



Ricerca di Sistema elettrico

Sintesi di un materiale CSCM (Combined Sorbent-Catalytic Material), supportato su cemento, con approccio biomass-templated

Rosanna Viscardi, Stefano Stendardo

SINTESI DI UN MATERIALE CSCM (COMBINED SORBENT-CATALYTIC MATERIAL), SUPPORTATO SU CEMENTO,
CON APPROCCIO BIOMASS-TEMPLATED

Rosanna Viscardi, Stefano Stendardo - ENEA

Settembre 2017

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2016

Area: Generazione di energia con basse emissioni di carbonio

Progetto: Polo Tecnologico del SULCIS: Tecnologie e Metodologie "Low Carbon" e Edifici a Energia Quasi Zero (nZEB)

Obiettivo: Parte A - c.1 - Materiali 'low cost' e innovativi per processi di decarbonizzazione e rigenerazione di sorbenti di CO₂

Task c.1.1 - Sintesi di nuovi materiali per processi di cattura e riuso del carbonio: Sintesi di un materiale CSCM (Combined Sorbent-Catalytic Material), supportato su cemento, con approccio *biomass-templated*

Responsabile del Progetto: Franca Rita Picchia, ENEA

Indice

| | |
|--|----|
| SOMMARIO..... | 4 |
| 1 INTRODUZIONE..... | 5 |
| 2 CARATTERIZZAZIONE DEI MATERIALI..... | 6 |
| 2.1 DIFFRATTOMETRIA A RAGGI X..... | 6 |
| 2.2 POROSIMETRIA BET E BJH..... | 7 |
| 2.3 SPETTROFOTOMETRIA XRF..... | 7 |
| 2.4 SPETTROSCOPIA IR..... | 8 |
| 3 DISCUSSIONE DEI RISULTATI..... | 9 |
| 4 CONCLUSIONI..... | 15 |
| 5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI..... | 15 |

Sommario

L'attività ha come principale obiettivo di implementare un processo di sintesi facilmente ingegnerizzabile in cui i materiali utilizzati per la preparativa abbiano un basso o nullo impatto ambientale. La tecnica della biomass-templated è stata utilizzata per aumentare la capacità di cattura della CO₂ dei materiali supportati sul cemento finora sintetizzati e caratterizzati nella precedente annualità. Per facilitare il confronto con questi catalizzatori anche questa volta il precursore del sale di calcio è stato il Nitrato. I sorbenti sono stati preparati mantenendo un carico costante del supporto uguale al 60% w/w e variando i rapporti di biomassa e fase attiva. Per la sintesi biomass-templated dei sorbenti solidi a base di CaO supportati su cemento sono stati utilizzati due materiali di origine organica come l'amido di mais e semi di rosa canina. La fase attiva e il materiale organico sono stati depositati sul cemento mediante impregnazione wet in soluzione acquosa sia deionizzata che mineralizzata. I primi risultati sulla porosimetria confermano l'effetto positivo dell'aggiunta di biomassa sui sorbenti in quanto si ha un aumento della porosità nei campioni sintetizzati. Inoltre, quando la sintesi viene effettuata con acqua marina tale effetto diminuisce in quanto probabilmente il punto di fusione più basso di Na₂O causa una sinterizzazione dovuto all'eccesso degli ioni Na⁺ nel materiale.

Sulla base delle prime indicazioni positive di modifica delle proprietà strutturali dei sorbenti sintetizzati attraverso questo approccio, si può concludere che questi materiali organici essendo facilmente disponibili e poco costosi rispetto ai convenzionali templates organici, non dovrebbero significativamente aumentare il costo della sintesi del bio-sorbente.

1 Introduzione

L'IPCC, il Climate Panel dell'Onu, afferma nei suoi documenti ufficiali che è "assolutamente verosimile che l'uso dei combustibili fossili sia la causa principale del riscaldamento globale degli ultimi 50 anni". Gran parte delle emissioni climalteranti in atmosfera derivano dai combustibili fossili, sia per uso energetico che per i trasporti, camion, navi, aerei [1]. Pertanto, sono state sviluppate alcune tecnologie di cattura e sequestro della CO₂ che permettono di separare il biossido di carbonio emesso dagli impianti alimentati a combustibili fossili e di neutralizzarlo in maniera definitiva sottraendolo così alla quota rilasciata in atmosfera [3,4]. Il sistema di "Calcium-looping" si inserisce fra le tecniche innovative di cattura della CO₂ [5-9]. Esso sfrutta la reazione di carbonatazione di un sorbente a base di ossido di calcio per separare l'anidride carbonica dai gas combustibili; il carbonato di calcio originato è quindi rigenerato fornendo calore attraverso l'ossicombustione di carbone. Questo implica basse penalizzazioni energetiche perché gran parte del calore per rigenerare il sorbente è recuperabile. Uno svantaggio, da analizzare, è invece rappresentato dalla perdita di efficacia del sorbente durante i cicli di assorbimento e rigenerazione [10-12]. Inoltre, i sorbenti sono anche sottoposti a severi processi di frammentazione e attrito che provocano l'utilizzo di un nuovo sorbente fresco [13-16]. Quindi, la sintesi di sorbenti per la cattura della CO₂ con una buona resistenza all'attrito risulta essere necessaria. Sono state sviluppate molte tecnologie di granulazione per preparare vari sorbenti, e tra i metodi più comuni vi sono l'estrusione [16-23], la pellettizzazione [24-29] e l'estrusione-sferonizzazione [30]. In ogni caso, la capacità di cattura della CO₂ dei pellets a base di CaO è inferiore a quella corrispondente al sorbente in polvere. Ciò è dovuto principalmente alla granulazione che causa un addensamento del materiale e quindi, la distruzione della struttura porosa [25,30].

