



Ricerca di Sistema elettrico

Caratterizzazione di supporti e catalizzatori  
commerciali e sviluppo di supporti ceramici  
filtranti in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ottenuti per estrusione.  
Report finale

*C. Amelio, S. Fassina, E. Ghisolfi, L. Mannarino, V. Naticchioni, G. Porotto, M. Timo*

## CARATTERIZZAZIONE DI SUPPORTI E CATALIZZATORI COMMERCIALI E SVILUPPO DI SUPPORTI CERAMICI FILTRANTI IN $Al_2O_3$ OTTENUTI PER ESTRUSIONE

Amelio C., Fassina S., Ghisolfi E., Mannarino L., Naticchioni V., Porotto G., Timo M.

Settembre 2013

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2012

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Sviluppo di sistemi per la produzione di energia elettrica da biomasse e l'upgrading dei biocombustibili

Obiettivo: Supporti ceramici per la riduzione delle emissioni inquinanti prodotte dalla combustione di biomassa solida

Responsabile del Progetto: Vito Pignatelli, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione *“Sviluppo e caratterizzazione di supporti ceramici per l'upgrading del syngas e la riduzione di inquinanti gassosi prodotti dalla combustione di biomassa solida”*

Responsabile scientifico ENEA: Vincenzo Gerardi

Responsabile scientifico FN SpA: Enrica Ghisolfi

Si ringraziano Giovanni Stoppiello e Salvatore Fiore dell'ENEA, il primo per la preziosa assistenza e per i suggerimenti sempre puntuali ed opportuni, il secondo per il supporto dato nel taglio e nella preparazione dei provini dai filtri in SiC ed  $Al_2O_3$ .

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI .....	6
2.1 STUDIO SUI CATALIZZATORI COMMERCIALI E CARATTERIZZAZIONE DI QUELLI INNOVATIVI.....	6
2.2 PROGETTAZIONE DEL PROCESSO DI FABBRICAZIONE, TRAMITE FORMATURA IN PLASTICO, DEI SUPPORTI CERAMICI POROSI .....	12
2.3 CARATTERIZZAZIONE SUPPORTI POROSI IN $Al_2O_3$ .....	15
2.4 CARATTERIZZAZIONE FILTRI POST-TEST IN CALDAIA.....	21
2.5 ANALISI IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI (IPA).....	29
2.5.1 <i>Principio del metodo</i> .....	30
2.5.2 <i>Estrazione in SOXHLET</i> .....	30
2.5.3 <i>Analisi al GC/MS</i> .....	31
2.5.4 <i>Risultati preliminari analisi IPA</i> .....	32
3 CONCLUSIONI .....	34
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	36
CURRICULUM GRUPPO DI LAVORO .....	37
ALLEGATI.....	39
ALLEGATO A. ANALISI AL SEM/EDS SU CAMPIONE IN SiC (TEST 1).....	39
ALLEGATO B. ANALISI SEM/EDS SU CAMPIONE IN SiC (TEST 2).....	42
ALLEGATO C. ANALISI SEM/EDS SU CAMPIONE IN SiC + 15% CATALIZZATORE (TEST 3) .....	45
ALLEGATO D. ANALISI SEM/EDS SU CAMPIONE IN SiC + 25% CATALIZZATORE (TEST 4).....	47
ALLEGATO E. ANALISI SEM/EDS SU CAMPIONE IN SiC + 25% CATALIZZATORE (TEST 5) .....	50
ALLEGATO F. ANALISI SEM SU CAMPIONE IN SiC + 15% CATALIZZATORE (TEST 5).....	53
ALLEGATO G. ANALISI SEM SU CAMPIONE $Al_2O_3$ 60 % (TEST 6) .....	55
ALLEGATO H. ANALISI SEM SU CAMPIONE $Al_2O_3$ 92 % (TEST 7) .....	56
ALLEGATO I. ANALISI SEM SU CAMPIONE $Al_2O_3$ 92% (TEST 8) .....	57
ALLEGATO L. ANALISI SEM SU CAMPIONE $Al_2O_3$ 60% (TEST 9).....	58
ALLEGATO M ANALISI SEM SU CAMPIONE $Al_2O_3$ 92% (TEST 10) .....	59
ALLEGATO N. ANALISI SEM SU CAMPIONE $Al_2O_3$ 60 % (TEST 11) .....	60
ALLEGATO O. ANALISI SEM SU CAMPIONE $Al_2O_3$ 60 % (TEST 12).....	61

## Sommario

Il presente report costituisce il deliverable finale relativo alle attività svolte da FN per lo sviluppo, la realizzazione e le verifiche di funzionalità di prototipi da laboratorio di sistemi di filtrazione ceramici attivati per la rimozione del particolato fine (<10 micron) presente nelle emissioni gassose prodotte dalla combustione di biomassa solida.

Le attività di ricerca che ENEA ha affidato ad FN in quest'ambito hanno riguardato le seguenti tematiche:

- realizzazione, a seguito di messa a punto del processo di fabbricazione sperimentale, di supporti ceramici porosi prototipali del tipo "wall-flow", fabbricati in base alle dimensioni degli involucri per il loro alloggiamento fornite da ENEA e delle specifiche fisico-dimensionali indicate dal Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università di Salerno (Di.I.In.);
- caratterizzazione fisico-microstrutturale dei supporti porosi di propria realizzazione e di quelli forniti da Di.I.In., catalizzati e non, sia prima che dopo i test sperimentali funzionali condotti da ENEA presso la propria stazione di prova di Saluggia;
- predisposizione di procedure e strumentazioni per la determinazione degli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) in previsione di attività sperimentali future e analisi IPA campionati da ENEA su cartucce ad adsorbimento nel corso delle prove sperimentali.

Dapprima è stato condotto un approfondito studio bibliografico per indagare sia le caratteristiche dei catalizzatori individuati da Di.I.In. sia le possibili tecniche con cui realizzare in FN il prototipo di supporto poroso. Al termine di un complesso confronto tecnico con ENEA e Di.I.In., FN ha definito la geometria finale del prodotto, compatibile con le richieste di progetto e con i vincoli della tecnologia, in modo da poter avviare la fabbricazione dei supporti prototipali in allumina. Trattandosi di un materiale plasto-ceramico a forte carica ceramica, e quindi dalle caratteristiche reologiche molto diverse da quelle di un polimero tradizionale, è stato necessario un approfondito studio per definire la geometria di stampo-filiera contemporaneamente rispondente alle specifiche di prodotto richieste da ENEA ed alla stessa fattibilità mediante estrusione con questo materiale.

In FN sono state sviluppate alcune tipologie di compound a base allumina alfa in diverse percentuali al fine di sopperire anche a difficoltà di estrusione incontrate in corso d'opera, stante la particolare geometria richiesta. I campioni ottenuti per estrusione e successivo trattamento termico sono stati caratterizzati dal punto di vista fisico e poi sottoposti ad operazioni di chiusura dei canali in modo alterno (come da specifica) mediante l'impiego di uno speciale cemento adatto all'applicazione.

La sperimentazione si è conclusa con il test funzionale degli stessi supporti, non catalizzati, presso la linea sperimentale sviluppata da ENEA presso UTTS Saluggia e la successiva analisi post-test.

Nella prima parte della sperimentazione, in parallelo alla definizione dei parametri di sviluppo dei nuovi supporti porosi, è stata condotta nei laboratori FN la caratterizzazione completa di alcune tipologie di campioni forniti da Di.I.In.; tali campioni, costituiti da un supporto poroso in Carburo di Silicio, presentavano percentuali diverse di un catalizzatore sviluppato da Di.I.In. a base di  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .

Alcune di queste tipologie sono state testate da ENEA nell'impianto presente a Saluggia in contemporanea con i test sui componenti in allumina porosa forniti da FN. Anche su questi FN ha effettuato le caratterizzazioni post – test.

FN si è attrezzata per poter effettuare analisi mediante gascromatografia abbinata a spettrometria gas-mass (GC-MS) su campioni di fumi emessi dalla caldaia a biomassa e trattati dai filtri ceramici catalizzati, al fine di individuare e quantificare inquinanti particolarmente nocivi per la salute umana (Idrocarburi Policiclici Aromatici, IPA). Le attività sugli IPA sono consistite principalmente nella messa a punto di un metodo analitico, riconosciuto a livello nazionale dagli Enti di controllo, e nella effettuazione di alcune analisi preliminari volte a validare tale metodo e a fornire informazioni ad ENEA circa la campagna di prove effettuate.

## 1 Introduzione

Nell'ambito del Piano Annuale di Realizzazione 2012 per l'Accordo di Programma MSE-ENEA sulla Ricerca di Sistema Elettrico, in particolare per l'Accordo di Collaborazione tra ENEA e FN per un'attività di ricerca dal titolo "Sviluppo e caratterizzazione di supporti ceramici per l'upgrading del syngas e la riduzione di inquinanti gassosi prodotti dalla combustione di biomassa solida" e, più precisamente, per il subtask "Supporti ceramici per la riduzione delle emissioni inquinanti prodotte dalla combustione". Nel presente report tecnico - scientifico si presentano le attività svolte da FN per lo sviluppo, la realizzazione e la caratterizzazione di particolari supporti ceramici da applicare in reazioni catalitiche di abbattimento del particolato e degli inquinanti emessi da caldaie a biomassa solida ligno-cellulosica.

I supporti ceramici forniti da FN sono stati testati nella stazione di prova appositamente allestita da ENEA UTTS a Saluggia insieme ad altri, di tipo commerciale già catalizzati, forniti da Di.I.In..

Nel report si dà evidenza anche delle caratterizzazioni effettuate sia sui campioni di filtro forniti da Di.I.In. contenenti varie percentuali del catalizzatore innovativo sviluppato dallo stesso Di.I.In. (analisi effettuate prettamente nel primo periodo di attività e quindi descritte più in dettaglio nel report intermedio) sia sui filtri testati direttamente nell'impianto ENEA (filtri in SiC con e senza catalizzatore, forniti da Di.I.In, e prototipi in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> realizzati da FN non catalizzati).

Da ultimo ma non meno importante, nell'ambito dell'attività, FN è stata incaricata di allestire una stazione di analisi mediante gascromatografia/gas massa per la determinazione degli IPA contenuti nei fumi di combustione ottenuti nelle prove; allo scopo, FN si è attrezzata, ha formato proprio personale per dette analisi ed ha definito, insieme ad ENEA, un protocollo di estrazione degli IPA e di analisi degli stessi. Nel report si dà evidenza della procedura di prova messa a punto e delle criticità incontrate, mentre nella prossima revisione del presente documento sarà inserito il completamento dei risultati delle analisi effettuate, che sono tutt'ora in corso, stante l'arrivo dei campioni da parte ENEA con un certo ritardo rispetto a quanto preventivato per motivazioni squisitamente tecniche.

Per lo stesso motivo, dato che le prove in caldaia sono iniziate a fine luglio con conseguente disponibilità dei campioni da analizzare, le tempistiche per l'ottenimento dei provini dai filtri ceramici e per le relative caratterizzazioni hanno subito una conseguente traslazione; ciò ha comportato il fatto che alcune analisi sono ancora in corso, per cui i risultati di queste saranno inseriti nella prossima revisione di questo documento. Nel presente report si dà comunque evidenza dei risultati delle caratterizzazioni fisiche (porosimetria e densità) e morfologico-strutturali (SEM/EDS e XRD).

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Studio sui catalizzatori commerciali e caratterizzazione di quelli innovativi

Nel report intermedio sono state descritte in dettaglio le attività di caratterizzazione effettuate da FN nel primo periodo su supporti in Carburo di Silicio, che presentavano percentuali diverse di catalizzatore innovativo, a base di  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , sviluppato dal Dipartimento di Ingegneria Industriale di Salerno (Di.I.In.).

I campioni di filtro consegnati da Di.I.In. ad FN nel marzo 2013 erano i seguenti:

- |   |                |
|---|----------------|
| 1. SiC non catalizzato                                      | denominato Sa0 |
| 2. SiC con catalizzatore 15% peso $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ | denominato Sa1 |
| 3. SiC con catalizzatore 20% peso $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ | denominato Sa2 |
| 4. SiC con catalizzatore 25% peso $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ | denominato Sa3 |
| 5. SiC con catalizzatore 30% peso $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ | denominato Sa4 |

Su ciascun campione sono state effettuate analisi di microscopia elettronica a scansione (SEM) e microanalisi (EDS), densità ad He, porosità ad intrusione di Hg, TGA/DTA, mentre sui campioni Sa0, Sa1 ed Sa2 sono state anche effettuate analisi di diffrazione a raggi X (XRD). In Tabella 1 sono riportate le condizioni operative di ciascuna tipologia di analisi.

**Tabella 1. Tipologia di analisi e condizioni operative**

Tipologia di analisi	Strumentazione impiegata	Condizioni operative
SEM	Microscopio elettronico a scansione ZEISS EVO 40	EHT (tensione): 20 kV WD (distanza di lavoro): 15 mm<x<8,5 mm I (corrente) probe: 20 pA<x<100pA
EDS	Sonda per microanalisi in dispersione di energia Oxford INCA Energy	EHT (tensione): 20 kV WD (distanza di lavoro): 8,5 mm I (corrente) probe: > 100 pA Live time (tempo di acquisizione): 50 s
Densità ad He	Picnometro ad He Accupyc 1300 Micromeritics	Procedura interna di laboratorio
Porosimetria ad intrusione di Hg	Pascal 140, 440 Thermo Fisher Scientific	Procedura interna di laboratorio
Analisi TGA/DTA	Mettler Toledo DSC 1	Analisi condotta in flusso di aria (80 ml/s), con crogioli in $\text{Al}_2\text{O}_3$ , rampa da 25 a 1000 °C con un rate di 10 °C/min
XRD	D3max Rigaku	Angolo di scansione: 10 – 100° Velocità di scansione: 1°/min Tensione: 40 kV Corrente: 30 mA

I risultati delle caratterizzazioni SEM/EDS, di porosimetria, densità ad He e TGA/DTA sono già stati descritti nel report intermedio. Di seguito se ne dà un quadro riassuntivo per ragioni di completezza.

