per cristalli di dimensioni sufficientemente grandi e privi di stress, i picchi di diffrazione subiscono un

allargamento intrinseco dovuto al principio di indeterminazione di Heisenberg, al moto termico degli atomi attorno alle loro posizioni di equilibrio, e altri fattori strumentali come la non perfetta monocromaticità della radiazione X, imperfezioni nella geometria focalizzante dello strumento, e così via. Per i cristalli di dimensioni ridotte si verifica un ulteriore allargamento dei riflessi di diffrazione; più piccoli sono i cristalliti maggiore risulterà l'allargamento. La relazione tra la dimensione media dei cristallini privi di difetti e la larghezza a metà altezza è espressa dall'equazione di Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

dove:

D= dimensione media dei cristalliti;

$\lambda$  = lunghezza d'onda della radiazione X utilizzata ( $K\alpha$  Cu = 1.5457 Å);

$\beta$  = larghezza a metà altezza del picco, dovuta al solo contributo del campione, espressa in radianti;

K = è una costante il cui valore è vicino all'unità (in questo lavoro verrà assunta uguale a 0.9) ed è correlato sia alla forma dei cristalli che al modo in cui  $\beta$  è definito;

$\theta$  = angolo corrispondente al riflesso preso in considerazione per il calcolo, espresso in radianti.

I dati di diffrazione sono stati raccolti nei laboratori della Bruker-AXS attraverso un diffrattometro (D2 PHASER) che utilizza la geometria focalizzante di Bragg – Brentano. I dati ottenuti sono stati confrontati con la banca dati Powder Diffraction File (PDF) che ha consentito quindi di individuare le fasi presenti.

## 2.2 Porosimetria BET e BJH

Il porosimetro utilizzato per esaminare i campioni è il modello "Micromeritics ASAP 2000" che consta di una sezione di degasaggio e una di analisi. L'analisi BET (il cui nome deriva dai suoi ideatori Brunauer - Emmet - Teller) è la tecnica più importante per misurare l'area superficiale totale di un solido, il volume dei pori e la loro distribuzione con opportuni metodi e algoritmi: è un'analisi non distruttiva del campione e si basa sul fenomeno del fisisorbimento (o adsorbimento fisico) di un gas inerte, in genere azoto.

Mediante la misura sperimentale delle isoterme di fisisorbimento di N<sub>2</sub>, alla temperatura di ebollizione dell'N<sub>2</sub> stesso (77 K), è possibile determinare quando si è raggiunto un monostrato "statistico", cioè quando nell'isoterma la quantità di gas adsorbita equivale al ricoprimento completo di un solo strato.

Conoscendo allora il numero di molecole di gas necessarie a coprire la superficie del solido con un monostrato e nota l'area occupata da una singola molecola (per l'azoto 16.2 Å<sup>2</sup>) è possibile calcolare l'area superficiale del solido in esame.

Le isoterme di adsorbimento si ottengono riportando, in un riferimento cartesiano, il volume di N<sub>2</sub> adsorbito a una certa temperatura in funzione della pressione di adsorbimento, espressa come pressione relativa P/P<sub>0</sub> in cui P<sub>0</sub> è la pressione del vapore saturo del gas alla temperatura di lavoro.

Il volume specifico di azoto adsorbito permette la determinazione dell'area superficiale specifica (tecnica BET), del volume specifico e del diametro dei pori con il metodo BJH (Barrett - Joiner - Halenda).

## 2.3 Spettrofotometria XRF

In questa tecnica si opera attraverso l'irradiazione di un fascio di fotoni X ad alta energia, che eccitano gli elettroni presenti nelle orbite interne agli atomi degli elementi che compongono il campione da analizzare. Le lunghezze d'onda caratteristiche emesse sono separate attraverso un sistema di cristalli e rivelatori, l'intensità dei singoli elementi viene memorizzata ed elaborata, fornendo dei risultati in concentrazione degli elementi presenti nel campione analizzato, in riferimento a curve di calibrazione costruite con standard internazionali. Questa tecnica è quella

più diffusa per l'analisi quantitativa. La tecnica XRF (Fluorescenza a Raggi X) mediante l'impiego di appropriati standard di riferimento, permette l'analisi elementare non distruttiva di un'ampia gamma di materiali con un elevato livello di precisione specialmente ad alte concentrazioni. I punti di forza di un'analisi di questo tipo sono la facilità di preparazione del campione e la possibilità di analizzare sia materiali conduttivi (metalli) ed anche materiali non conduttivi (ossidi, vetro, ceramica, plastica, cemento etc.), nonché l'analisi di liquidi, (olio, acqua, idrocarburi, etc.) con limiti di rilevabilità nell'ordine di parti per milione (ppm). La XRF è in grado di rivelare tutti gli elementi chimici compresi tra il Sodio e l'Uranio.

I dati di spettrofotometria sono stati raccolti nei laboratori della Bruker-AXS attraverso lo spettrofotometro S2 RANGER che consente di ottenere delle misure quantitative molto accurate per gli elementi di principale interesse. Tutte le misure sono state eseguite usando i coefficienti di calibrazione del software della Bruker GEO-QUANT M. I campioni sono stati macinati per 60 s in un mulino a palle e poi calcinati a 950°C per 1 ora. Successivamente 0.9 g di campione è stato miscelato e fuso con 9 g di tetraborato di Litio (47.5%), metaborato di Litio (47.5%) e bromuro di litio (0.5%).