Per questo motivo, un metodo semplice ed economico è stato proposto per aumentare la capacità di cattura della CO₂ dei pellets a base di CaO attraverso l'aggiunta di materiale di origine organica [29-33]. Sono stati utilizzati vari materiali come il riso [29], la cellulosa microcristallina [30], foglie di aceri [31], l'amido [32] e fiori [33]. E' stato trovato che i materiali a base di biomassa sono più efficienti nella cattura della CO₂ [34] in quanto vi è la generazione di una microstruttura porosa attraverso la degradazione termica del materiale bio-organico ad elevate temperature. Comunque, ci sono ancora pochi studi in letteratura sull'effetto positivo della sintesi *biomass-templated* sulla capacità sorbente dei materiali a base di CaO. A tal proposito, la ricerca potrebbe essere focalizzata sullo studio di nuovi materiali a base di biomassa che sono più efficienti nella cattura della CO₂. Inoltre, sebbene sia ancora oggetto di approfondimento, è generalmente accettato che la resistenza all'attrito dovrebbe diminuire con l'aggiunta del materiale organico.

In questo lavoro, due tipi di materiale bio-organico sono stati utilizzati come *templates*: l'amido di mais e la rosa canina. Tutti i sorbenti sono stati caratterizzati per valutare l'effetto della biomassa sulla struttura chimico-fisica.

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), la termogravimetria e la spettroscopia IR 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;

λ è la lunghezza d'onda della radiazione X

e θ_{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 amorfe 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;

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

β = 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 β è definito;

θ = 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 N₂, alla temperatura di ebollizione dell'N₂ 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 Å²) è possibile calcolare l'area superficiale del solido in esame.

Le isoterme di adsorbimento si ottengono riportando, in un riferimento cartesiano, il volume di N₂ adsorbito a una certa temperatura in funzione della pressione di adsorbimento, espressa come pressione relativa P/P₀ in cui P₀ 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%).

2.4 Spettroscopia IR

La spettroscopia IR è una spettroscopia di assorbimento vibrazionale. La radiazione utilizzata è quella infrarossa, ovvero quella parte di spettro elettromagnetico compreso tra le regioni del visibile e delle microonde ($20 - 14000 \text{ cm}^{-1}$), anche se l'interesse pratico è limitato alla zona del medio IR ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$). L'assorbimento di radiazioni IR da parte delle molecole porta a un salto tra due livelli vibrazionali. La condizione necessaria, ma non sufficiente, affinché una molecola assorba una radiazione IR è che l'energia della radiazione sia uguale alla differenza tra due livelli vibrazionali della molecola. Infatti vengono osservate nell'infrarosso solo quelle vibrazioni che portano ad una variazione del momento dipolare della molecola stessa. Il campo elettrico alternante, prodotto dal cambiamento della distribuzione di carica che si accompagna alla vibrazione, accoppia la vibrazione della molecola al campo elettrico oscillante della radiazione e si osserva un assorbimento.

Ogni gruppo funzionale può avere più modi vibrazionali che corrispondono ad energie diverse (ad esempio stretching e bending); lo stesso gruppo funzionale in differenti molecole presenta moti vibrazionali specifici, che si traducono in bande di assorbimento collocate a frequenze caratteristiche (dette frequenze di gruppo), influenzate solo marginalmente dalla complessità della struttura molecolare.

Uno spettro IR si ottiene irraggiando il campione con un intervallo piuttosto ampio di radiazione infrarossa e a ogni lunghezza d'onda si osserva se la radiazione viene assorbita dal campione a seconda dei gruppi funzionali presenti nella molecola.

Un parametro importante degli spettri IR è dato dalla risoluzione, ovvero dalla capacità dello strumento di discriminare due picchi adiacenti; solitamente la maggior parte degli spettri viene registrato con una risoluzione di 4 cm^{-1} . La variazione della risoluzione ha importanti conseguenze non solo sulla qualità spettrale ma anche sui tempi di registrazione degli spettri: infatti aumentare la risoluzione significa aumentare sensibilmente il tempo necessario per ottenere uno spettro.

Per molti anni lo spettro infrarosso è stato registrato facendo passare una radiazione IR attraverso il campione ed effettuando la scansione dello spettro ruotando un elemento disperdente (prisma o reticolo a diffrazione); le aree di assorbimento (picchi) venivano rivelate e stampate come grafico delle intensità in funzione delle frequenze. Il monocromatore poteva essere inserito prima o dopo il campione.

La spettrometria infrarossa sta vivendo negli ultimi anni una seconda giovinezza, questo grazie allo sviluppo degli spettrometri IR a trasformata di Fourier (FT-IR), che presentano numerosi vantaggi rispetto alla tradizionale spettrometria dispersiva. La radiazione, che contiene tutte le lunghezze d'onda IR, viene divisa in due raggi da un beam splitter (che riflette il 50% della luce e trasmette il restante 50%). Un raggio percorre una distanza fissa, venendo riflesso da uno specchio fisso, mentre l'altro una distanza variabile, venendo riflesso da uno specchio mobile.

Le due radiazioni tornano quindi al beam splitter dove si ricombinano e sono riflesse verso il campione. Le diverse lunghezze dei due percorsi portano ad una sequenza di interferenze costruttive e distruttive e, conseguentemente, a variazioni nelle intensità. In questo modo si ottiene un'interferogramma (insieme di massimi e minimi), il quale è però di difficile interpretazione e viene trasformato in spettro mediante un procedimento matematico detto trasformata di Fourier. I vantaggi che questa strumentazione offre sono molteplici. Poiché non viene utilizzato un monocromatore e tutte le

frequenze della radiazione passano simultaneamente sul campione, si ha un notevole risparmio di tempo con la possibilità di accumulare, in un tempo ragionevole, una grande quantità di spettri, con un conseguente miglioramento del rapporto segnale/rumore. Gli strumenti FT-IR possono avere una risoluzione estremamente elevata, ed essendoci una conversione dei dati dall'analogico al digitale, questi possono essere facilmente elaborati. Tutti gli spettri IR mostrati in questo lavoro, sono stati ottenuti con uno spettrofotometro FT-IR.