E' stata verificata la geometria caratteristica del filtro wall flow non catalizzato (supporto), con canali quadrati di lato circa 1,5 mm e spessore della parete molto sottile (inferiore a 1 mm).

Il sinterizzato è poroso (circa 45% di pori aperti), con porosità medio-grandi dell'ordine di 20-50  $\mu\text{m}$  pari alle dimensioni dei grani cristallini (50  $\mu\text{m}$ ).

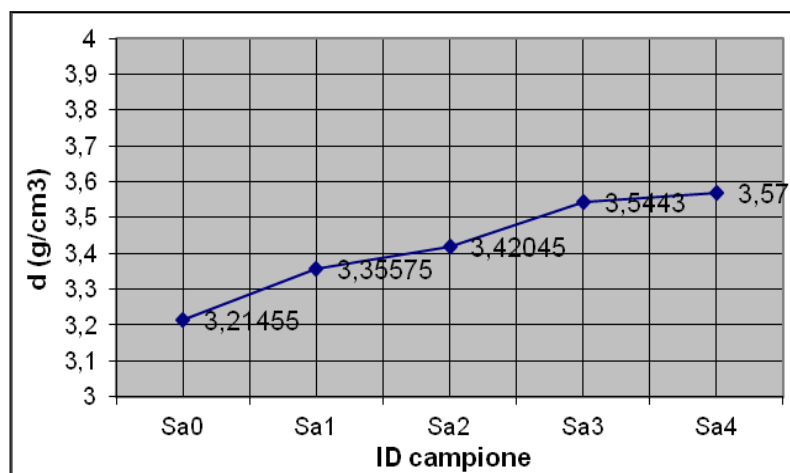
Naturalmente all'aumentare della quantità di catalizzatore depositato sulle pareti interne e nelle porosità, il grado di vuoto su pieno diminuisce proporzionalmente, dal 45 al 25% con catalizzatore dal 15 al 30% in peso, come si può vedere nella Tabella 2.

**Tabella 2. Valori di densità e di porosità a confronto**

Id. campione	Den. Int.	Densità ad He (g/cm <sup>3</sup> )	Bulk density (g/cm <sup>3</sup> )	Diametro medio dei pori (μm)	Porosità aperta (%)
SiC non catalizzato	Sa0	3,2	1,8	21,2	44
SiC con 15% peso di CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Sa1	3,3	1,9	24,6	43
SiC con 20% peso di CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Sa2	3,4	2,2	27,6	34
SiC con 25% peso di CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Sa3	3,5	2,4	- *	29
SiC con 30% peso di CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Sa4	3,6	2,8	22,9	22

\* si è riscontrato un valore anomalo che non è congruo con gli altri (3,6 micron), se ritenuta utile l'analisi verrà ripetuta.

Dalle misure di densità con picnometro ad He, si evince che la densità del campione Sa0 risulta sovrapponibile alla densità teorica del Carburo di Silicio (SiC), mentre quelle degli altri aumentano all'aumentare della percentuale di catalizzatore depositato (vedi grafico in Figura 1).



**Figura 1. Andamento della densità ad He dei campioni forniti da Di.I.In.**

Dalle misure di porosimetria e di bulk density effettuate con porosimetro ad intrusione di Hg, si evince che la bulk density aumenta all'aumentare della percentuale di catalizzatore depositato, con un andamento simile a quello della densità ad He ed inverso a quello della porosità aperta, come si può vedere dal grafico sottostante riportato in Figura 2. Le percentuali di porosità aperta sono state calcolate prendendo in considerazione la densità restituita dal picnometro ad He e la densità di bulk ottenuta mediante porosimetro. Per quanto concerne l'andamento della dimensione dei pori si può concludere che il catalizzatore inizialmente va ad occupare i pori di dimensioni inferiori (mesopori), poi quelli di maggiore dimensione (macropori); tale comportamento si deduce dall'andamento dei risultati relativi al raggio medio dei pori che fino al campione Sa2 tende a salire. Il campione Sa3 presenta un valore anomalo per quanto riguarda la dimensione dei pori, notevolmente inferiore alle dimensioni dei campioni precedenti e anche rispetto al campione Sa4 (30% in peso) (Tabella 2). Purtroppo a causa del poco campione disponibile non è stato possibile ripetere l'analisi al fine di verificarne la riproducibilità. L'analisi sarebbe stata ripetuta nel caso in cui le prove in caldaia avessero interessato esplicitamente quella data percentuale di catalizzatore e quindi in tal caso si avrebbe avuto un altro campione disponibile.

I porogrammi ottenuti sono stati consegnati ad ENEA ed Di.I.In. e sono stati allegati al report intermedio.

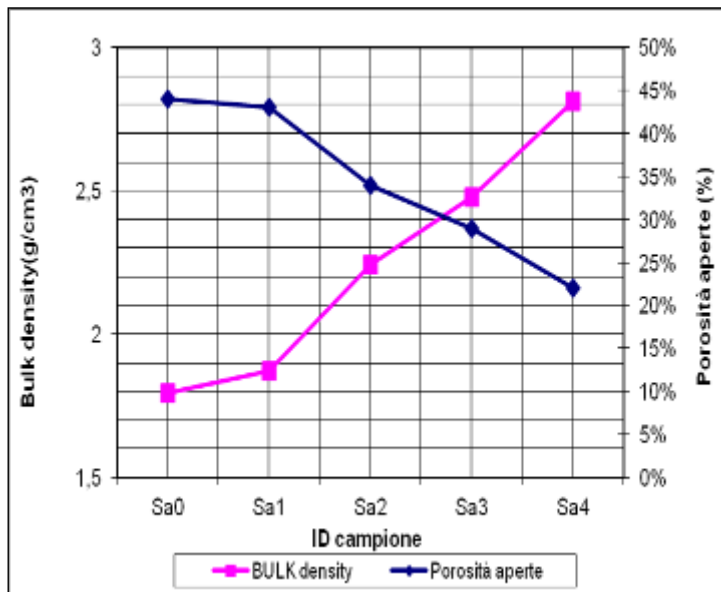


Figura 2. Andamento della porosità aperta e della bulk density dei campioni forniti da Di.I.In.

Per quanto riguarda le analisi al microscopio elettronico a scansione, si può affermare che i campioni sono stati analizzati, quando possibile (in relazione alle dimensioni del campione medesimo), lungo le due direzioni longitudinale e trasversale.

Per tutti i campioni si rileva una geometria caratterizzata da canali quadrati di lato circa 1,6 mm, spessore delle pareti di circa 0,6 mm, grani con dimensioni mediamente di circa 50 µm e pori dell'ordine dei 50 µm nella quale le sezioni longitudinali appaiono visivamente più compatte rispetto alle sezioni trasversali.

Per i campioni Sa2, Sa3, Sa4 e Sa5 (con catalizzatore), si osserva uno strato ben adeso alle pareti del supporto, di spessore dell'ordine del µm e dimensioni dei grani dello stesso ordine. Questi ultimi, con l'eccezione del campione Sa4 (CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 25% in peso), in cui la morfologia caratteristica è aciculare (tipo aghi), hanno forma sferica.

In Tabella 3 sono riportati i dati quantitativi rilevati mediante analisi EDS; in tutti i campioni analizzati si riscontra che il rapporto stechiometrico Fe/Cu viene rispettato. Nel campione Sa0, in campo medio oltre al Si e al C si nota la presenza di ossigeno (O) associabile a SiO<sub>2</sub>.

I campioni Sa1 e Sa2 mostrano valori confrontabili nelle due sezioni analizzate ad indicare che la distribuzione del catalizzatore è omogenea, mentre nei campioni Sa3 ed Sa4 si notano valori diversi che denotano una distribuzione non perfetta del catalizzatore sulle pareti.

Tabella 3. Valori ottenuti sui vari campioni dall'analisi EDS

CAMPIONE	Id. interna	C (% in peso)	O (% in peso)	Si (% in peso)	Fe (% in peso)	Cu (% in peso)
SiC non catalizzato	Sa0 – parete stretta	46	-	54	-	-
	Sa0 – parete larga	31	11	58	-	-
SiC + CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (15% in peso)	Sa1 – parete stretta e larga	9	26	38	17	10
SiC + CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (20% in peso)	Sa2 – parete stretta e larga	9	20	35	23	13
SiC + CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (25% in peso)	Sa3 – parete stretta	12	26	10	31	20
	Sa3 – parete larga	5	27	7	44	17
SiC + CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (30% in peso)	Sa4 – parete stretta	11	27	35	18	10
	Sa4 – parete larga	3	34	25	32	5



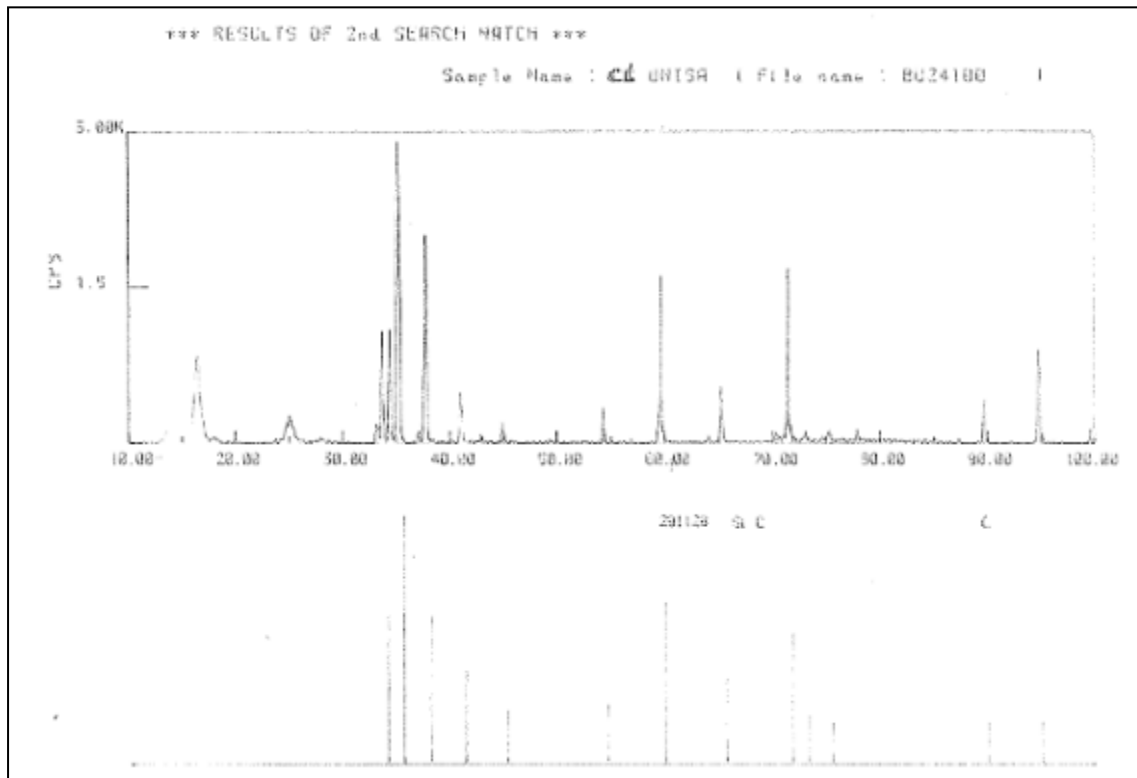


Figura 3. Spettro XRD rilevato sul campione Sa0 (si evidenzia solo SiC)