### 3 Discussione dei risultati

La nostra attività di ricerca è stata focalizzata sullo studio di nuovi sorbenti per la cattura della CO<sub>2</sub> supportati su una matrice di silicati come le fly-ash o il cemento.

Lo spettro dei raggi X delle fly-ash utilizzate in questo lavoro (Figura 1) presenta una struttura prevalentemente vetrosa (silice amorfa) e quindi reattiva, alla quale sono associate fasi cristalline quali mullite (70%), quarzo (27%) e magnetite (3.4%). A tal proposito, in questo report il supporto delle fly-ash verrà indicato semplicemente con il termine mullite.

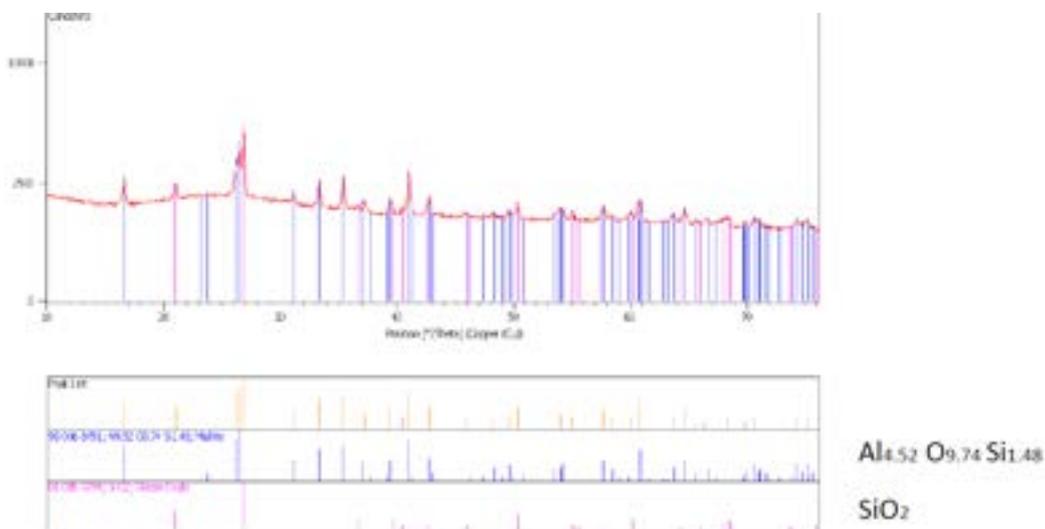


Figura 1. Spettro XRD delle fly-ash

Il diffrattogramma del cemento riportato qui sotto (Figura 2) invece rivela la prevalenza della calcite e di differenti fasi cristalline di silicato di calcio.

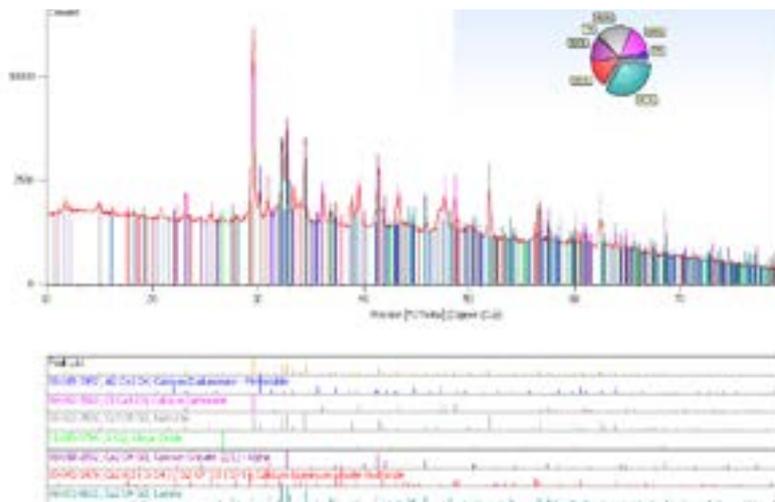


Figura 2. Spettro XRD del cemento

I sorbenti supportati su cemento e mullite sono stati sintetizzati seguendo la procedura sintetica descritta da Li in letteratura (2005) [1] con alcune piccole variazioni. Tutti i materiali sono stati preparati utilizzando i nitrati come precursore e mantenendo costante il contenuto della fase attiva (CaO) uguale al 30% in peso. Il Nitrato di Calcio,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , e il supporto (cemento o mullite) sono stati disciolti in una miscela di alcol isopropilico e acqua distillata. La soluzione è stata agitata per un’ora a 75°C alla velocità di 850 rpm. Lo slurry così prodotto è stato essiccato a 120 °C per 18 ore ottenendo uno strato solido di materiale precursore del sorbente. Tale prodotto è stato macinato e riscaldato a 500 °C per 3 ore per permettere agli ossidi di azoto di lasciare il materiale utilizzando una rampa di riscaldamento di 10°C al minuto. Il materiale calcinato è stato nuovamente macinato e riscaldato direttamente a 850 °C per 1,5 ore con una rampa di temperatura uguale a 5°C al minuto. 0.2M, 0.8M e 1.6M sono state le concentrazioni delle soluzioni di Nitrato di Calcio sperimentate.