Per quanto riguarda il campionamento, i solidi possono essere analizzati in trasmissione nel caso di materiali non campionabili e non troppo spessi (ad esempio film di adatto spessore), oppure in Rifrattanza Totale Attenuata (ATR) per qualsiasi materiale posizionabile a stretto contatto con il supporto per la riflessione interna. In trasmissione, il campione (ad esempio una polvere) viene intimamente miscelato con un'opportuna quantità di KBr anidro (trasparente alla radiazione IR) in un mortaio di agata. La miscela viene poi compressa con una pressa in modo da ottenere un disco trasparente in cui il campione solido è disperso in modo omogeneo. Lo spettro può essere visualizzato in due modi: in trasmittanza o in assorbanza. La trasmittanza è il rapporto percentuale tra l'intensità della radiazione dopo il passaggio attraverso il campione e l'intensità di quella che è passata attraverso un disco di solo KBr (che funge da fondo): si ha una trasmittanza di 100 per le lunghezze d'onda che non sono assorbite dal campione e di 0 per quelle completamente assorbite. L'assorbanza è invece il logaritmo in base decimale dell'inverso della trasmittanza: le due modalità sono quindi equivalenti.

3 Discussione dei risultati

La nostra attività di ricerca è stata focalizzata sullo studio di nuovi sorbenti per la cattura della CO₂ supportati su una matrice di silicati come il cemento preparati attraverso la sintesi biomass-templated; i due materiali di origine organica sono stati l'amido di mais e semi di rosa canina.

La specie della Rosa Canina è ampiamente distribuita in Europa, Asia, Medio Oriente e Nord America. La Rosa canina matura (Fig. 1) contiene alcuni composti biologicamente attivi, come zuccheri, acidi organici, amminoacidi, tocoferolo, flavonoidi, tannini, carotenoidi (β -carotene e licopene), vitamine (specialmente vitamina C e anche altre vitamine quali B1, B2, K, PP, D, E), macro e microelementi. Questi composti sono conosciuti essere antiossidanti, antimutageni e anticancerogeni. Recenti studi hanno rivelato il suo utilizzo interessante nella catalisi eterogenea, in particolare nella sintesi di nanoparticelle metalliche [35].

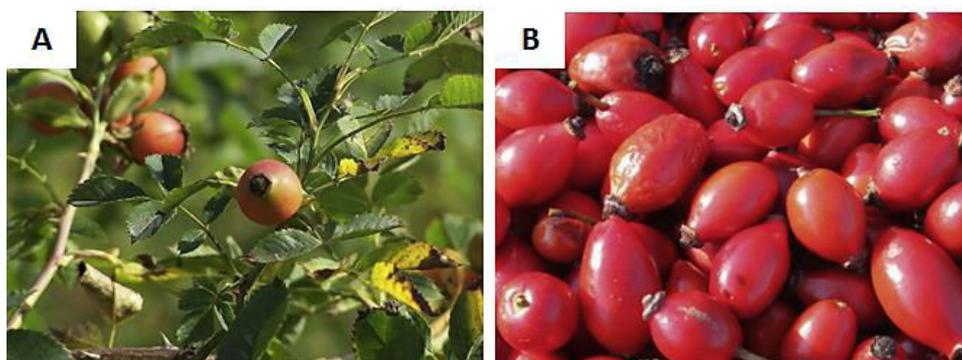


Figura 1. (A) Pianta di Rosa Canina e (B) Frutto maturo della Rosa Canina

Nella Figura 2 sono riportati gli spettri IR e XRD della Rosa Canina; le tre bande IR sono chiaramente visibili a 1641 cm⁻¹, 2000 cm⁻¹ e 3477 cm⁻¹. La banda localizzata a 1641 cm⁻¹ e 2000 cm⁻¹ appartengono rispettivamente agli stretching vibrazionali del doppio legame del Carbonio e alle bande di overtone. La banda registrata a 3447 cm⁻¹, può essere assegnata alle vibrazioni di stretching dell'O-H.

I raggi X invece mostrano il tipico spettro di un materiale a base di cellulosa.

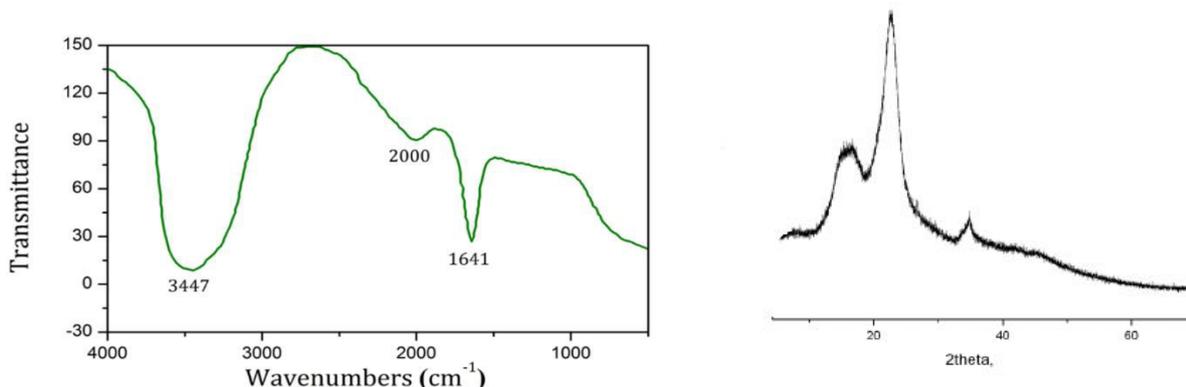


Figura 2. Spettri IR e XRD della Rosa Canina

L'amido di mais (Fig. 3) è uno degli eccipienti più utilizzati nella formulazione farmaceutica, in particolare nella manifattura dei farmaci orali. E' utilizzato anche come binder, filler/diluyente e disintegrante nella formulazione di compresse. L'amido di mais proveniente da alcune risorse botaniche è stato ampiamente caratterizzato ed è stata notata la loro limitata funzionalità come eccipiente nelle industrie farmaceutiche ed alimentari. Per questo motivo, sono necessari opportune modifiche volte a migliorare le proprietà di questo materiale come eccipiente. Infatti, l'amido di mais modificato ha prospettive industriali molto interessanti in quanto è più biocompatibile se comparato ai polimeri sintetici [36].