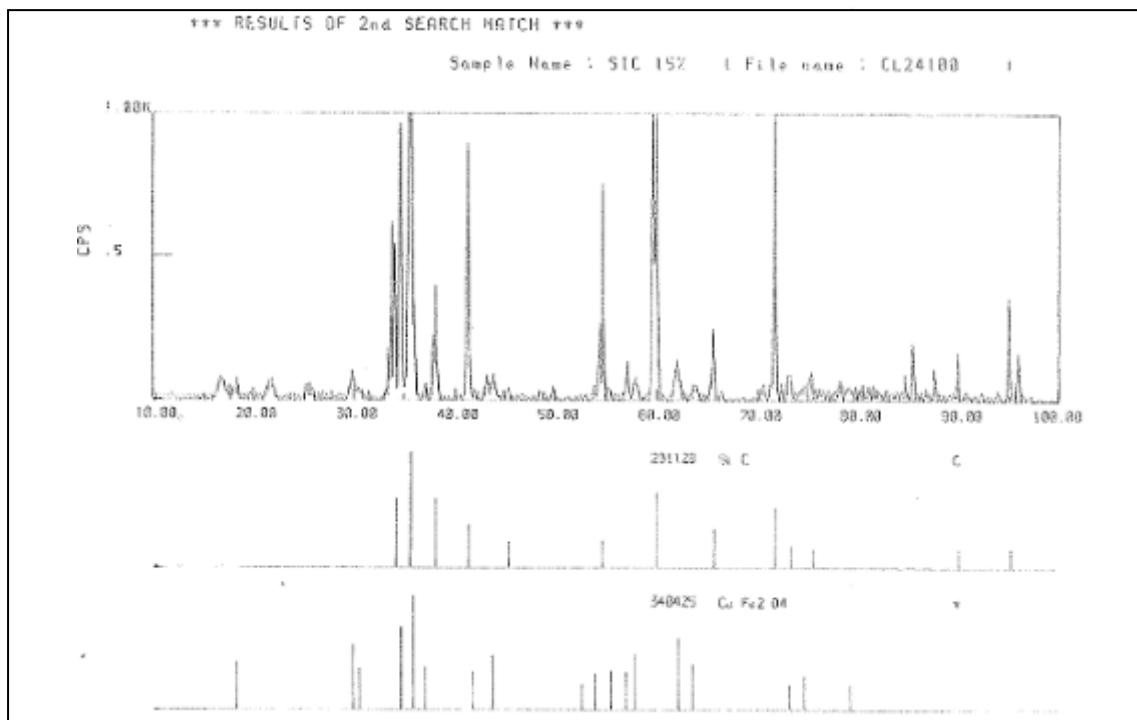
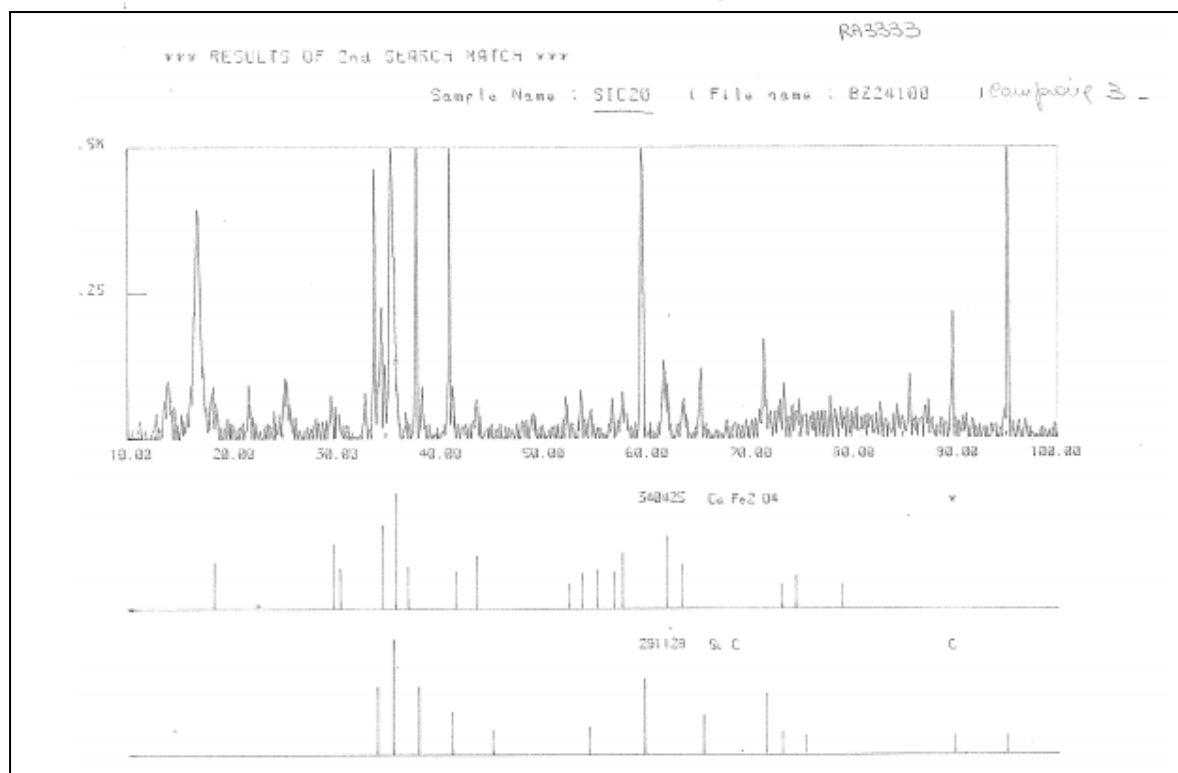


Figura 4. Spettro XRD rilevato sul campione Sa1 (si evidenziano SiC e  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ )



**Figura 5. Spettro XRD rilevato sul campione Sa2 (si evidenziano SiC e  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ )**

Dal confronto con Di.I.In., al termine di queste prove, è emerso che sarebbe stato scelto un prodotto attorno a percentuali inferiori al 20% in peso di catalizzatore da impiegare nelle prove in caldaia; si è quindi provveduto ad effettuare analisi di diffrazione a raggi x mirate ai campioni ritenuti più interessanti per la successiva parte della sperimentazione.

Sono stati analizzati mediante diffrattometro Rigaku D3max i campioni Sa0, Sa1 ed Sa2.

L'analisi effettuata conferma la presenza di Carburato di Silicio e del catalizzatore indicato ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ), come visibile dagli spettri di seguito riportati.

Le misure termiche sono state eseguite mediante lo strumento *METTLER TOLEDO TGA/DSC1* in grado di registrare contemporaneamente il segnale termo gravimetrico e quello calorimetrico. L'analisi termo gravimetrica dei campioni è stata condotta in flusso di aria (80mL/min) con crogioli in allumina da 70 microlitri secondo il seguente metodo concordato con ENEA ed Di.I.In.:

- rampa da 25 a 1000 °C, rate 10 °C/min

Si notano degli aumenti di peso per temperature al di sopra dei 900 °C imputabili a fenomeni di ossidazione plausibilmente a carico del catalizzatore dato che il fenomeno non si riscontra per il campione SiC non catalizzato (Figura 6).

Analogamente le altre variazioni di peso vengono imputate alla fase attiva depositata, che potrebbe essere sottoposta a fenomeni di decomposizione e/o ossidazione.

Ogni termogramma riporta in alto la TGA ed in basso la DTA e su ognuno sono riportate le perdite/aumenti di peso quantificati. Il report completo delle analisi è stato allegato al report intermedio, mentre di seguito si riportano il diagramma del campione non catalizzato (Sa0) e di quello contenente il 15% in peso. di catalizzatore (Sa1); tale tipologia è stata scelta per la realizzazione dei filtri da testare in caldaia presso la facility ENEA di Saluggia.

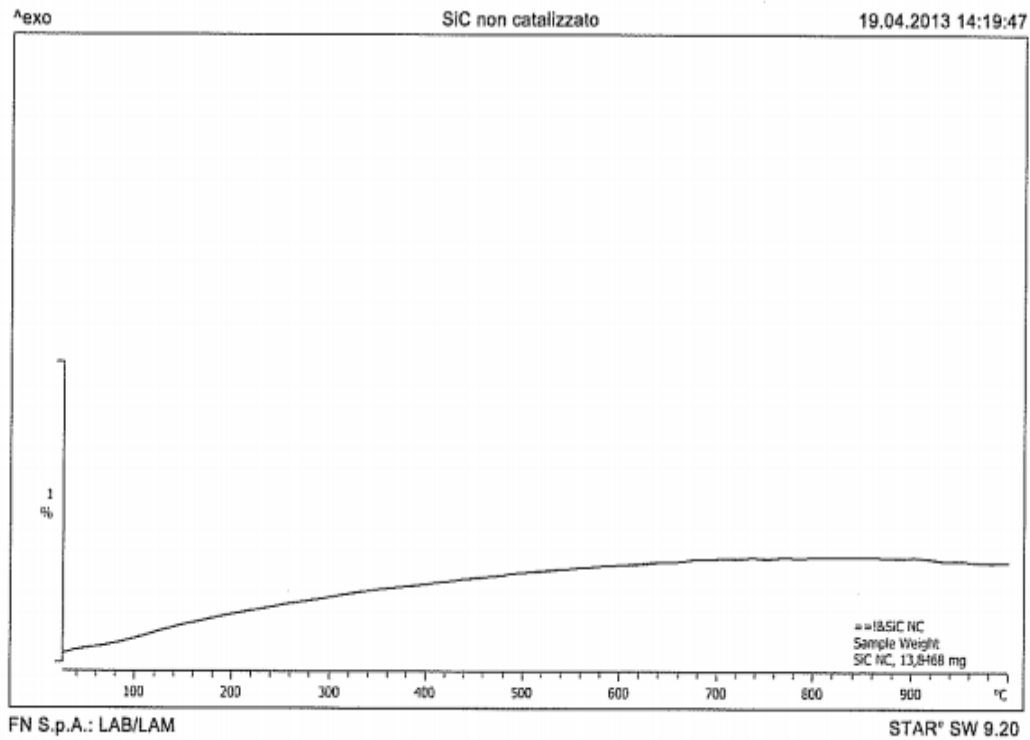


Figura 6. Termogramma rilevato sul campione Sa0

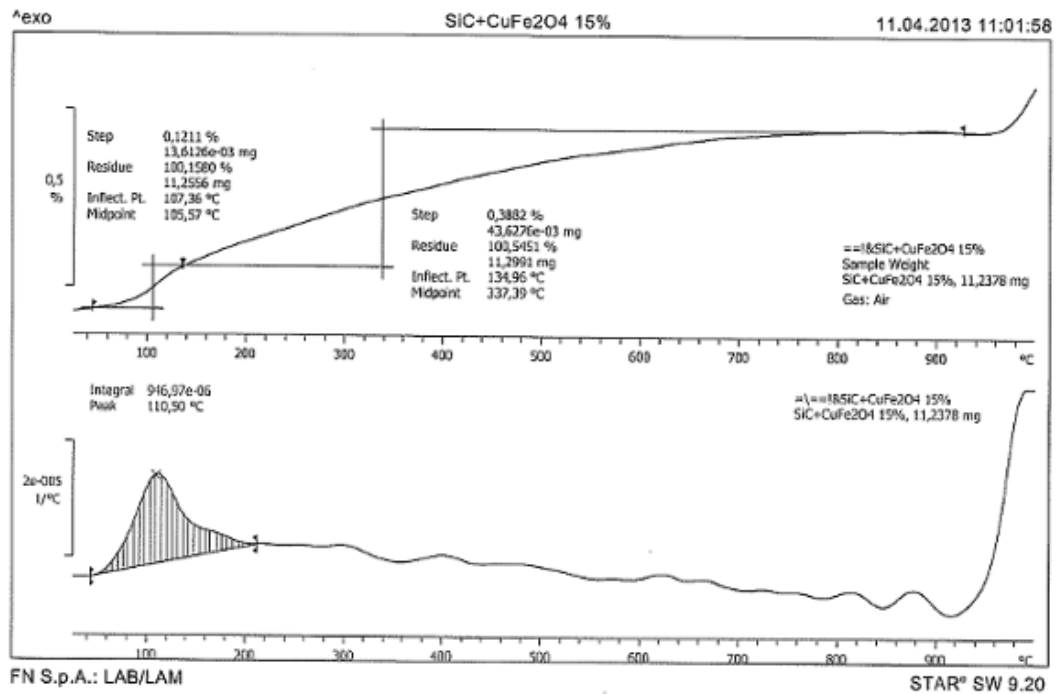


Figura 7. Termogramma rilevato sul campione Sa1 (15% in peso di catalizzatore)

## 2.2 Progettazione del processo di fabbricazione, tramite formatura in plastico, dei supporti ceramici porosi

Come già descritto nel report intermedio, la sperimentazione è iniziata con la definizione della geometria di filtro ceramico da realizzare, prendendo come riferimento, su indicazione ENEA, la geometria dell'oggetto in carburo di silicio consegnato da Di.I.In. (wall flow filter della PIRELLI), le cui dimensioni esterne sono state adattate all'alloggiamento in cui il filtro avrebbe dovuto funzionare al camino della caldaia a biomassa dell'impianto dell'UTTS di Saluggia. Tale tipologia di filtro si basa su una struttura ceramica porosa (allumina in fase alfa) di supporto al catalizzatore, ottenuta con la tecnica di formatura in plastico.

Sulla base delle prime valutazioni, ENEA ha poi confermato ad FN nel mese di marzo le dimensioni finali del supporto, di molto variate rispetto a quelle ipotizzate all'inizio soprattutto in termini di altezza che da 30 mm è passata a 120 mm, in modo che FN potesse procedere a definire il processo di fabbricazione più adatto ed alla progettazione dell'attrezzatura necessaria per la realizzazione dei prototipi.

Date le caratteristiche geometriche del filtro richieste da ENEA, poiché il materiale FN (compound plasto ceramico fortemente caricato in allumina) presenta caratteristiche reologiche praticamente opposte a quelle dei polimeri solitamente stampati, in collaborazione anche col consorzio PROPLAST di Alessandria, si è giunti alla conclusione che non sarebbe stato possibile fabbricare il manufatto individuato mediante stampaggio ad iniezione, eventualmente anche nell'ipotesi di utilizzare attrezzature diverse e molto più costose di quelle attualmente installate in FN. Tale filtro, infatti, ha un rapporto lunghezza/diametro tale per cui, con il vincolo del diametro di 30 mm e della geometria multicanale a parete sottile (spessore intorno a 1 mm), le anime o "spine" lunghe inserite internamente all'estruso durante lo stampaggio si sarebbero rotte danneggiando irrimediabilmente il manufatto. Inoltre a queste forti incertezze si sarebbe dovuto tener conto di quelle inevitabilmente associate alla sinterizzazione (perdita della forma e/o consistenza), motivo per cui la soluzione dello stampaggio è stata abbandonata.

Di conseguenza, FN si è dovuta indirizzare su altre tecniche (estrusione) ed ha preso contatti con ditte specializzate (in particolare la ditta CERINCO) aventi la linea di estrusione della capacità utile per realizzare al verde tale filtro ed infine è stato elaborato, in collaborazione con ENEA UTTS Saluggia che ha compreso le difficoltà e ha concordato con FN una soluzione possibile, il disegno esecutivo che la ditta CERINCO ha assicurato di poter rispettare (Figura 8).