Nonostante sia il metodo sintético più utilizzato in catalisi, un problema molto frequente nell’impregnazione wet è che il carico reale è sempre più basso di quello teorico. In tal senso, la fluorescenza dei raggi X effettuata su tutti materiali preparati, ha confermato che tutto l’ossido di calcio è stato depositato sul supporto attraverso il metodo sintético adottato in questo lavoro sperimentale. Di seguito vengono riportati i risultati dell’analisi elementare (Tabella 1) e lo spettro EDX di una zona interna dei campioni supportati su cemento e mullite preparati a partire da una soluzione di nitrato di Calcio uguale a 0.8M (Figura 3); oltre alla fase maggioritaria di ossido di calcio (40% in peso per i materiali supportati sul cemento), sono presenti piccole quantità di ossido di silicio e di ossido di alluminio in quantità maggiori nei campioni supportati su mullite.

Tabella 1. Analisi EDX

Elemento	Cemento	CaO/Cemento	Mullite	CaO/Mullite
	<i>% in peso</i>	<i>% in peso</i>	<i>% in peso</i>	<i>% in peso</i>
<b>Ca</b>	<b>19.64</b>	<b>41.73</b>	<b>0.40</b>	<b>29.6</b>
Si	34.44	5.63	54.03	21.79
Al	3.84	1.85	32.70	13.09
Mg	3.37	1.36	0.77	0.34
S	2.46	0.96	0.00	0.00
Fe	1.71	0.65	3.74	1.31
Na	0.29	0.15	0.17	0.04
K	0.53	0.21	5.14	2.05
Ti	0.16	0.06	1.15	0.45

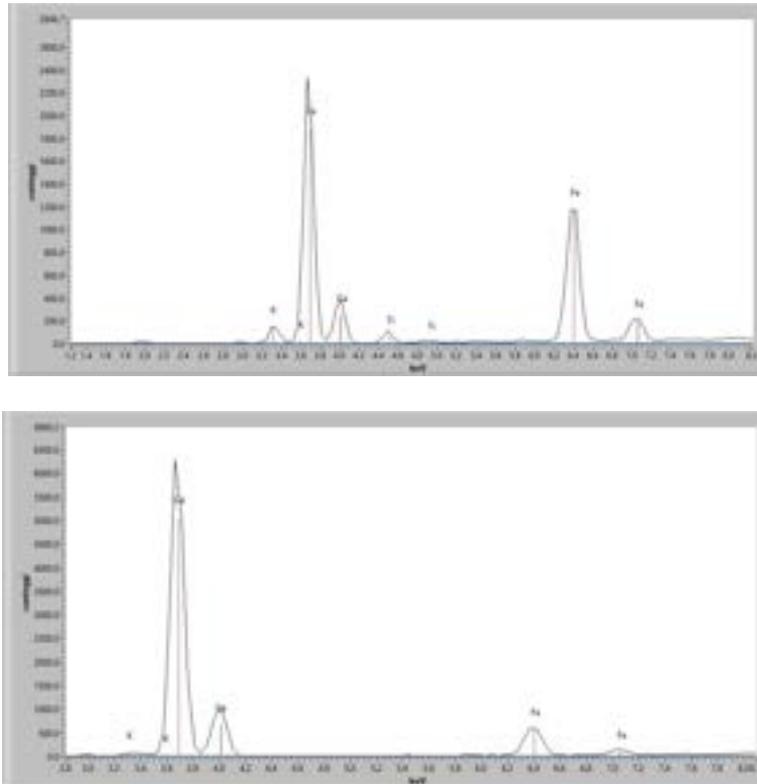


Figura 3. Spettro EDX dei campioni supportati su mullite (in alto) e su cemento (in basso)

L'analisi EDX su parti diverse dei campioni conferma, a meno dell'errore sperimentale, i dati riportati in Tabella 1; mettendo in evidenza una composizione omogenea su tutto il campione. In particolare, le numerose prove di riproducibilità condotte sulla mullite hanno evidenziato un'accuratezza e una riproducibilità molto alta (Tabella 2) di queste misure XRF.

Tabella 2. Test di riproducibilità delle misure XRF su mullite

	Ca	Si	Al	Mg	Fe	Na	K	Ti	Mn
<b>1</b>	0.46	54.92	33.25	0.84	3.80	0.19	5.12	1.16	0.03
<b>2</b>	0.45	54.73	33.20	0.81	3.78	0.13	5.08	1.19	0.03
<b>3</b>	0.46	54.87	33.41	0.81	3.78	0.16	5.17	1.17	0.03
<b>4</b>	0.43	54.82	33.29	0.77	3.80	0.17	5.12	1.17	0.03
<b>5</b>	0.41	54.92	33.32	0.86	3.78	0.15	5.13	1.17	0.03
<b>6</b>	0.40	54.93	33.37	0.82	3.79	0.08	5.19	1.15	0.03
<b>7</b>	0.49	54.97	33.49	0.84	3.80	0.23	5.19	1.15	0.04
<b>8</b>	0.41	54.96	33.36	0.84	3.77	0.07	5.11	1.15	0.03
<b>9</b>	0.40	54.67	33.14	0.83	3.74	0.13	5.09	1.16	0.04
<b>10</b>	0.47	55.15	33.49	0.85	3.81	0.09	5.21	1.19	0.03
<b>Media</b>	0.44	54.89	33.33	0.83	3.78	0.14	5.14	1.17	0.03
<b>Dev.St.</b>	0.03	0.13	0.11	0.02	0.02	0.05	0.04	0.01	0.00
<b>Rel. Dev. St.</b>	7.20	0.23	0.33	2.98	0.52	34.20	0.84	1.22	3.65