Figura 3. Amido di mais

I principali costituenti dell'amido di mais sono l'amilosio e l'amilopectina che sono polimeri (polisaccaridi) contenenti molecole di D-glucopiranosio. L'amilopectina è la molecola predominante in molti amidi di mais ed è un polimero ramificato costituito da unità di glucosio legati sia da legami 1,4 che da quelli 1,6, indicando che è altamente polimerizzato. L'amilosio, dall'altro lato, è essenzialmente lineare, costituito da 1,4 legami, le cui catene sono arrangiate nella forma ad elica. L'amilosio ha un grado di polimerizzazione (DP) di circa 1500-6000, rispetto all'amilopectina con un DP che va da 300000 circa a 3000000.

Nella Figura 4 sono riportati gli spettri IR e XRD per l'amido di mais; dallo spettro FTIR il picco che si osserva a 3387cm^{-1} indica la presenza di legami ad idrogeno intermolecolari tra i gruppi ossidrilici che hanno un'associazione polimerica. Sono presenti anche altre bande a 2930 cm^{-1} (C-H stretching) e 1372 cm^{-1} (C-H bending) che indicano la presenza di idrocarburi cromofori nell'amido di mais.

I granuli dell'amido di mais presentano un diffrattogramma tipico dei cereali con 4 picchi di forte intensità rispettivamente a 2θ uguale a 15° , 18° , 20° e 23° .

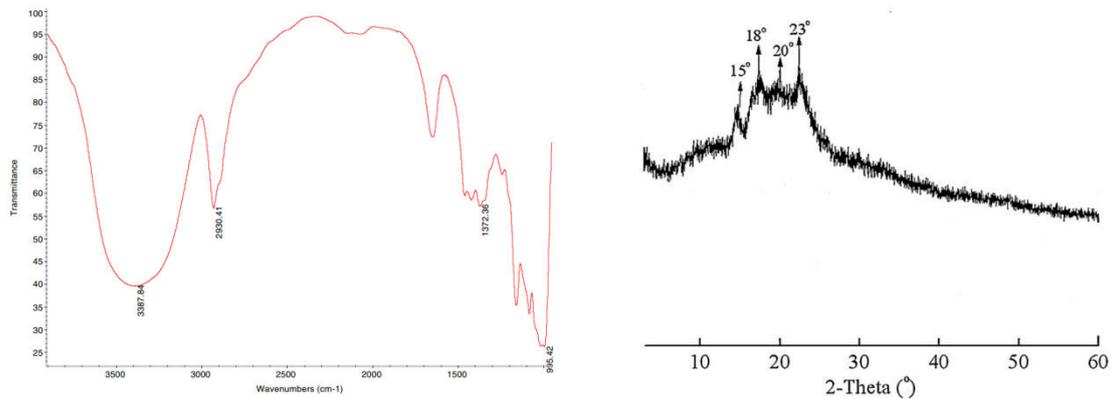


Figura 4. Spettri IR e XRD dell'amido di mais

In questo lavoro, si intende utilizzare la tecnica della biomass-templated per aumentare la capacità di cattura della CO₂ dei materiali supportati sul cemento finora sintetizzati e caratterizzati nel precedente report. I sorbenti supportati su cemento e mullite sono stati sintetizzati seguendo la seguente procedura sintetica. Tutti i materiali sono stati preparati utilizzando i nitrati come precursore e mantenendo costante il contenuto del supporto (CaO) uguale al 60% in peso. Il Nitrato di Calcio, Ca(NO₃)₂•4H₂O, il cemento e la fase organica sono stati disciolti in una miscela di alcol isopropilico e acqua distillata. La soluzione è stata agitata per 3 ore 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 600 °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. 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 effettuata su tutti i materiali preparati, ha confermato che tutto l'ossido di calcio è stato depositato sul supporto attraverso il metodo sintetico adottato in questo lavoro sperimentale. Di seguito vengono riportati i risultati dell'analisi elementare (Tabella 1); oltre alla fase maggioritaria di ossido di calcio (40% in peso), si nota una diminuzione delle quantità di ossido di silicio e di ossido di alluminio nei campioni contenenti la fase organica.

Tabella 1. Analisi XRF dei vari campioni indicati nel seguente modo: C(CaO), Ce (Cemento), R (Rosa Canina), A (Amido di Mais) e il numero indica il carico percentuale della fase attiva

| Elemento | CCe | CCeR5 | CCeR20 | CCeA5 | CCeA20 | Cemento | Amido di Mais | Rosa Canina |
|----------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | % <i>in peso</i> |
| Ca | 41.73 | 19.12 | 29.6 | 20.21 | 29.54 | 19.64 | 0.29 | 3.48 |
| Si | 5.63 | 1.54 | 1.58 | 1.69 | 1.67 | 34.44 | 1.69 | 6.21 |
| Al | 1.85 | 0.98 | 0.91 | 1.01 | 1.10 | 3.84 | 0.56 | - |

| | | | | | | | | |
|----|------|------|------|------|------|------|-----------------------|------|
| Mg | 1.36 | 1.25 | 1.34 | 1.33 | 1.31 | 3.37 | 2.38×10^{-5} | 1.02 |
| S | 0.96 | 2.14 | 2.18 | 2.25 | 2.24 | 2.46 | 1.6×10^{-5} | 0.16 |
| Fe | 0.65 | 0.61 | 0.62 | 0.62 | 0.54 | 1.71 | 0.29 | 0.29 |
| Na | 0.15 | 0.06 | 0.05 | 0.06 | 0.04 | 0.29 | - | - |
| K | 0.21 | 0.84 | 0.85 | 0.81 | 0.90 | 0.53 | 0.42 | 5.32 |
| Ti | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.16 | - | - |