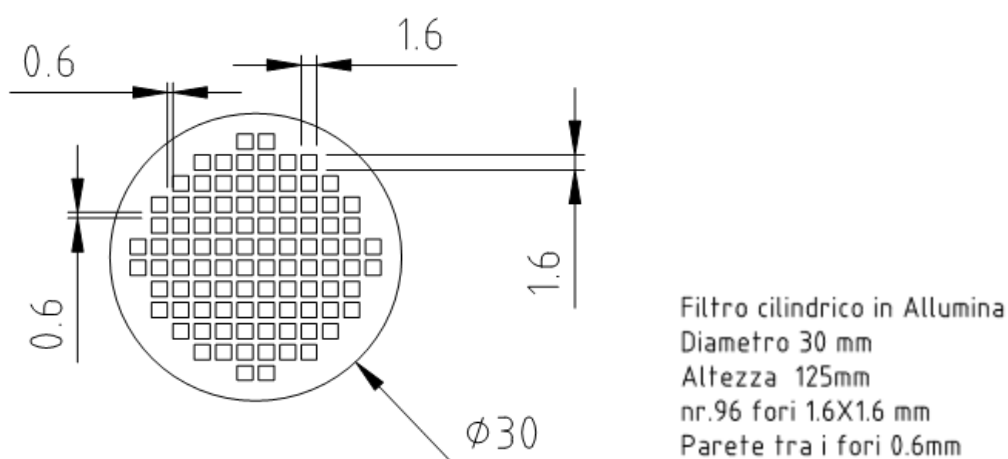


Figura 8. Disegno definitivo del filtro da realizzare

Una volta emesso l'ordinativo alla ditta esterna (che comunque non ha potuto garantire la consegna dei filtri verdi entro il mese di maggio), FN ha iniziato le prove di fabbricazione del compound plasto-ceramico. I

primi lotti di compound a base di allumina alfa sono stati ottenuti, con diverse percentuali di polimero e additivi, testando tre tipologie di mescole (definite T1, T2 e T3) con contenuto in allumina in peso variabile dal 75 all'80% in peso. Come già descritto nel report intermedio, questi lotti di compound sono stati sottoposti a stampaggio a forma di tubo e pre-sinterizzati nel forno di calcinazione in aria Carbolite nella sede di Saluggia secondo alcuni cicli (con temperature massime variabili da 1000 °C a 1150 °C), per determinare sia la consistenza sia la percentuale di ritiro dei prototipi realizzati al fine di fornire informazioni utili alla realizzazione della testa di estrusione.

Individuata la mescola migliore ed il ciclo termico più adatto, sono state effettuate analisi di porosità ottenendo dati confrontabili con quelli di specifica, in particolare per ciò che concerne il valore di porosità aperta (44-45%), mentre il diametro medio dei pori risultava molto piccolo (0,65 – 0,85 µm) rispetto a quanto richiesto (circa 30 µm).

La mescola scelta è stata poi sperimentata, a parità di percentuali di additivi, con due tipologie di polveri di Allumina diverse in tenore della stessa, dando vita ai compound denominati Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 60% e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 92%, impiegati per la successiva fabbricazione dei supporti porosi.

Nella Figura 9 è visibile la testa di estrusione progettata e realizzata appositamente per la fabbricazione dei filtri, in una sua prima versione. Infatti, durante le prime prove di estrusione, si è verificato che lo spessore di parete era troppo sottile per cui il materiale non riusciva a fluire in modo omogeneo e quindi non era possibile ottenere i componenti.

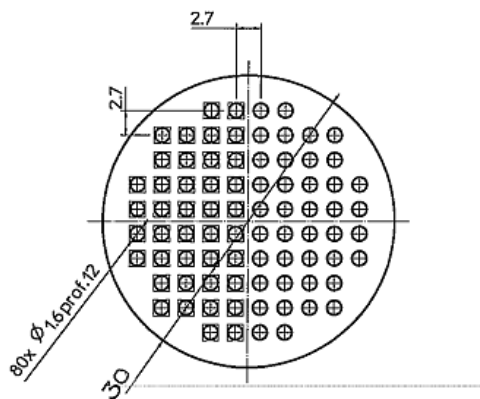
In Figura 9 si può vedere un esempio dei primi campioni non riusciti. E' stato quindi necessario effettuare delle modifiche alla filiera di estrusione (vedi disegno in Figura 11), aumentando leggermente lo spessore di parete e diminuendo il numero totale di canali al fine di mantenere una corona di materiale non forato (per l'irrigidimento del filtro) e le dimensioni esterne già concordate con ENEA in funzione dell'alloggiamento del filtro stesso nella facility ENEA.



**Figura 9. Testa di estrusione**



**Figura 10. Prime prove di estrusione**



**Figura 11. Disegno modificato della filiera d'estrusione dopo le prime prove**

Grazie alle modifiche effettuate è stato possibile ottenere la campionatura di filtri preventivata. In Figura 12 si riporta una fotografia esemplificativa.



**Figura 12. Campioni di filtro ceramico estrusi**

I filtri, estrusi al verde dalla Cerinco, sono stati sottoposti a pre-sinterizzazione da FN in forno Carbolite a temperatura massima di 1000 °C in aria (vedi Figura 13).



**Figura 13. Posizionamento dei campioni nel forno per la pre-sinterizzazione**

Al fine di poter essere impiegati nelle prove in caldaia, tali filtri dovevano essere chiusi in modo alterno su entrambi i lati con un cemento ceramico apposito in modo da ottenere un percorso obbligato per i fumi. In funzione dell'applicazione specifica, è stata effettuata una ricerca per valutare la tipologia di prodotto più adatto alla chiusura dei fori, riscontrando in un composto bi-componente della Cerinvest Srl, le caratteristiche richieste, ossia la compatibilità con il materiale base del filtro e la resistenza chimica e fisica alle condizioni di prova. Tale composto, realizzato in via sperimentale dalla stessa Cerinvest per FN in una prima quantità da testare, è costituito da una polvere (denominata cemento FN01) e da un legante chimico liquido (legante FN01). In funzione della proporzione liquido-polvere ovviamente è possibile ottenere una pasta piuttosto che una barbettina. Per lo scopo, date le dimensioni dei fori molto piccole e degli spessori di parete sottili, si è visto che era più agevole realizzare una sorta di barbottina dosabile mediante pipetta da laboratorio con puntale di dimensioni adatte al foro da ricoprire. La fase di miscelazione del composto richiedeva attenzione al fine di non creare bolle d'aria che poi, intrappolate nello stesso composto, potevano danneggiare la funzionalità dello stesso, contribuendo alla formazione di crepe nella successiva fase di essiccamento in aria e di reticolazione in muffola a circa 300 °C (secondo un ciclo ben preciso che prevedeva una rampa di salita a 75 °C in 40 minuti, la stasi di un'ora, una seconda rampa da 75 °C a 100 °C in un'ora con sosta di 30 minuti ed un'ultima rampa da 100 °C a 300 °C in due ore). In Figura 14 si può osservare un lato di un campione non ancora "chiuso" ed uno dopo trattamento con il cemento. La profondità media di penetrazione del cemento era di circa 5 mm.



**Figura 14. A sinistra campione non trattato, a destra campione con fori "chiusi" in modo alterno con cemento FN01**

Poiché il tempo a disposizione non era molto e si dovevano consegnare i campioni per i test in caldaia, non è stato possibile effettuare molte prove di inserimento del cemento nei filtri. Sono stati comunque consegnati ad ENEA i filtri necessari per le prove, lasciando all'eventuale proseguo dell'attività l'approfondimento/perfezionamento circa le modalità di inserimento del cemento e la possibilità di cambiarne la tipologia. Si è visto, infatti, che, in alcuni casi, vi era difficoltà a chiudere alcuni fori e che il cemento non tendeva ad aderire anche dopo alcune riparazioni.

### 2.3 Caratterizzazione supporti porosi in $Al_2O_3$

I supporti porosi realizzati sono stati sottoposti a caratterizzazione fisico-strutturale in FN, eseguendo sulle due tipologie le seguenti analisi:

- microscopia elettronica a scansione e analisi EDS
- diffrazione a raggi x
- densità ad He
- porosimetria ad intrusione di Hg e determinazione della bulk density.

Le analisi sono state effettuate con gli strumenti e nelle condizioni operative riportati in Tabella 1. Sono stati, inoltre, effettuati i controlli dimensionali e di densità geometrica, nonché l'ispezione visiva. Poiché i supporti sono stati pre-sinterizzati a 1000 °C e quindi non contenevano alcun tipo di legante organico, non sono stati sottoposti ad analisi TGA, in quanto il termogramma non avrebbe dato alcun andamento, non prevedendo perdite in peso. Ci si riserva, comunque, qualora questi supporti vengano impregnati con catalizzatore, di effettuare un'analisi TGA/DTA per avere un confronto con il filtro tal quale, così come è stato fatto per i campioni provenienti da Di.I.In..

Per quanto riguarda le analisi di microscopia elettronica a scansione, queste sono state effettuate su un campione appartenente al lotto Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 92% e su uno appartenente al lotto Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 60%. Sono state effettuate analisi a basso ingrandimento al fine di verificare la geometria del reticolo e a più elevato per testimoniare la struttura porosa delle pareti. Su entrambi sono state effettuate le analisi EDS. Di seguito si riportano le immagini più significative, da cui si denotano la geometria quadrata dei fori e la struttura porosa dei filtri. Dall'analisi EDS si evince come la differenza in tenore di allumina sia sopperita dalla maggiore percentuale di Mg e di Si nella tipologia definita "60%" rispetto a quella "92%".

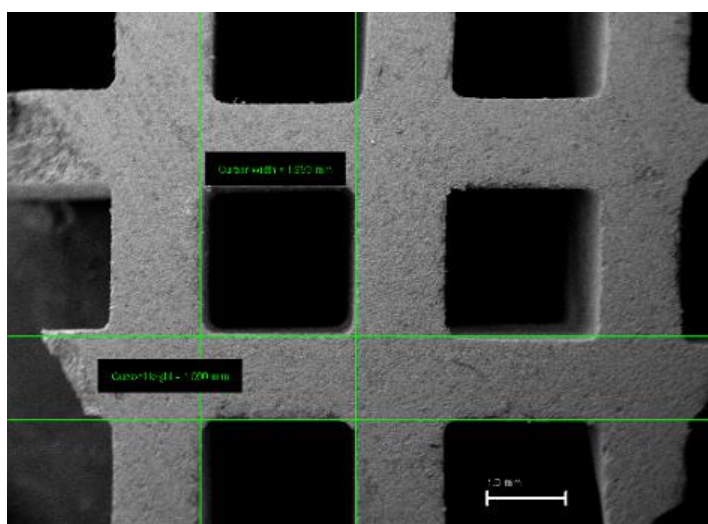


Figura 15. Analisi al SEM della sezione del filtro Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 60% a basso ingrandimento

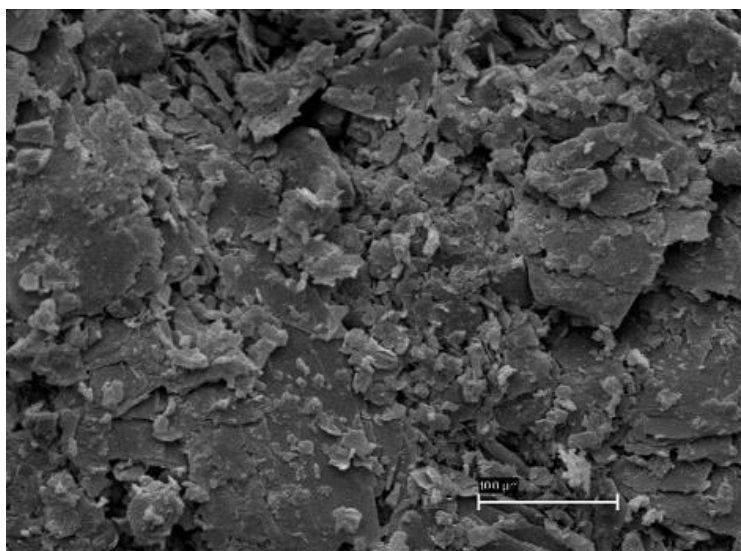


Figura 16. Analisi al SEM della sezione del filtro Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 60%



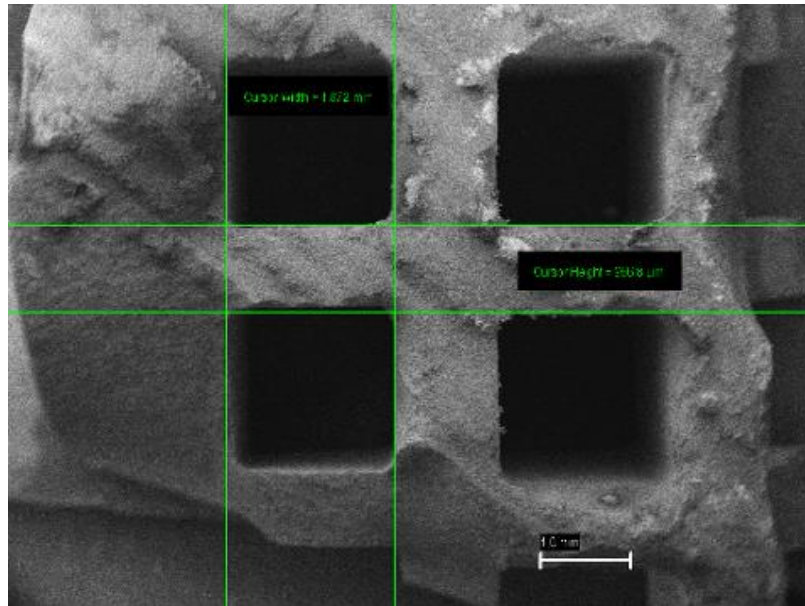


Figura 17. Analisi al SEM della sezione del filtro Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 92% a basso ingrandimento