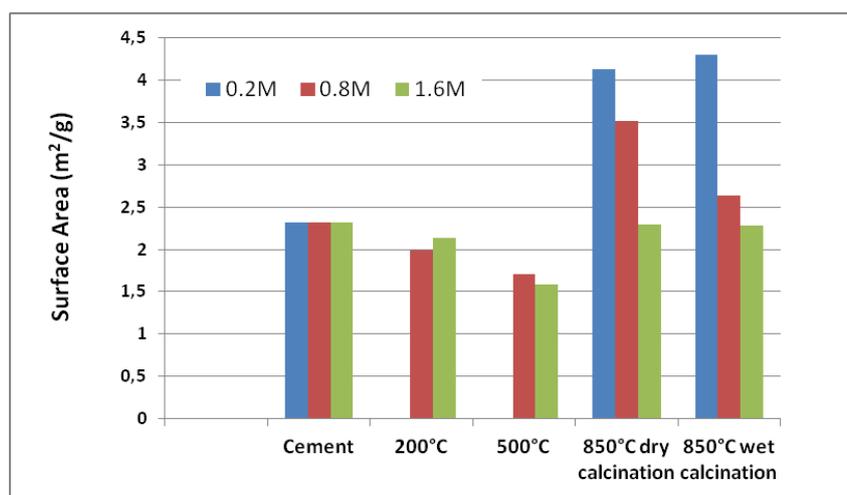
Nella seguente tabella sono riportate l'area superficiale, il volume totale dei pori e la distribuzione delle dimensioni dei pori misurati attraverso esperimenti di adsorbimento-desorbimento di azoto (Micromeritics ASAP 2020). Il volume totale dei pori è stato calcolato dalla quantità di N<sub>2</sub> adsorbita alla pressione relativa (P/P<sub>0</sub>) di 0.99. L'area superficiale totale è stata valutata usando il metodo BET. Ogni materiale è stato degassato a 200°C per 15 ore prima di ogni misura.

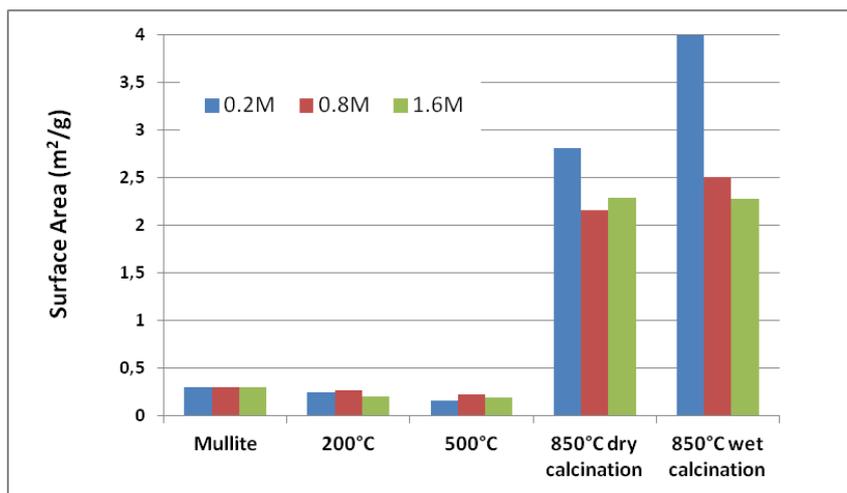
**Tabella 2. Proprietà fisiche dei materiali sintetizzati**

Materiale	Sintesi & Trattamento Termico	Caratterizzazione		
		BET		
		S.A., m <sup>2</sup> /g	PSD nm	P.V. cm <sup>3</sup> /g
<b>Cemento</b>		2.32	11.6	0.007
<b>Mullite</b>		0.30	13.5	0.001
30% w/w CaO/Cemento	Soluzione 0.8M Aria; 120°C_18h	1.99	25.8	0.013
30% w/w CaO/Mullite	Soluzione_0.8M Aria; 120°C_18h	0.27	27.0	0.002
30% w/w CaO/Cemento	Soluzione 1.6M Aria; 120°C_18h	1.40	25.0	0.008
30% w/w CaO/Mullite	Soluzione 1.6M Aria; 120°C_18h	0.21	26.8	0.001
30% w/w CaO/Mullite	Soluzione 1.6M Aria 120°C_18h	0.10	36.0	0.001
30% w/w CaO/Cemento	Soluzione 1.6M Aria; 120°C_18h	2.14	21.0	0.011
30% w/w CaO/Mullite	Soluzione 0.2M Aria; 120°C_18h	0.25	31.7	0.001
30% w/w CaO/Cemento	Soluzione 0.8M Aria; 500°C_3h_10°C/min	1.71	29.0	0.010
30% w/w CaO/Mullite	Soluzione 0.8M Aria; 500°C_3h_10°C/min	0.22	22.0	0.001
30% w/w CaO/Cemento	Soluzione 1.6M Aria; 500°C_3h_10°C/min	0.12	41.1	0.001
30% w/w CaO/Mullite	Soluzione 1.6M Aria; 500°C_3h_10°C/min	0.13	23.4	0.001
30% w/w CaO/Mullite	Soluzione 1.6M Aria; 500°C_3h_10°C/min	0.19	22.5	0.001
30% w/w CaO/Cemento	Soluzione 1.6M Aria; 500°C_3h_10°C/min	1.59	27.0	0.010
30% w/w CaO/Mullite	Soluzione 0.2M Aria; 500°C_3h_10°C/min	0.16	16.7	0.001
30% w/w CaO/Cemento	Soluzione 0.2M Aria; 850°C_1.5h_10°C/min Aggiunta di acqua	4.30	16.8	0.018
30% w/w CaO/Mullite	Soluzione 0.2M Aria; 850°C_1.5h_10°C/min Aggiunta di acqua	1.51	5.8	0.008
30% w/w CaO/Cemento	Soluzione 0.8M Aria; 850°C_1.5h_10°C/min Aggiunta di acqua	2.64	14.7	0.010
30% w/w CaO/Mullite	Soluzione 0.8M Aria; 850°C_1.5h_10°C/min Aggiunta di acqua	2.51	24.4	0.015
30% w/w CaO/Mullite	Soluzione 1.6M Aria; 850°C_1.5h_10°C/min Aggiunta di acqua	2.76	27.5	0.019