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 N₂ adsorbita alla pressione relativa (P/P₀) 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 | CaO | Cemento | Rosa Canina | Amido di mais | Caratterizzazione | | |
|-----------|-----|---------|-------------|---------------|----------------------------|-----------|----------------------------|
| | | | | | BET | | |
| | | | | | S.A., m ² /g | PSD nm | P.V. cm ³ /g |
| Ce | - | 100 | - | - | 2.32 | 11.6 | 0.007 |
| CCe | 40 | 60 | - | - | 4.30 | 16.8 | 0.018 |
| CR | 40 | - | 60 | - | 4.93 | 18.5 | 0.020 |
| CCeR5 | 35 | 60 | 5 | - | 6.88 | 26.9 | 0.029 |
| CCeR20 | 20 | 60 | 20 | - | 7.91 | 30.9 | 0.033 |
| CCeR20W | 20 | 60 | 20 | - | 2.64 | 10.3 | 0.011 |
| CA | 40 | - | - | 60 | 4.73 | 18.4 | 0.019 |
| CCeA5 | 35 | 60 | - | 5 | 6.54 | 25.6 | 0.028 |
| CCeA20 | 20 | 60 | - | 20 | 7.51 | 29.4 | 0.031 |
| CCeA20W | 20 | 60 | - | 20 | 2.50 | 9.4 | 0.010 |

Dai risultati riportati in Tabella 2, è evidente che l'effetto della biomassa sulle proprietà porose di questi materiali è molto forte; infatti, l'area superficiale e la porosità aumentano all'aumentare della concentrazione del materiale biorganico. In particolare, il sorbente con il 20 % in peso di rosa canina presenta i valori più alti dell'area superficiale (7.91 m²/g) e del volume dei pori (0.033 cm³/g) che sono quasi il doppio rispetto ai sorbenti supportati semplicemente sul cemento. Con grande sorpresa, invece, i campioni preparati con l'acqua di mare (indicati con la lettera W nella sigla), nonostante contengano due tipi di additivi, esibiscono una struttura porosa inferiore e addirittura minore rispetto al materiale supportato tal quale. E' possibile che il dopaggio con un livello troppo alto di acqua di mare, produca un eccesso di ioni Na⁺ nel sorbente, che porta a una sinterizzazione più pronunciata dovuto alla presenza del punto di fusione più basso del Na₂O. Inoltre, come è stato riportato da Manovic et al. [25], Na₂O potrebbe

reagire con l'ossido di calcio e CO₂ a formare composti con un punto di fusione più basso che attivano il meccanismo di sinterizzazione più velocemente durante il processo di carbonatazione/calcinazione. Come risulta evidente dalla TG in Figura 5, si osserva la perdita di peso all'aumentare della temperatura per entrambe le biomasse, rispettivamente del 4% per la Rosa Canina e del 18% per l'amido di mais. La diminuzione di peso al di sotto dei 150°C è causata dalla perdita di acqua libera contenuta nella biomassa. I gas di pirolisi (ossia H₂, CH₄, H₂O CO e CO₂) vengono rilasciati invece tra la zona dei 160-530 °C.

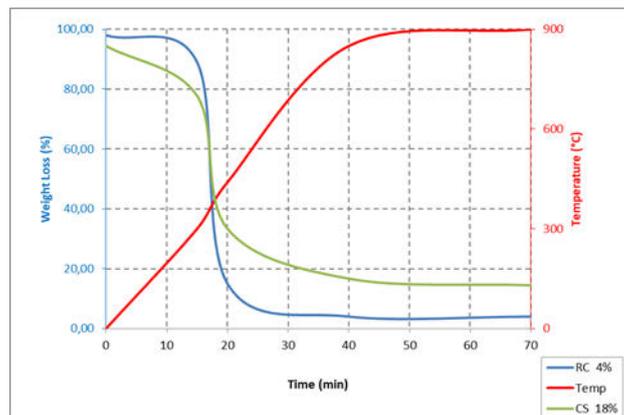


Figura 5. Curva TG dei materiali bioorganici

La relazione tra area superficiale e volume dei pori dei campioni supportati su cemento a differenti contenuti di biomassa è illustrata in Figura 6. Tra i due materiali scelti in questo lavoro come *bio-template*, la rosa canina ha un effetto leggermente più positivo rispetto all'amido di mais sulle proprietà strutturali dei sorbenti. Ciò risulta essere in linea con i risultati sperimentali presenti in letteratura[34], in quanto la rosa canina possiede la più grande perdita in peso in TGA (Fig.5) e ciò comporta una generazione più abbondante di micropori e cavità che rimpiazzano le particelle del materiale organico. Il sorbente con il 20% in peso di amido di mais mostra un'area superficiale alta nonostante un residuo alto uguale a circa il 18%. La ragione per la sua alta area superficiale è probabilmente dovuta alla rapida perdita in peso dell'amido di mais come mostrato in TG che conduce al rilascio veloce del gas di pirolisi quindi alla facile formazione della struttura porosa all'interno del sorbente supportato da cemento.