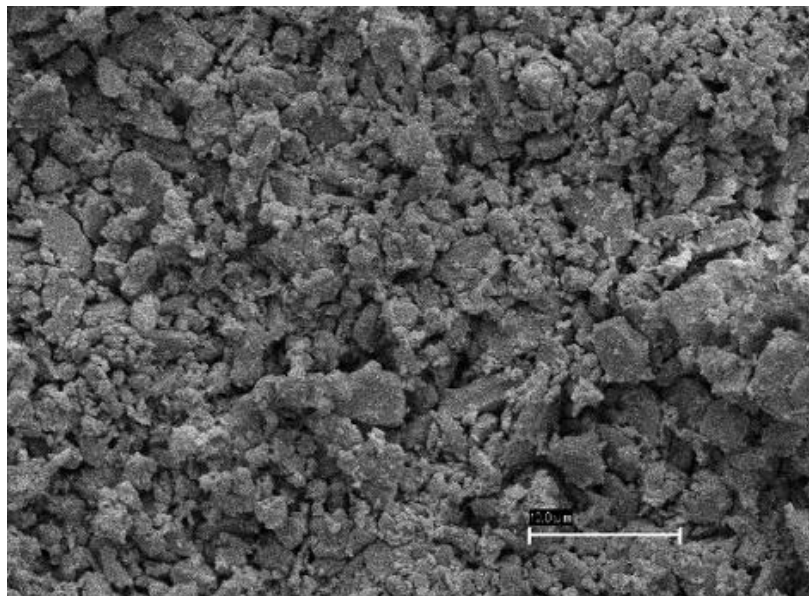


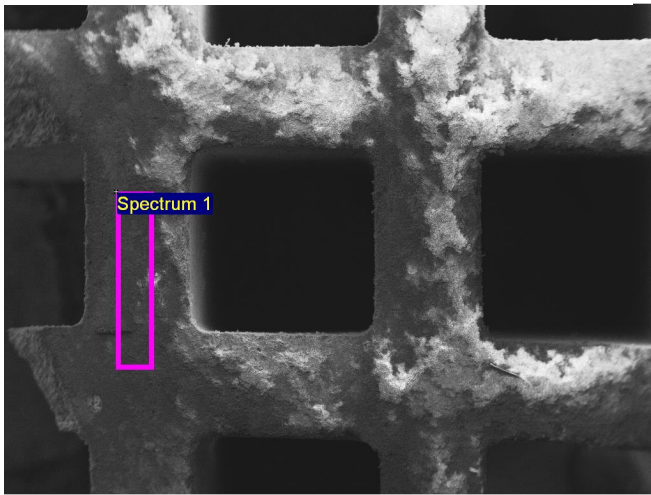
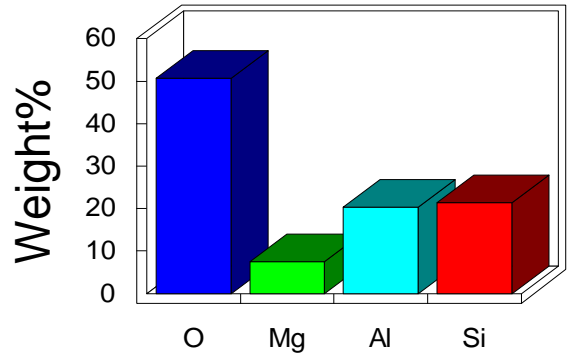
Figura 18. Analisi al SEM della sezione del filtro Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 92%

**Project:** RA3345  
**Owner:** INCA  
**Site:** Site of interest 1

**Sample:** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- 60  
**Type:** Default  
**ID:**

**Label :** Spectrum 1  
**Livetime (s) :** 49,99  
**Real time (s) :** 55,34  
**Detector :** Silicon  
**Window :** SATW  
  
**Tilt (deg) :** 0,0  
**Elevation (deg) :** 35,0  
**Azimuth (deg) :** 0,0  
  
**Magnification :** 47 X  
**Accelerating voltage ( kV ) :** 20,00  
**Process time :** 5

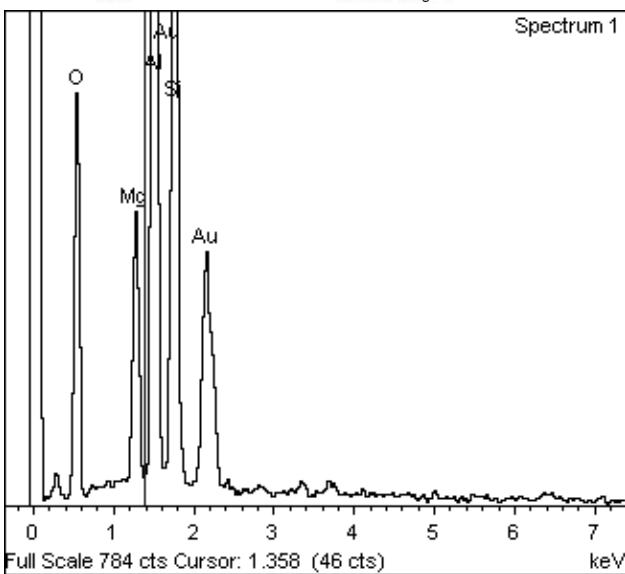
### Quantitative results



**Spectrum processing :**  
**Peaks possibly omitted :** 0,269; 3,331 keV

**Processing option :** All elements analyzed (Normalised)  
**Number of iterations =** 4

**Standard :**  
 O SiO<sub>2</sub> 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Mg MgO 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Al Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Si SiO<sub>2</sub> 1-Jun-1999 12:00 AM



Element	Weight%	Atomic%
O K	50,73	63,47
Mg K	7,47	6,15
Al K	20,39	15,13
Si K	21,40	15,25
<b>Totals</b>	<b>100,00</b>	

Figura 19. Analisi al EDS su filtro Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 60%

**Project:** RA3345  
**Owner:** INCA  
**Site:** Site of Interest 1

**Sample:** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -92%  
**Type:** Default  
**ID:**

**Label :** Spectrum 1  
**Livetime (s) :** 50,00  
**Real time (s) :** 54,77  
**Detector :** Silicon  
**Window :** SATW  
  
**Tilt (deg) :** 0,0  
**Elevation (deg) :** 35,0  
**Azimuth (deg) :** 0,0  
  
**Magnification :** 48 X  
**Accelerating voltage ( kV ) :** 20,00  
**Process time :** 5

### Quantitative results

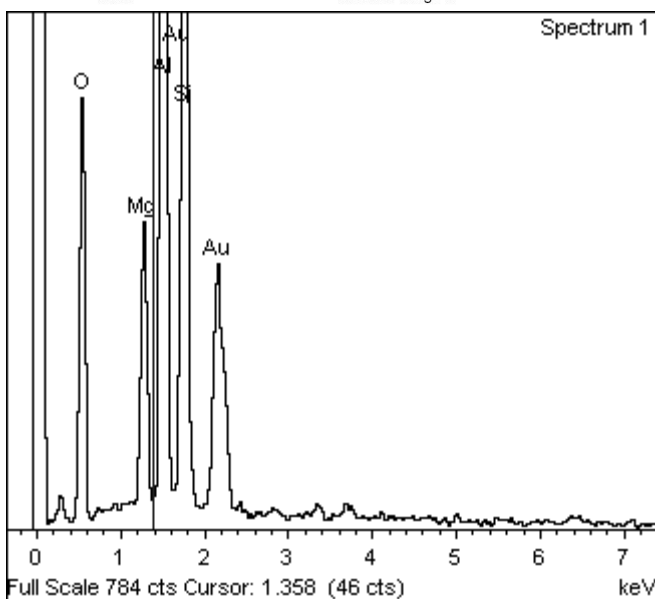
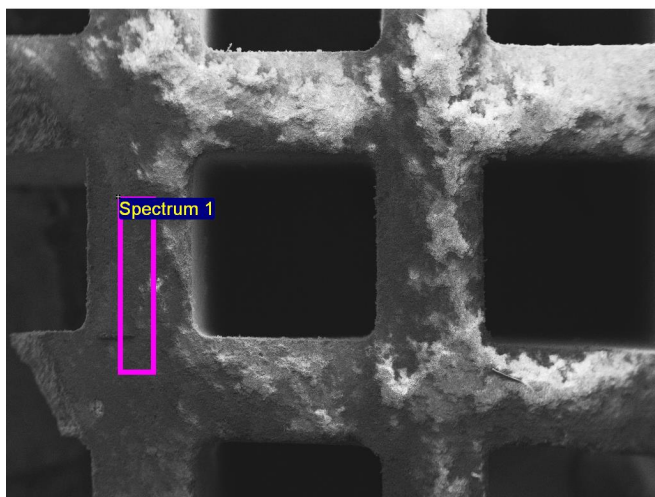
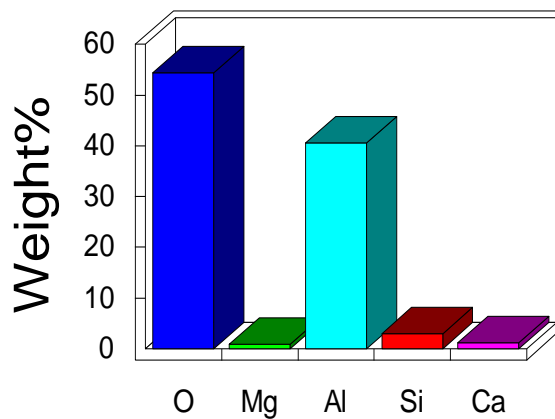


Figura 20. Analisi EDS su filtro in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 92%

Le analisi di diffrazione a raggi X sono state effettuate in particolare sulla tipologia Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 60% ritenuta più interessante dal punto di vista della formatura.

In Figura 21 si riporta il diffrattogramma relativo da cui si vedono, oltre all'allumina, anche i picchi relativi alla silice.

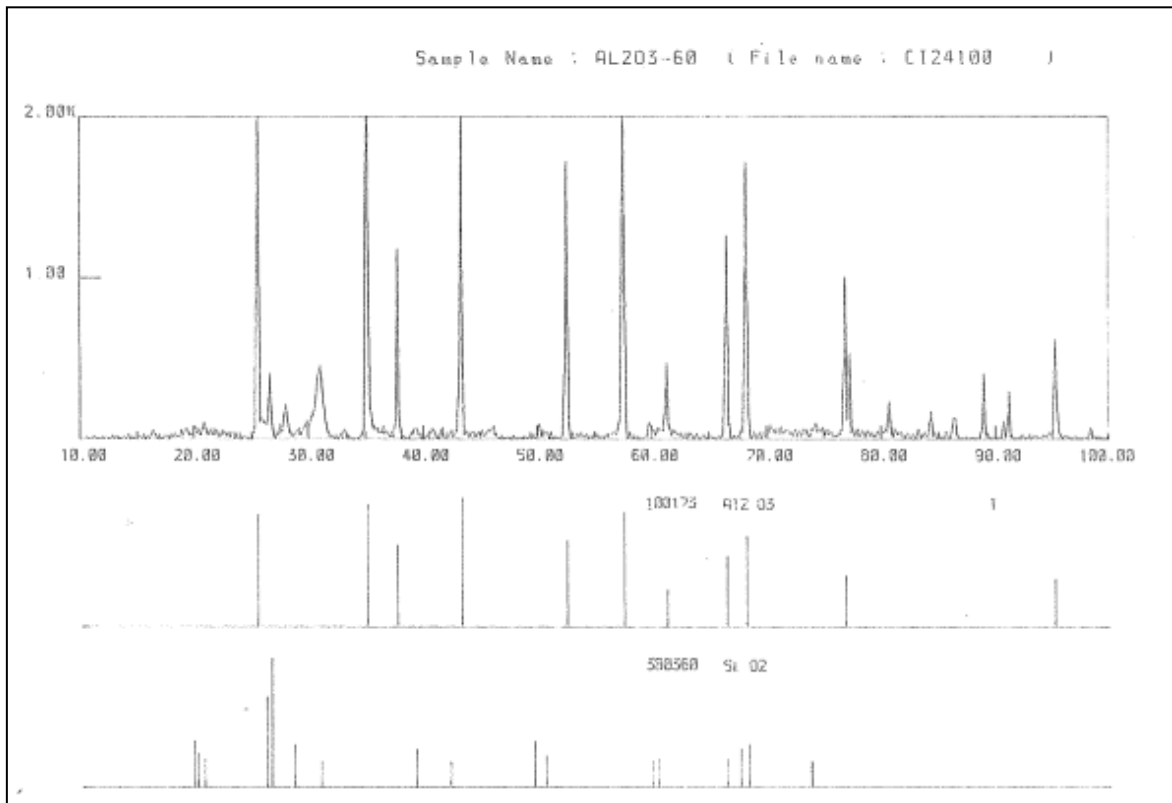


Figura 21. Diffrattogramma su filtro in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 60%

Le analisi porosimetriche e di densità ad He hanno dato i risultati riassunti in Tabella 4, confermando quanto emerso dalle analisi sui campioni preliminari. Si può vedere che la leggera differenza nel tenore in allumina non comporta variazioni significative dei valori di porosità aperta e di dimensione dei pori. Sicuramente per ottenere una dimensione dei pori maggiori, dovranno essere apportate delle modifiche alle mescole; ciò non è stato fatto per mancanza di tempo, ma potrebbe essere oggetto del proseguo della sperimentazione.