30% w/w CaO/Cemento	Soluzione 1.6M Aria; 850°C_1.5h_10°C/min Aggiunta di acqua	2.28	15.0	0.008
30% w/w CaO/Mullite	Soluzione 0.2M Aria; 850°C_1.5h_10°C/min Aggiunta di acqua	3.82	35.4	0.033
30% w/w CaO/Cemento	Soluzione 0.2M Aria; 850°C_1.5h_10°C/min;	4.13	18.1	0.019
30% w/w CaO/Mullite	Soluzione 0.2M Aria; 850°C_1.5h_10°C/min	1.63	5.4	0.007
30% w/w CaO/Cemento	Soluzione 0.8M Aria; 850°C_1.5h_10°C/min	3.52	16.4	0.014
30% w/w CaO/Mullite	Soluzione 0.8M Aria; 850°C_1.5h_10°C/min	2.16	26.0	0.013
30% w/w CaO/Mullite	Soluzione 1.6M Aria; 850°C_1.5h_10°C/min	2.47	31.5	0.019
30% w/w CaO/Cemento	Soluzione 1.6M Aria; 850°C_1.5h_10°C/min	2.29	14.5	0.008
30% w/w CaO/Mullite	Soluzione 0.2M Aria; 850°C_1.5h_10°C/min	2.81	30.4	0.021

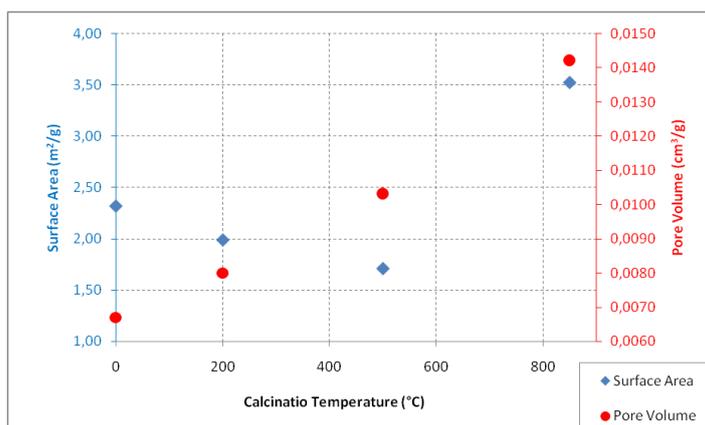
Dai risultati riportati in Tabella 2, è evidente che l'effetto della concentrazione del precursore sulle proprietà porose di questi materiali è molto debole. L'area superficiale diminuisce all'aumentare della concentrazione del precursore in quanto è possibile un'agglomerazione delle particelle con formazione quindi di particelle con dimensioni più grandi. In particolare, 0.2 mol/L sembra essere la concentrazione migliore per la sintesi di questi materiali supportati su mullite e cemento. Durante questa fase sperimentale è stato anche valutato l'effetto dell'idratazione nella calcinazione a 850°C ma con scarsi risultati (Figura 4). Il cemento ha un'area superficiale più alta ( $2.32 \text{ m}^2/\text{g}$ ) rispetto a quello della mullite ( $0.30 \text{ m}^2/\text{g}$ ).





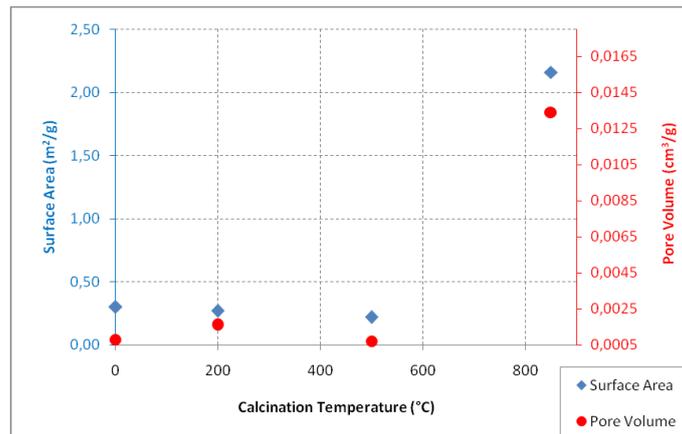
**Figura 4. Effetto della concentrazione del precursore sull'area superficiale dei campioni supportati su cemento e mullite calcinati a varie temperature**

La relazione tra area superficiale dei campioni supportati su cemento calcinati a differenti temperature e il volume totale dei pori è illustrata in Figura 5.