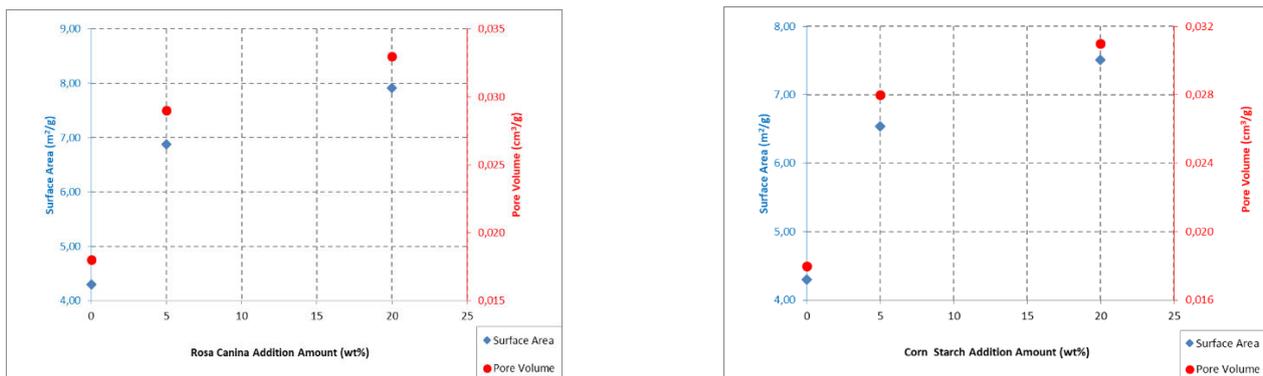


Figura 6. Variazioni dell'area superficiale e del volume totale dei pori nei campioni supportati su cemento variando la quantità di biomassa

La Figura 7 mostra le isoterme dei materiali preparati con l'aggiunta del 20% in peso di biomassa; si può osservare che le isoterme sono di tipo II e rappresentano assorbimenti illimitati di monolayer-multilayer. Inoltre, l'isteresi per questi materiali è di tipo H3 che suggerisce la presenza di pori interstiziali dovuti ad aggregati di particelle a foglietti.

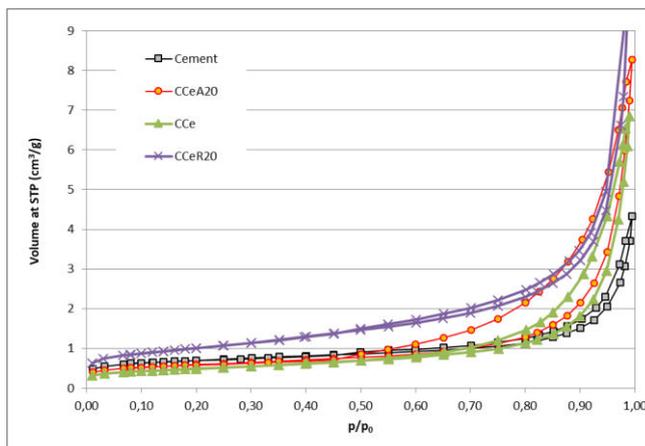


Figura 7. Isotherme di adsorbimento/desorbimento di azoto dei sorbenti supportati su cemento con il 20% in peso di biomassa

Nella Figura 8 è rappresentata la distribuzione dei pori dei materiali preparati con il 20% in peso di biomassa mediante metodo BJH. I picchi del volume dei pori è centrato nella zona dei mesopori (20-50 nm). I profili delle aree superficiali dei pori dimostrano che l’utilizzo del materiale organico aumenta fortemente le proprietà dei pori. Come previsto, il materiale con il 20% di rosa canina possiede il volume dei pori più alto ($0.031 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), corrispondente al 50% in più rispetto a quello del sorbente supportato sul cemento. Di conseguenza, l’aggiunta di biomassa al materiale supportato sul cemento consente di aumentare la struttura porosa del materiale.

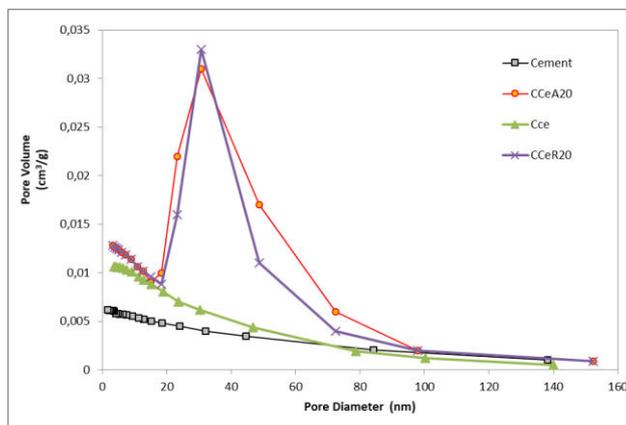


Figura 8. Distribuzione delle dimensioni dei pori dei sorbenti sintetizzati con l’aggiunta del 20% in peso di biomassa

Nella figura 9 sono rappresentati 3 spettri XRD rispettivamente del CaO supportato su cemento, CaO con la rosa canina e CaO supportato su cemento con l’aggiunta del 20% della rosa canina. Tutti i picchi di diffrazione più importanti appaiono allo stesso angolo θ che sono quelli appartenenti alla diffrazione del CaO. Ciò indica che l’aggiunta della biomassa non altera la fase cristallina dei prodotti.