Tabella 4. Analisi porosimetrica e di densità

CAMPIONE	densità ad He (g/cm <sup>3</sup> )	bulk density (g/cm <sup>3</sup> )	diametro Ø medio dei pori (µm)	porosità aperte (%)
Supporto 60%	3,9	2,22	0,62	43
Supporto 92%	3,9	2,21	0,63	45

## 2.4 Caratterizzazione filtri post-test in caldaia

Nella Tabella 5 è riportato l'elenco dei filtri ceramici forniti da Di.I.In. con e senza catalizzatore e di quelli consegnati da FN non catalizzati testati da ENEA nella campagna di prova, consegnati ad FN per le successive caratterizzazioni.

**Tabella 5. Campioni di filtro testati nella campagna di prova ENEA e consegnati ad FN per caratterizzazione**

Tipologia campione
Di.I.In. bianco
FN 60% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
FN 90% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
FN 90% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Di.I.In. bianco
Di.I.In. cat 15%
Di.I.In. cat 15%
FN 60% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
FN 90% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Di.I.In. bianco
Di.I.In. cat 15% alta T
Di.I.In. cat 25% alta T
Di.I.In. cat 25% alta T
FN 60% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
FN 60% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Poiché si tratta di campioni ceramici (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oppure SiC), per ricavare provini da sottoporre alle analisi previste e concordate con ENEA, è stato necessario prevedere un piano di taglio ed effettuare quest'ultimo con attrezzatura apposita provvista di filo diamantato, vista la durezza e fragilità dei componenti.

Non essendo FN al momento dotata dell'attrezzatura per il taglio con filo diamantato, si è rivolta ai colleghi di ENEA CR Casaccia, che hanno effettuato tale operazione con la propria attrezzatura presso il loro laboratorio. L'attrezzatura impiegata è visibile in Figura 22, mentre nella Figura 23 si può notare un momento del taglio di un campione di filtro in SiC ed il sistema di afferraggio/bloccaggio realizzato ad hoc. A causa della tipologia di materiale, il taglio viene effettuato ad umido, quindi con la refrigerazione del filo. Tale aspetto sarà considerato all'atto della valutazione dell'esito delle analisi.

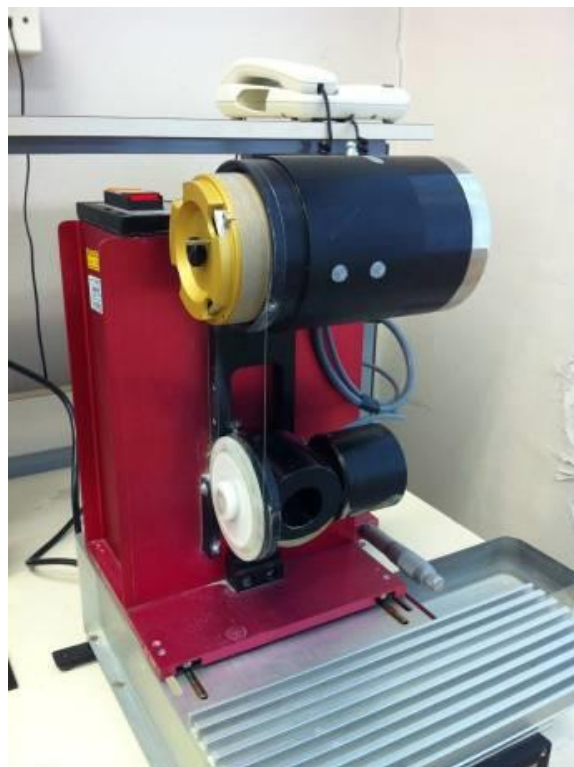


Figura 22. Attrezzatura con filo diamantato per il taglio dei campioni (fonte ENEA)

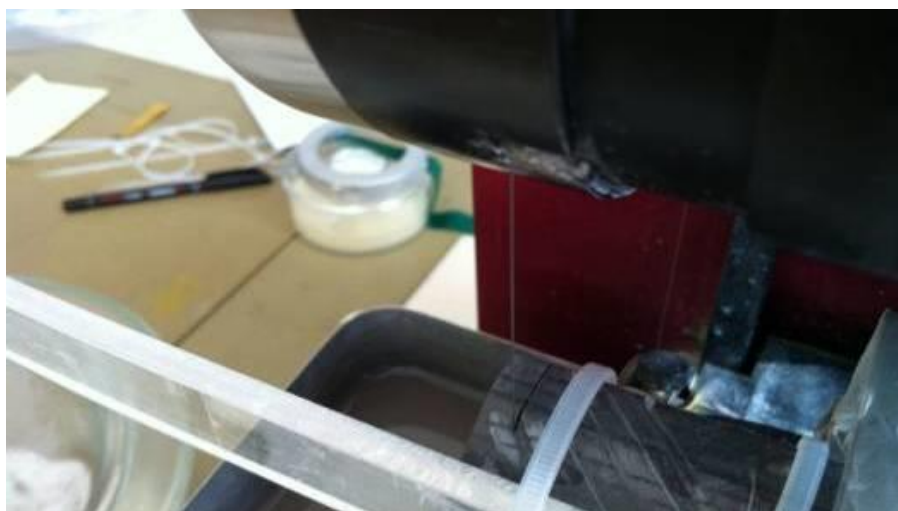


Figura 23. Particolare dell'operazione di taglio su un filtro in SiC e dell'attrezzatura di bloccaggio (fonte ENEA)

I tagli sui filtri sono effettuati secondo un piano di taglio concordato con ENEA al fine di ricavare provini per le varie analisi e verificare lo stato di "sporcamento" dei filtri nel senso della lunghezza.

In Figura 24 si riporta il piano di taglio seguito per quasi tutti i campioni, tranne alcuni, i primi in Allumina, su cui il taglio è stato effettuato verso la parte più sporca, e non nella zona centrale. In Figura 25 si riporta, a titolo esemplificativo, l'aspetto di una sezione dopo taglio composta nei vari provini destinati ad analisi diverse.

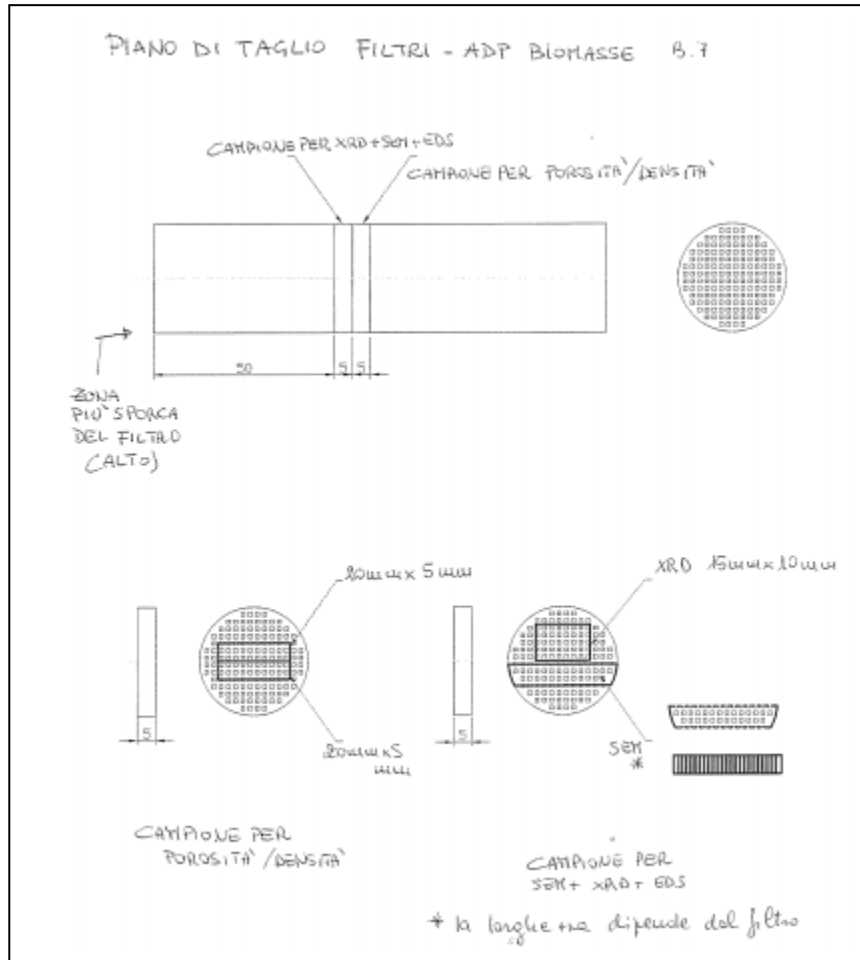


Figura 24. Piano di taglio



Figura 25. Esempio di sezione tagliata composta nei vari provini per analisi

In particolare, nel caso del provino per l'analisi al SEM si è cercato di far effettuare il taglio in modo da poter visionare la superficie interna dei canali.

Lo slittamento delle prove in caldaia alla fine di luglio ha comportato ritardi nella preparazione ed analisi dei campioni, per cui alcune sono ancora in corso ed i relativi risultati saranno presentati in un successivo rapporto.

Dalle analisi di porosimetria ad introduzione di mercurio e di densità ad elio effettuate sinora sui filtri post – test si può affermare che:

- i filtri in SiC non catalizzati presentano una diminuzione della percentuale di porosità aperta rispetto a quelli vergine caratterizzati nella prima parte della sperimentazione, passando da un valore pari al 44% a valori nel range 18-34% a seconda delle prove effettuate in caldaia da ENEA; la dimensione media dei pori è leggermente inferiore a quella dei filtri vergine (da 21,2  $\mu\text{m}$  a 18,7 – 20,8  $\mu\text{m}$ ).
- I filtri in SiC con catalizzatore, in particolare quelli con il 15% di  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , presentano una diminuzione della percentuale di porosità aperta dal 43% a 38% circa; la dimensione media dei pori è diminuita molto di più in percentuale rispetto ai filtri delle prove in “bianco”, passando da un valore di 24,6  $\mu\text{m}$  a 16,9  $\mu\text{m}$ ; ciò può essere un indice della migliore capacità di trattenimento del particolato da parte di detta tipologia di filtro.
- I filtri in allumina prototipali realizzati da FN, non catalizzati, presentano una variazione di percentuale di porosità aperta post-test nel range 6-13%, passando da 43-44% a valori nel range 30-37%, mentre la dimensione media delle porosità è leggermente inferiore a quella dei filtri vergine, passando da 0,62-0,63  $\mu\text{m}$  a 0,56-0,59  $\mu\text{m}$ ,

Nelle immagini seguenti si riportano, a titolo esemplificativo alcuni porogrammi ottenuti.

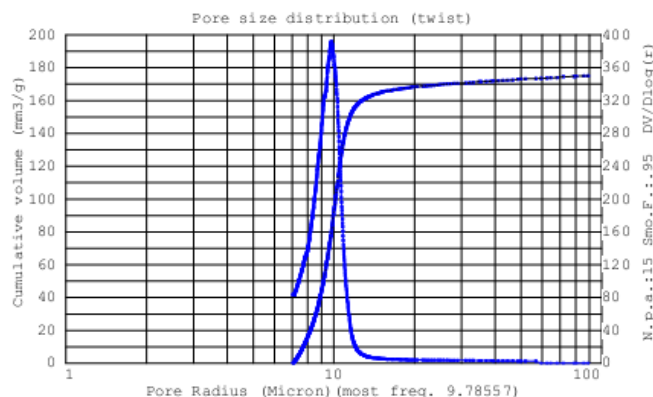


Figura 26. Porogramma relativo a SiC (test del 26.08 “bianco”)

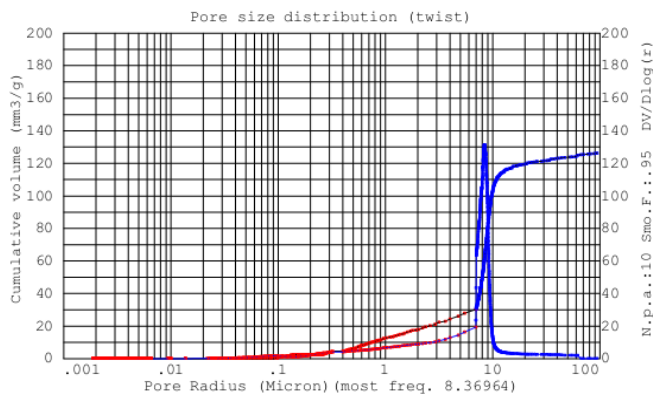
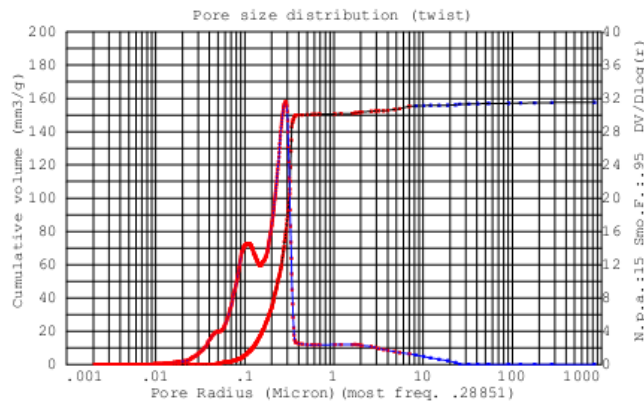
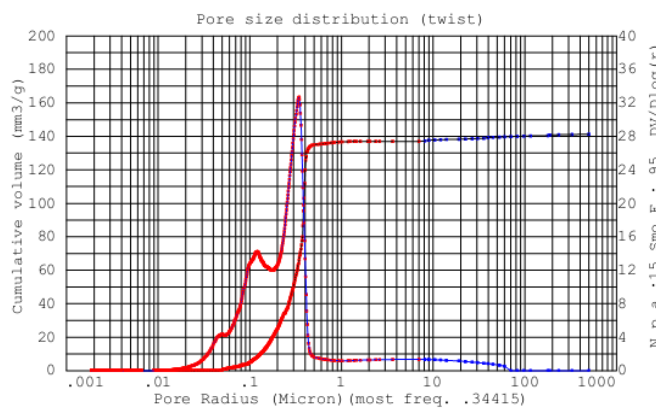