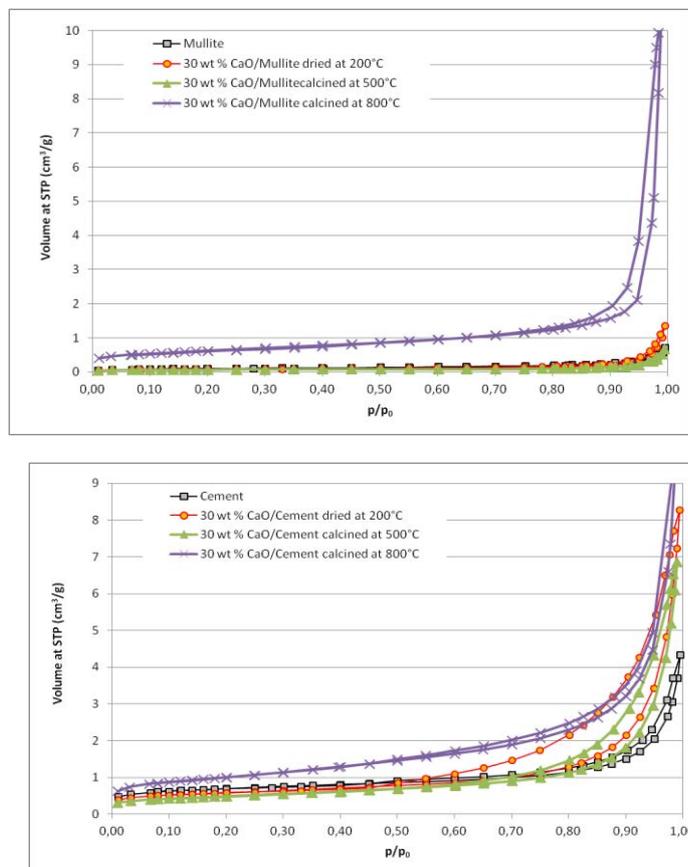
**Figura 5. Variazioni dell'area superficiale e del volume totale dei pori nei campioni supportati su cemento calcinati a varie temperature**

Si può notare che l'area superficiale di questi materiali diminuisce con l'aumentare della temperatura di calcinazione dovuto all'incremento delle dimensioni delle particelle e al grado di agglomerazione in seguito alla sinterizzazione che avviene nel materiale. Inoltre, la diminuzione dell'area superficiale nell'intervallo di temperatura di 100°C – 600°C dovuta all'eliminazione del nitrato e all'acqua legata chimicamente con la formazione dell'ossido di calcio, è stata confermata anche negli esperimenti della TGA e DTG (Figura 10). A temperature superiori a 650°C, si può osservare un aumento dell'area superficiale presumibilmente dovuto ad una trasformazione di fase e alla distruzione di pori fini a temperature più alte.



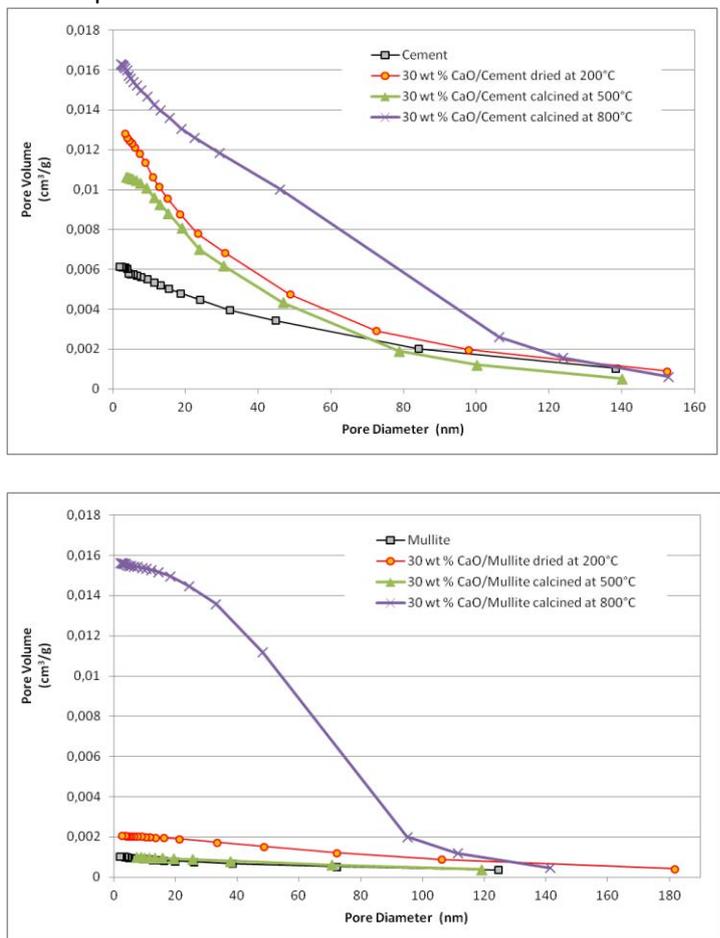
**Figura 6** Variazioni dell'area superficiale e del volume totale dei pori nei campioni supportati su mullite calcinati a varie temperature

Con l'aumento della temperatura di calcinazione, anche l'area superficiale e il volume dei pori dei materiali supportati su mullite aumenta a temperature superiori a 650°C (Figura 6). Tutti i sorbenti sintetizzati hanno un'area superficiale più alta rispetto al supporto tal quale. La Figura 7 mostra le isoterme dei supporti e dei campioni calcinati tra 200°C e 800°C. Le isoterme di questi campioni corrispondono a tipiche isoterme di tipo II che è associata ad un adsorbimento che avviene su un solido macroporoso o non poroso. Inoltre, l'isteresi per questi materiali è di tipo H3 che suggerisce la presenza di pori interstiziali dovuti ad aggregati di particelle a foglietti.