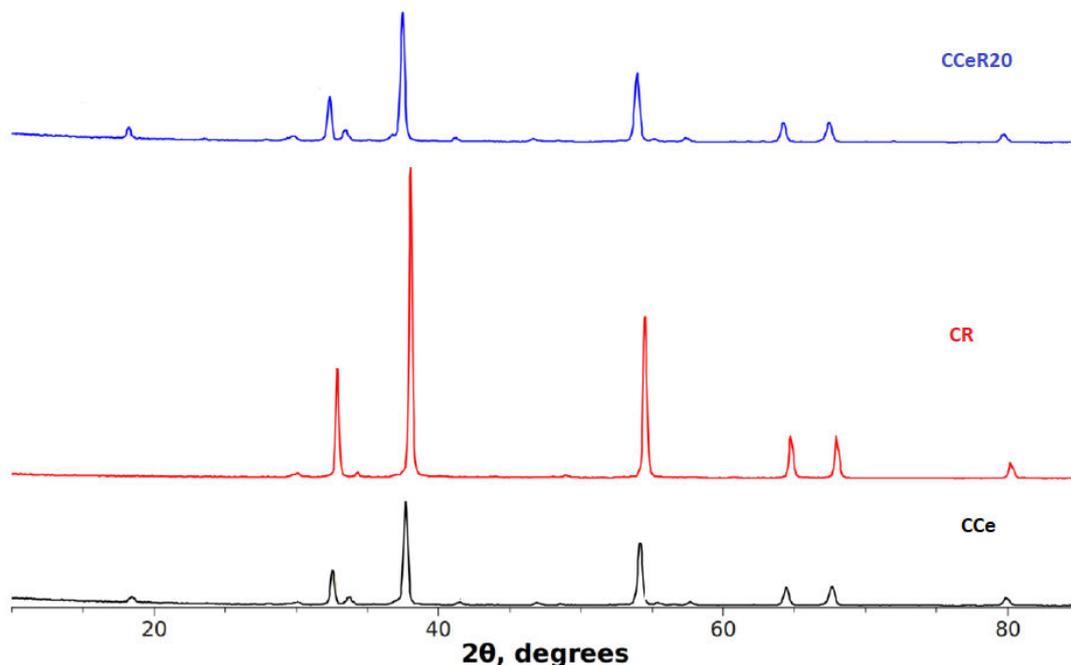


Figura 8. Spettro XRD dei seguenti campioni: CaO/Cemento, CaO/Rosa Canina e CaO/Cemento + 20% Rosa Canina

4 Conclusioni

La tecnica della biomass-templated è stata utilizzata per aumentare la capacità di cattura della CO₂ dei materiali supportati sul cemento finora sintetizzati e caratterizzati nel precedente report. In questo lavoro sono stati utilizzati due tipi di biomassa template come la Rosa Canina e l'amido di mais. Sono stati preparati differenti sorbenti variando la composizione di CaO, biomassa e cemento. Rispetto ai materiali privi di biomassa, nei sorbenti preparati incorporando il 20% in peso di materiale biorganico si osserva una porosità maggiore con un volume dei pori quasi il doppio. In particolare, la Rosa Canina sembra essere leggermente migliore rispetto all'amido di mais. La migliore morfologia nella porosità è dovuta al rilascio dei gas di pirolisi durante la combustione del materiale organico. Quando i sorbenti sono stati dopati con l'acqua di mare, è stato osservato una diminuzione della porosità in quanto molto probabilmente ciò è causato dal punto di fusione più basso di Na₂O che causa una sinterizzazione accelerata dovuta all'eccesso di ioni Na⁺ nel materiale.

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.

5 Riferimenti bibliografici

- (1) Figueroa, J. D.; Fout, T.; Plasynski, S.; McIlvried, H.; Srivastava, R. D. Advances in CO₂ capture technology - The US Department of Energy's Carbon Sequestration Program. *Int. J. Greenhouse Gas Control* 2008, 2 (1), 9–20.
- (2) Yang, X.; Liu, W.; Sun, J.; Hu, Y.; Wang, W.; Chen, H.; Zhang, Y.; Li, X.; Xu, M. Preparation of Novel Li₄SiO₄ Sorbents with Superior Performance at Low CO₂ Concentration. *ChemSusChem* 2016, 9 (13), 1607–1613.
- (3) Lackner, K. S. A guide to CO₂ sequestration. *Science* 2003, 300 (5626), 1677.