Figura 27. Porogramma relativo a SiC + 15% catalizzatore



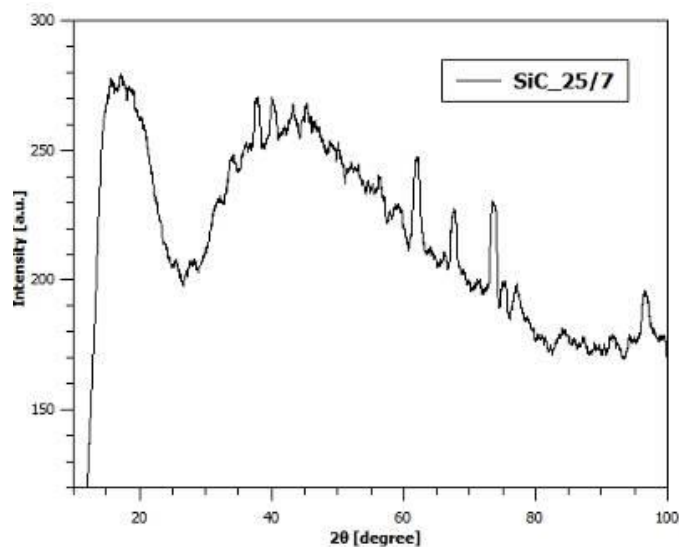


**Figura 28. Porogramma relativo ad Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 92%**



**Figura 29. Porogramma relativo ad Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 60%**

Dalle analisi diffrattometriche eseguite su entrambe le tipologie di filtro, SiC e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, post-test, si nota, accanto ai picchi caratteristici delle sostanze di base (SiC e SiC+catalizzatore, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), una buona parte amorfa distribuita, sicuramente dovuta al deposito carbonioso trattenuto. Si riportano, a titolo esemplificativo, alcuni diffrattogrammi relativi a filtri post-test.



**Figura 30. Diffrattogramma ottenuto su filtro in SiC non catalizzato**

Il diffrattogramma riportato in figura 30 mostra differenze probabilmente dovute anche alla temperatura di test diversa che ha comportato l'eliminazione di alcune sostanze .

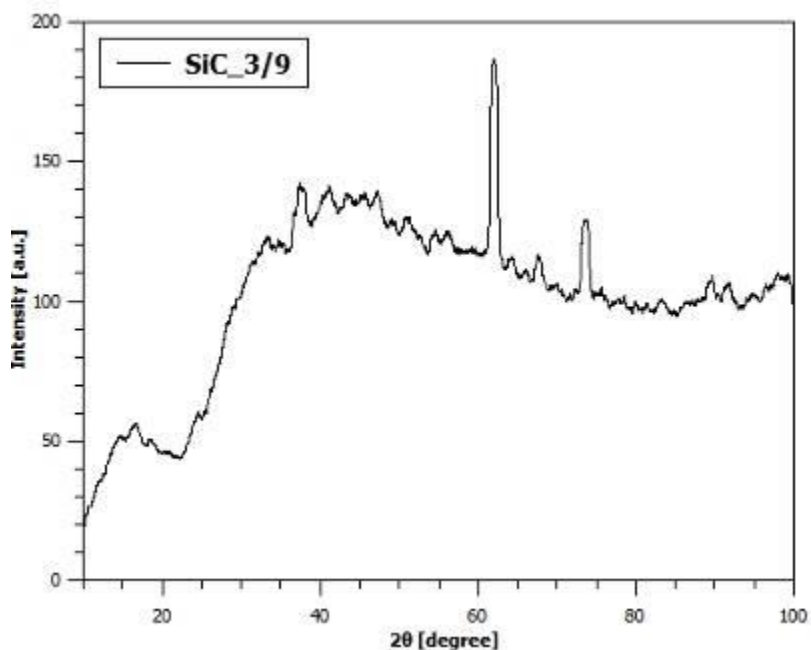


Figura 31. Diffrattogramma ottenuto su filtro in SiC + 25% catalizzatore

Anche nel caso dei filtri in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> si notano i picchi caratteristici ed una buona componente amorfa.

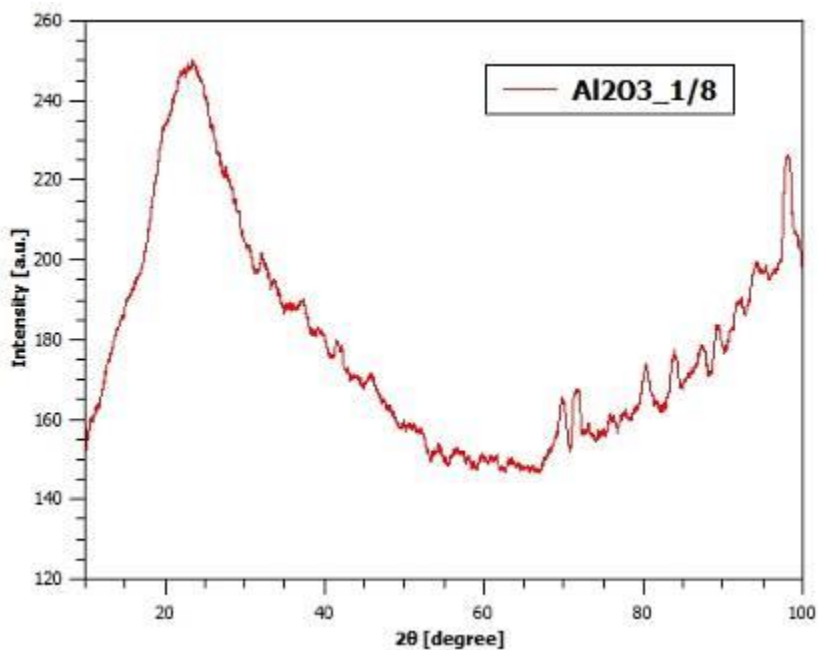
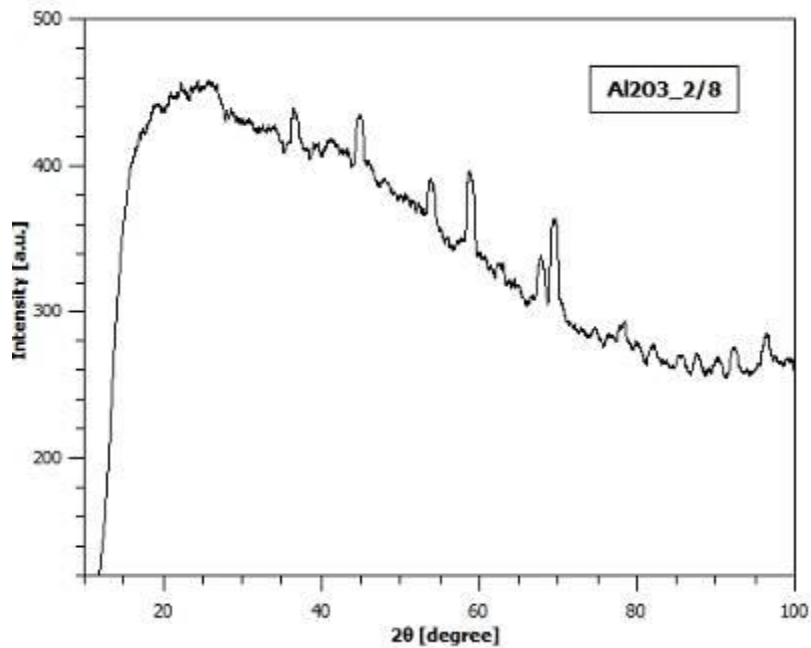


Figura 32. Diffrattogramma ottenuto su filtro in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> non catalizzato



**Figura 33. Diffrattogramma ottenuto su filtro in  $Al_2O_3$  non catalizzato**

Poiché da fine agosto si sono avuti problemi con il microscopio elettronico a scansione, non risolvibili entro la scadenza del presente accordo, la caratterizzazione morfologica e strutturale dei campioni post –test è stata effettuata in collaborazione con i colleghi ENEA dell’Unità UTRINN della Casaccia impiegando la strumentazione ivi presente (microscopio Jeol JSM 5510 LV dotato di microanalisi IXRF 500, per le analisi sui campioni in SiC e microscopio ZEISS LEO 1530 SEMFEG per le analisi su campioni in  $Al_2O_3$  post test, non dotato di microanalisi).

Al fine di verificare ciò che poteva essere stato trattenuto sui canali dei filtri impiegati e la variazione della morfologia degli stessi post test, sono state effettuate analisi di microscopia elettronica a scansione e di microanalisi EDS. Quest’ultima, in particolare, è stata effettuata sui filtri in SiC, sia relativi alle prove in bianco sia a quelle con filtri catalizzati.

Alcune delle immagini più significative delle analisi effettuate sui campioni in SiC e SiC+ catalizzatore sono riportate negli allegati A, B, C, D, E e F. Negli stessi allegati sono riportati anche gli spettri EDS.

Dal punto di vista morfologico, rispetto a quanto visto sui filtri vergine, non vi sono particolari differenze. Per quanto riguarda la microanalisi, in funzione dei campioni e delle zone di indagine, si nota la presenza di Ossigeno, Alluminio, Zolfo, Cloro, Potassio e Calcio, oltre ai componenti base (C, Si e dove presente il catalizzatore Cu, Fe). Nel campione SiC+25% testato ad alta temperatura si notano anche tracce di Indio e di Selenio. I risultati di tali analisi saranno valutati insieme con i colleghi ENEA di Saluggia e con Di.I.In..

Per quanto riguarda i campioni in  $Al_2O_3$ , questi si presentavano nella sezione da analizzare al SEM, con un’alternanza di canali scuri e chiari, indice del passaggio dei fumi secondo il percorso stabilito e della deposizione di particolato carbonioso (vedi immagine in figura 34); al fine di poterli analizzare è stato necessario procedere alla loro metallizzazione come mostrato in figura 35.



Figura 34. Immagini di campioni in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prima della metallizzazione



Figura 35. Immagine dei campioni in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopo metallizzazione

Negli allegati G, H, I, L, M, N e O sono mostrate le immagini ottenute al SEM sui vari campioni analizzati relativi alle singole prove in caldaia. In particolare, si riportano a confronto, a parità di ingrandimento, le morfologie dei canali “bianchi” e “neri”. A livello generale si può notare come i canali definiti “neri” presentino una sorta di polverino superficiale che può essere dovuto al trattenimento del particolato. Le analisi EDS, che saranno effettuate non appena l’attrezzatura FN sarà riparata, potranno dare conferma di ciò.

## 2.5 Analisi Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA)

Oltre alle caratterizzazioni dei supporti provenienti da Di.I.In. e di quelli prodotti da FN, l'Accordo di collaborazione con ENEA prevedeva che FN si attrezzasse per poter effettuare analisi gascromatografiche degli IPA (Idrocarburi Policiclici Aromatici) prodotti dalla combustione di materiale lignocellulosico della caldaia a pellet installata presso il C. R. ENEA di Saluggia.

L'inquinamento da particolato è un problema attuale e di elevata importanza; esso è costituito da centinaia di specie chimiche diverse, organiche ed inorganiche. Per quanto riguarda la frazione organica, la classe degli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) costituisce una frazione inconsistente della massa totale del particolato atmosferico (<0,1%), ma ha un importante interesse tossicologico, in relazione all'attività mutagena e cancerogena di alcuni IPA.

Gli IPA si sviluppano durante i processi di combustione incompleta di combustibili fossili, nella combustione della biomassa e dalle emissioni del traffico veicolare. L'origine di tali composti è prevalentemente di tipo antropico ma esistono anche fonti di tipo naturale come l'autocombustione delle foreste o biosintesi ad opera di batteri, funghi ed alghe [1]. Le molecole degli IPA sono costituite da tre o più anelli benzenici. Alcune di queste molecole sono costituite solo da idrogeno e carbonio, altre contengono anche atomi di altra natura come l'azoto e lo zolfo. Appartengono alla famiglia degli IPA alcune centinaia di composti molto eterogenei tra loro. Il componente più studiato è il benzo(a)pirene (BaP), un composto a cinque anelli, diffuso nell'ambiente a concentrazioni significative e dotato della più elevata tossicità, tanto da venire utilizzato per rappresentare l'inquinamento ambientale dell'intero gruppo degli IPA.

Data la loro lipofilità, gli IPA presentano solubilità molto ridotta che tende a diminuire ulteriormente con l'aumento del peso molecolare; per tale motivo tendono a lasciare la fase acquosa e a creare legami con le particelle in sospensione o a depositarsi nei sedimenti.

La pericolosità di questi composti dipende anche dalla loro persistenza che diventa molto elevata quando sono presenti più di due o tre anelli aromatici o quando le condizioni ambientali sono riducenti. La tossicità può aumentare in seguito all'esposizione alla luce (raggi UV).

La degradazione degli IPA può avvenire con una reazione relativamente rapida sull'interfaccia acqua-sedimento a carico di alcuni batteri aerobi.