**Figura 7.** Isotherme di adsorbimento/desorbimento di azoto dei sorbenti supportati su cemento e mullite calcinati a differenti temperature

Nella Figura 8 è rappresentata la distribuzione dei pori dei materiali calcinati a differenti temperature ottenuti mediante metodo BJH. Questi picchi indicano che la distribuzione dei pori è molto stretta con micropori e mesopori nei materiali. L'incremento dei volume dei pori è derivato dall'agglomerazione delle particelle che conducono alla sinterizzazione dei pori più piccoli con la diminuzione dell'omogeneità delle dimensioni e numero dei pori.



**Figura 8. Distribuzione delle dimensioni dei pori dei sorbenti sintetizzati e calcinati a differenti temperature**

Indipendentemente dalla concentrazione della soluzione del nitrato di calcio, tutti i campione calcinati a 850°C hanno sempre presentato le stesse fase cristalline in tutti i materiali preparati; in particolare nei sorbenti supportati su mullite le principali fasi rivelate sono state  $Al_2Ca_2O_5$ ,  $Ca_2SiO_4$  e  $Al_2CaO_4$  mentre per quelli supportati su cemento sono stati individuati il carbonato di calcio, l'ossido di silicio e vari silicati di calcio (Figura 9).

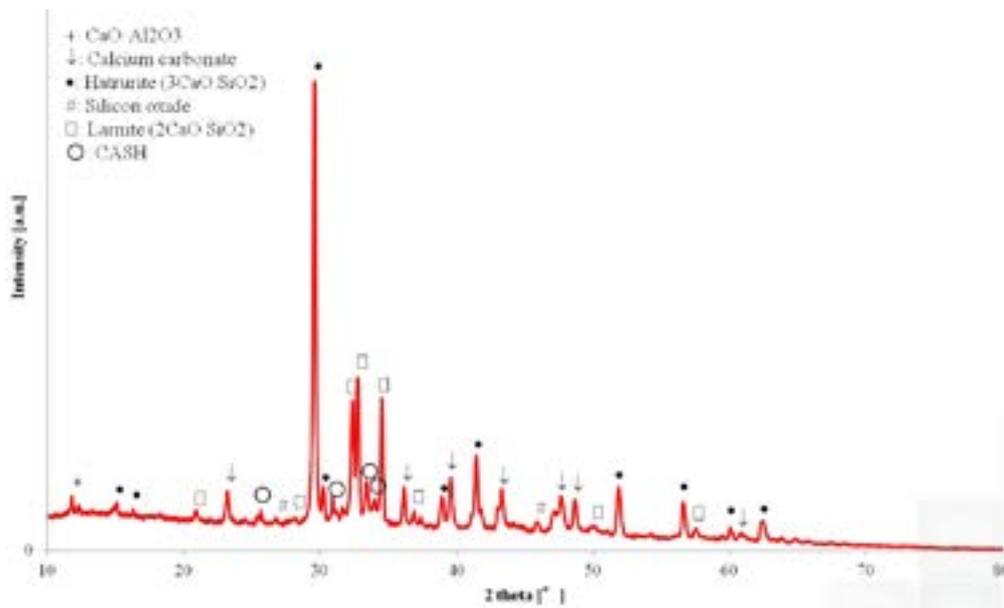
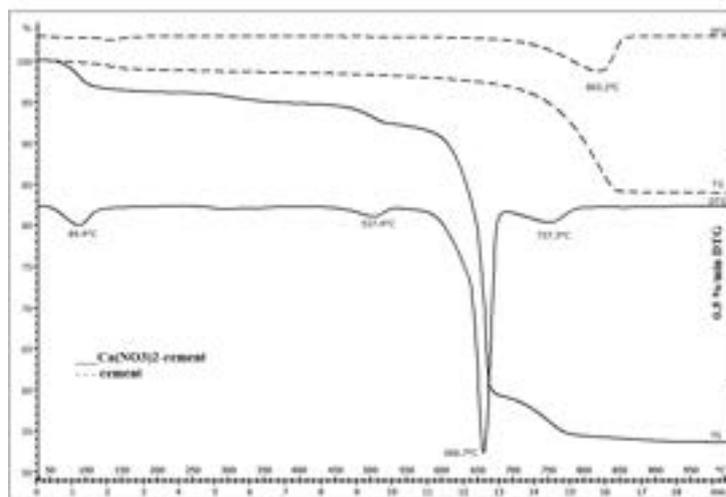
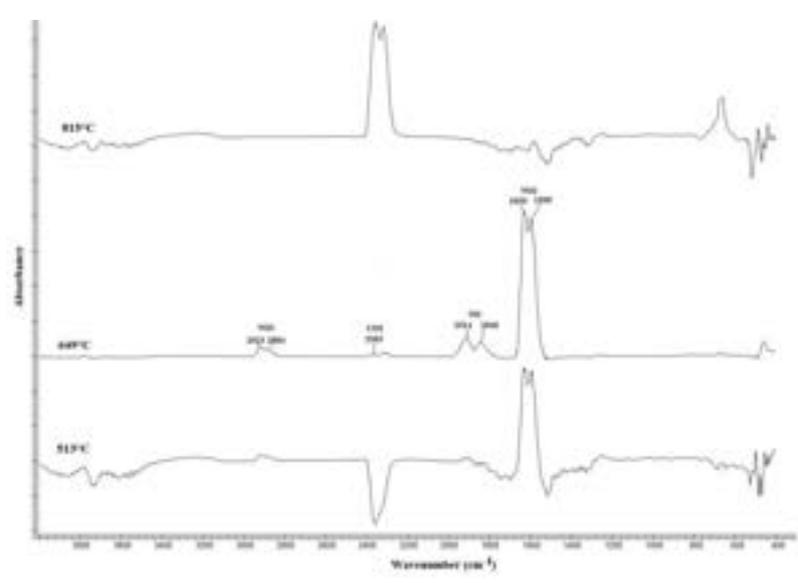
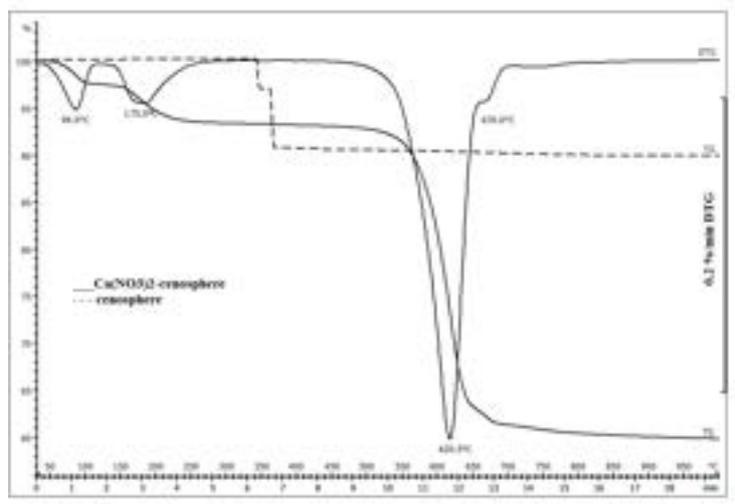