- (4) Zhao, M.; Minett, A. I.; Harris, A. T. A review of technoeconomic models for the retrofitting of conventional pulverised-coal power plants for post-combustion capture (PCC) of CO₂. *Energy Environ. Sci.* 2013, 6 (1), 25–40.
- (5) Vorrias, I.; Atsonios, K.; Nikolopoulos, A.; Nikolopoulos, N.; Grammelis, P.; Kakaras, E. Calcium looping for CO₂ capture from a lignite fired power plant. *Fuel* 2013, 113, 826–836.
- (6) Abanades, J. C.; Grasa, G.; Alonso, M.; Rodriguez, N.; Anthony, E. J.; Romeo, L. M. Cost structure of a postcombustion CO₂ capture system using CaO. *Environ. Sci. Technol.* 2007, 41 (15), 5523–5527.
- (7) Grasa, G. S.; Abanades, J. C. CO₂ capture capacity of CaO in long series of carbonation/calcination cycles. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, 45 (26), 8846–8851.
- (8) Martínez, I.; Murillo, R.; Grasa, G.; Carlos Abanades, J. Integration of a Ca looping system for CO₂ capture in existing power plants. *AIChE J.* 2011, 57 (9), 2599–2607.
- (9) Wang, K.; Hu, X.; Zhao, P.; Yin, Z. Natural dolomite modified with carbon coating for cyclic high-temperature CO₂ capture. *Appl. Energy* 2016, 165, 14–21.
- (10) Liu, W.; An, H.; Qin, C.; Yin, J.; Wang, G.; Feng, B.; Xu, M. Performance Enhancement of Calcium Oxide Sorbents for Cyclic CO₂ Captur-A Review. *Energy Fuels* 2012, 26 (5), 2751–2767.
- (11) Qin, C.; Yin, J.; Feng, B.; Ran, J.; Zhang, L.; Manovic, V. Modelling of the calcination behaviour of a uniformly-distributed CuO/CaCO₃ particle in Ca–Cu chemical looping. *Appl. Energy* 2016, 164, 400–410.
- (12) Li, Z.; Wang, Y.; Li, Z.; Luo, G.; Lin, S.; Yao, H. Steam gasification behavior during coal combustion and CaO regeneration in O₂/CO₂/steam atmosphere. *Fuel* 2016, 184, 409–417.
- (13) Scala, F.; Salatino, P.; Boerefijn, R.; Ghadiri, M. Attrition of sorbents during fluidized bed calcination and sulphation. *Powder Technol.* 2000, 107 (1), 153–167.
- (14) Li, Z.; Wang, Y.; Yao, H.; Lin, S. Novel CO₂ sorbent: Ca(OH)₂ with high strength. *Fuel Process. Technol.* 2015, 131, 437–442.
- (15) Yao, X.; Zhang, H.; Yang, H.; Liu, Q.; Wang, J.; Yue, G. An experimental study on the primary fragmentation and attrition of limestones in a fluidized bed. *Fuel Process. Technol.* 2010, 91 (9), 1119–1124.
- (16) Manovic, V.; Anthony, E. J. CaO-based pellets supported by calcium aluminate cements for high-temperature CO₂ capture. *Environ.Sci. Technol.* 2009, 43 (18), 7117–7122.
- (17) Manovic, V.; Anthony, E. J. Screening of binders for pelletization of CaO-based sorbents for CO₂ capture. *Energy Fuels* 2009, 23 (10), 4797–4804.
- (18) Manovic, V.; Anthony, E. J. Long-term behavior of CaO-based pellets supported by calcium aluminate cements in a long series of CO₂ capture cycles. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009, 48 (19), 8906–8912.
- (19) Manovic, V.; Anthony, E. J. CO₂ carrying behavior of calcium aluminate pellets under high-temperature/high-CO₂ concentration calcination conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010, 49 (15), 6916–6922.
- (20) Manovic, V.; Anthony, E. J. Reactivation and remaking of calcium aluminate pellets for CO₂ capture. *Fuel* 2011, 90 (1), 233–239.
- (21) Qin, C.; Yin, J.; An, H.; Liu, W.; Feng, B. Performance of extruded particles from calcium hydroxide and cement for CO₂ capture. *Energy Fuels* 2012, 26 (1), 154–161.
- (22) Qin, C.; Du, H.; Liu, L.; Yin, J.; Feng, B. CO₂ Capture Performance and Attrition Property of CaO-Based Pellets Manufactured from Organometallic Calcium Precursors by Extrusion. *Energy Fuels* 2014, 28 (1), 329–339.
- (23) Derevschikov, V. S.; Lysikov, A. I.; Okunev, A. G. CaO/Y₂O₃ pellets for reversible CO₂ capture in sorption enhanced reforming process. *Catal. Sustainable Energy* 2012, 1, 53–59.
- (24) Wu, Y.; Manovic, V.; He, I.; Anthony, E. J. Modified lime-based pellet sorbents for high-temperature CO₂ capture: reactivity and attrition behavior. *Fuel* 2012, 96, 454–461.
- (25) Broda, M.; Manovic, V.; Anthony, E. J.; Müller, C. R. Effect of pelletization and addition of steam on the cyclic performance of carbon-templated, CaO-based CO₂ sorbents. *Environ. Sci. Technol.* 2014, 48 (9), 5322–5328.
- (26) Manovic, V.; Wu, Y.; He, I.; Anthony, E. J. Spray water reactivation/pelletization of spent CaO-based sorbent from calcium looping cycles. *Environ. Sci. Technol.* 2012, 46 (22), 12720–12725.
- (27) Manovic, V.; Fennell, P. S.; Al-Jeboori, M. J.; Anthony, E. J. Steam-enhanced calcium looping cycles with calcium aluminate pellets doped with bromides. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013, 52 (23), 7677–7683.
- (28) Liu, F.; Chou, K.; Huang, Y. A novel method to make regenerable core-shell calcium-based sorbents. *J. Environ. Manage.* 2006, 79 (1), 51–56.
- (29) Sun, J.; Liu, W.; Hu, Y.; Li, M.; Yang, X.; Zhang, Y.; Xu, M. Structurally Improved, Core-in-Shell, CaO-Based Sorbent Pellets for CO₂ Capture. *Energy Fuels* 2015, 29 (10), 6636–6644.
- (30) Sun, J.; Liu, W.; Hu, Y.; Wu, J.; Li, M.; Yang, X.; Wang, W.; Xu, M. Enhanced performance of extruded-spheronized carbide slag pellets for high temperature CO₂ capture. *Chem. Eng. J.* 2016, 285, 293–303.
- (31) Ridha, F. N.; Wu, Y.; Manovic, V.; Macchi, A.; Anthony, E. J. Enhanced CO₂ capture by biomass-templated Ca(OH)₂-based pellets. *Chem. Eng. J.* 2015, 274, 69–75.
- (32) Chen, H.; Zhao, C.; Yang, Y. Enhancement of attrition resistance and cyclic CO₂ capture of calcium-based sorbent pellets. *Fuel Process. Technol.* 2013, 116, 116–122.
- (33) Erans, M.; Beisheim, T.; Manovic, V.; Jeremias, M.; Patchigolla, K.; Dieter, H.; Duan, L.; Anthony, E. Effect of SO₂ and steam on CO₂ capture performance of biomass-templated calcium aluminate pellets. *Faraday Discuss.* 2016, DOI: 10.1039/C6FD00027D.
- (34) Sun J.; Liu W.; Wang W.; Hu Y.; Yang X.; Chen H.; Peng Y.; Xu M. CO₂ sorption enhancement of extruded-spheronized CaO-based pellets by sacrificial biomass templating technique.
- (35) Veisi H. Rashtiani A., Barjasteh V., Biosynthesis of palladium nanoparticles using Rosa canina fruit extract and their use as a heterogeneous and recyclable catalyst for Suzuki–Miyaura coupling reactions in water, *Appl. Organometal. Chem.* 2016, 30, 231–235.

(36) Mariam V. Lawal, Michael A. Odeniyi and Oludele A. Itiola, Material and rheological properties of native, acetylated, and pregelatinized forms of corn, cassava, and sweet potato starches, *Starch/Stärke*2015,67, 964–975.