Figura 9. Spettro XRD dell'ossido di calcio supportato sul cemento calcinato a 850°C

I sorbenti sono stati anche analizzati con analisi termogravimetriche che hanno ulteriormente confermato il carico teorico di ossido di calcio (30% in peso); quindi, tutto l'ossido metallico è stato depositato sul supporto. In particolare, il carico di ossido di calcio legato al cemento è risultato essere maggiore del 40% in peso a causa della presenza di carbonato di calcio nel supporto. L'analisi TGA mostra una prima perdita di peso dovuto al desorbimento dell'acqua al di sotto dei 100°C. Questa è seguita da una seconda perdita di peso tra 530°C e 670°C, corrispondente alla perdita dei nitrati. A 737°C il carbonato di calcio presente nel supporto si decompone in ossido di calcio e anidride carbonica. La perdita di peso emerso dalla TGA è stata anche confermata dalla perdita di peso osservata alla fine di ogni calcinazione del materiale.





**Figura 10. Curve TG and DTG della decomposizione termica del CaO supportato su cemento e mullite**

Per migliorare la stabilità e la capacità sorbente di questi materiali, il cemento è stato sottoposto ad alcuni pretrattamenti termici e chimici prima della deposizione della fase attiva, il cui carico è stato aumentato e portato al 50% in peso.

Con il pretrattamento termico il cemento è stato calcinato a 900°C per 3 ore utilizzando una rampa di temperatura di 5°C al minuto. Successivamente è stato macinato e impiegato per la deposizione della fase attiva seguendo le indicazioni ottenute dagli studi condotti sul miglioramento della procedura sintetica descritti in precedenza. A tal proposito infatti si è proceduto all'utilizzo della concentrazione della soluzione di Nitrato di Calcio uguale a 0.2M mentre la prima calcinazione è stata effettuata a 600°C per 3 ore in quanto a tale temperatura vi è la completa eliminazione dei nitrati dal sorbente.

Nel pretrattamento chimico il cemento è stato lavato con una soluzione 1M di HCl per 2 ore alla temperatura di 80°C. La soluzione è stata raffreddata e filtrata mentre il residuo è stato riscaldato a 60° in stufa per una notte.

## 4 Conclusioni

Nonostante sia il metodo sintetico più utilizzato in catalisi, un problema molto frequente nell'impregnazione wet è che il carico reale è sempre più basso di quello teorico. In tal senso, la fluorescenza dei raggi X ha confermato che tutto l'ossido di calcio è stato depositato sul supporto attraverso il metodo sintetico adottato in questo lavoro sperimentale. L'influenza della concentrazione del precursore sulle proprietà porose di questi materiali è stata osservata essere molto debole. L'area superficiale diminuisce all'aumentare della concentrazione del precursore in quanto è possibile un'agglomerazione delle particelle con formazione quindi di particelle con dimensioni più grandi. In particolare, 0.2 mol/L sembra essere la concentrazione migliore per la sintesi di questi materiali supportati su mullite e cemento. Durante questa fase sperimentale è stato anche valutato l'effetto dell'idratazione nella calcinazione a 850°C ma con scarsi risultati.

## 5 Riferimenti bibliografici

- [1] Li, Z. S., N. S. Cai, Y. Y. Huang and H. J. Han, "Synthesis, Experimental Studies and Analysis of a New Calcium-Based Carbon Dioxide Sorbent," *Energy Fuels* **19**, 1447–1452 (2005)