Di seguito si riportano i 18 IPA segnalati dall'EPA e ricadenti nella classe inquinanti prioritari come cancerogeni probabili o/e possibili come definiti dall'Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro (IARC): naftalene, acenaftilene, acenaftene, fluorene, fenantrene, antracene, fluorantene, pirene, benzo[a]antracene, crisene, benzo[b,k]fluorantene, benzo[e]pirene, benzo[a]pirene, perilene, indeno[1,2,3,c-d]pirene, dibenzo[a,h]antracene, benzo[g,h,i]perilene.

Per la realizzazione dell'analisi è stata effettuata una ricerca bibliografica che ha portato all'individuazione del metodo che verrà descritto in seguito.

Il GC/MS installato presso i laboratori di FN è stato modificato sulla base delle richieste di ENEA, in quanto, inizialmente, questo strumento veniva utilizzato per analisi di H, CH, CO CO<sub>2</sub> e mercaptani per i precedenti progetti sulle celle a combustibile; per tale ragione montava colonne capillari idonee a dette analisi.

La ricerca di fornitori e di tecnici che potessero intervenire sullo strumento stesso entro date ristrette non è stata semplice, causa impegni degli stessi tecnici presso altri Enti Nazionali ed Internazionali, ed alla verifica della compatibilità dei vari componenti con lo strumento in dotazione di FN nonché ai costi stessi della messa in funzione dello strumento con le nuove caratteristiche.

Tale ricerca ha richiesto parecchio tempo e si è conclusa con l'installazione delle nuove colonne e della messa in funzione dello strumento. Lo stesso personale di FN è stato formato per eseguire le analisi degli IPA in quanto, come detto in precedenza, tali analisi non erano mai state effettuate precedentemente.

I ritardi dovuti alla consegna da parte di ENEA stessa dei campioni ha causato al personale di FN ulteriori problemi.

La fase di separazione degli IPA dal supporto solido e liquido in cui sono stati intrappolati (*cartucce, filtri e liquido di condensa*) risulta essere molto delicata e complessa.

### 2.5.1 Principio del metodo

La metodica seguita è quella proposta dalle linee guida emesse dal Ministero della Salute e dalle norme Nazionali ed Internazionali (Metodi EPA, ASTM). Questo ha portato all'acquisto dei reagenti (dimetilcloruro, etanolo) e della strumentazione da laboratorio necessaria per la separazione liquido-liquido e solido-liquido degli stessi. Lo stesso laboratorio di FN è stato in parte modificato al fine di poter realizzare le suddette analisi con una notevole spesa.

Siccome sia gli IPA che i reagenti sono potenziali agenti cancerogeni, il tutto deve avvenire sotto cappa aspirante e nel minor tempo possibile con i dispositivi di sicurezza adeguati.

Prima di poter essere analizzati, gli IPA devono essere separati dal "supporto" che gli ha catturati. I supporti provenienti da ENEA erano di tre differenti tipologie, due di questi solidi ed un terzo liquido. Di seguito si riporta il dettaglio della procedura seguita.

Il metodo US EPA 3540 fornisce una procedura mediante la quale è possibile estrarre composti organici volatili e semivolatili da matrici solide, nel nostro caso, filtri e cartucce.

L'estrazione dei composti di interesse in base a tale metodo può essere realizzata con successo grazie al contatto tra matrice e campione che viene ad instaurarsi all'intero del SOXHLET. L'estratto così ottenuto può essere successivamente analizzato mediante tecniche gascromatografiche.

Il campione solido è miscelato con sodio solfato anidro, collocato all'interno del ditale (di lana di vetro) ed estratto mediante SOXHLET con una soluzione di solventi appropriati. L'estratto è essiccato e portato a piccolo volume. Il grado di purezza di reagenti organici impiegati deve essere quello analitico.

Il materiale inserito nel ditale dovrebbe avere la minore granulometria possibile (< 1 mm) e la parte non filtrabile deve essere finemente tagliata.

### 2.5.2 Estrazione in SOXHLET

La procedura consiste nei seguenti passi:

1. Miscelare 10 g della frazione del campione in 10 g di solfato di sodio anidro e introdurre all'interno del ditale di estrazione.
2. Aggiungere al campione 300 ml di solvente di estrazione (diclorometano  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) in un pallone da 500 ml.
3. Collegare il pallone all'estrattore ed estrarre il campione per 16-24 ore con 4/6 cicli/ora.
4. Lasciare raffreddare l'estratto dopo aver verificato la corretta estrazione, seccarlo e lasciarlo fluire dentro la colonna contenente 10 cm di solfato di sodio anidro.
5. Raccogliere l'estratto nel pallone del concentratore di Kuderna-Danish precedentemente assemblato.
6. Lavare il pallone di estrazione e la colonna di solfato di sodio anidro con 200-250 ml di solvente di estrazione per garantire un trasferimento quantitativo.
7. Posizionare il sistema di K-D nel bagno termostatico a 15-20 °C sopra il punto di ebollizione del solvente, che per il DCM è di 40 °C, in modo tale da avere il tubo impiegato per concentrare il campione parzialmente immerso in acqua calda e l'intera superficie inferiore del pallone circondata da vapore caldo. La concentrazione avviene in circa 30 minuti. Quando il volume di liquido raggiunge 1-2 ml bisogna rimuovere il sistema K-D dal bagno termostatico e lasciar raffreddare per almeno 10 minuti.

Come si evince dalla metodica sopra descritta questa fase deve essere seguita passo a passo e ha una durata di 22-28 ore.

A questo va aggiunta l'estrazione liquido - liquido della parte IPA che è andata a cadere nella porzione liquida di condensa. Per fare questo è stato utilizzato un imbuto separatore, in cui si è versato il campione e aggiunto la stessa quantità di diclorometano. Il campione viene agitato per due minuti facendo attenzione a farlo sfiatare di tanto in tanto; durante una fase di riposo di almeno 10 minuti i due differenti liquidi si separano.

### 2.5.3 Analisi al GC/MS

Il termine cromatografia indica un insieme di tecniche che hanno lo scopo di separare una miscela nei suoi componenti, per permetterne il riconoscimento qualitativo e quantitativo.

Queste tecniche sono basate sulla distribuzione differenziale dei vari componenti fra due fasi, una chiamata *fase stazionaria* e una *fase mobile*, che fluisce in continuo attraverso la fase stazionaria.

L'analisi degli IPA è stata realizzata mediante uno GC/MSD (AGILENT 975 Series MSD), (con iniezione manuale on-column) con colonna capillare (MEGA-PAH column, 0,25 mm i.d., lunghezza 30 m e spessore del film 0,25 µm), ChemStation Agilent G1707DA, di seguito denominato GC/MS.

Come già accennato sopra, le analisi degli IPA non erano mai state realizzate in precedenza presso i laboratori FN, il personale ha pertanto effettuato una formazione di due giorni, conseguente la messa in funzione dello strumento.

L'analita è introdotto all'interno della colonna manualmente attraverso micro siringhe da 10 µl.

Come gas di trasporto è stato utilizzato elio a velocità costante pari a 1,2 ml/min. La temperatura del forno è stata programmata in modo da seguire una rampa lineare da 90 °C a 320 °C, con una velocità di 3,5 °C al minuto, secondo quanto proposto dal metodo EPA

L'acquisizione dei dati è stata svolta in modalità SCAN, scansione totale, che permette di fare una scansione completa di tutti gli elementi presenti nella soluzione.

L'iniettore utilizzato è stato lo split-less mediante il quale si analizza l'intero campione che fluisce all'interno della colonna e non solo una parte come nel caso dello split.

Il GC/MS, una volta montato con le nuove colonne, è stato per una settimana in funzione con il solo scopo di far circolare carrier specifico all'interno della colonna al fine di condizionare la colonna stessa e pulirla da eventuali contaminanti (fase di spurgo).

Per la determinazione quantitativa degli IPA sono state inizialmente approntate delle curve di calibrazione ottenute a partire dalla miscela di calibrazione standard 8270 contenente 2000 µg/ml in diclorometano, preparando due diluizioni a concentrazione nota a partire da 10 mg di soluzione standard in 10 ml ottenendo così una soluzione di 2 µg/ml, a sua volta diluita in altri 10 ml per ottenere la seconda soluzione con concentrazione di 0,2 µg/ml. La quantità di soluzione iniettata è pari a 1 µL ovvero 2 ng per la prima e 0,2 ng per la seconda.

La soluzione standard denominata *8270certificated mix* contiene i 18 IPA seguenti:

naftalene, acenaftilene, acenaftene, fluorene, fenantrene, antracene, fluorantene, pirene, crisene, benzo[a]antracene, benzo[b,k]fluorantene, benzo[e]pirene, benzo[a]pirene, perilene, indeno[1,2,3,c-d]pirene, dibenzo[a,h]antracene, benzo[g,h,i]perilene.

Il dosaggio di analiti utilizzando tecniche cromatografiche prevede, in linea generale, la costruzione di curve di calibrazione basate sull'assunto che ci sia proporzionalità diretta tra la concentrazione di una data specie e l'area sottesa dal relativo picco cromatografico.

La visualizzazione grafica (cromatogramma) è in sostanza l'evidenza della risposta analitica; nel caso di uno spettrometro di massa la risposta è costituita dal numero di conteggi relativo ai frammenti specifici di ciascuna specie considerata.

Si è pertanto proceduto all'acquisizione di una serie di cromatogrammi relativi ciascuno all'iniezione della miscela standard a concentrazione nota come descritta in precedenza, che ha portato alla realizzazione di una curva di calibrazione multipunto, operazione che ha richiesto tempo in quanto lo strumento non subito ha risposto nella maniera sperata, fattore dovuto alla presenza di umidità nello strumento causata dal poco tempo a disposizione per la messa in funzione e a problemi tecnici sorti durante le analisi (elevate temperature dell'ambiente circostante, eccessiva durata dell'analisi, reagenti con purezze non idonee).

I 19 elementi presenti nello standard certificato hanno differenti tempi di ritenzione ( $t_R$ ) ovvero il tempo che impiega un componente della miscela iniettata ad uscire dalla colonna o, tecnicamente, ad essere rivelato come picco dal detector. Automaticamente lo strumento non ha riconosciuto inoltre alcuni composti e, in particolare, quelli con almeno 5 anelli aromatici che presentavano tempi di ritenzione ( $t_R$ )

maggiori (indeno[1,2,3,c-d]pirene, dibenzo[a,h]antracene, benzo[g,h,i]perilene), fattore che ha richiesto pertanto il riconoscimento manuale di tutti i 18 componenti.

Questo passaggio è risultato molto lungo in quanto per ogni picco si deve evidenziare uno ione target, solitamente quello più abbondante, e almeno due ioni qualificatori che hanno lo scopo di identificare quel dato composto ed essere presenti in un certo rapporto fisso (ratio) con lo ione target; la maggiore difficoltà è legata alla struttura degli idrocarburi stessi, che spesso differiscono tra loro per un unico legame (radicale). Questo passaggio è stato realizzato per ciascun cromatogramma.

Una volta costruita la curva di calibrazione lo strumento è pronto per l'analisi degli IPA provenienti dalle prove realizzate dall'ENEA.

Il riconoscimento e la quantificazione degli IPA è basata sul confronto dei tempi di ritenzione dei picchi del cromatogramma ottenuto dall'analisi del nostro campione da analizzare con quelli ottenuti da idonee soluzioni di riferimento.

#### 2.5.4 Risultati preliminari analisi IPA

Ciascuna prova in caldaia ha restituito tre campioni: una fiala di resina, un filtro di lana di vetro e una provetta contenente la parte non filtrata ma direttamente condensata. Questo passaggio di consegne ha creato parecchi problemi, da riferirsi principalmente al tempo necessario di estrazione degli IPA dai supporti sopra elencati. In attesa dell'estrazione i campioni sono stati conservati in freezer al buio.

Nella fase di messa a punto del metodo per l'estrazione degli IPA dal supporto solido si è potuto notare come la presenza di fuliggine sul filtro di carta (vedi figura 36) disturbi molto l'estrazione stessa.

Il campione deve infatti venire trattato più volte con diclorometano al fine di ottenere una corretta separazione dei composti da analizzare sia dal filtro in microfibra in quanto tale che dal char su questo presente a cui potrebbero essere legati gli idrocarburi. Ogni estrazione pertanto richiede più tempo di quello inizialmente previsto ed il consumo di una maggiore quantità di soluzione estraente, basti pensare che ogni estrazione richiede 500 ml iniziali e 500 ml per ogni successivo passaggio di "pulizia"; tra uno e l'altro passaggio, il campione deve essere portato a secco, pesato, e successivamente portato nuovamente a volume. Inoltre il tempo di estrazione è variabile anche in funzione della quantità di filtro in microfibra introdotto; per tale ragione, vista l'omogeneità del filtro stesso, si è pensato di inserirne una metà (foto prima e dopo il taglio), precedentemente pesata.

Se le analisi IPA al GC/MS in corso daranno risposte soddisfacenti si effettueranno prove con ancora più piccole quantità di filtro in microfibra o altrimenti si passerà all'estrazione dell'intero filtro.

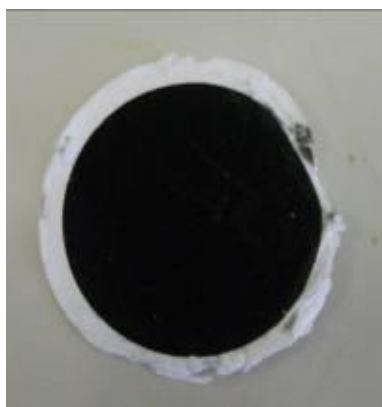


Figura 36. Filtro di carta sporco di fuliggine

Poiché i primi campioni provenienti dalle prove sperimentali effettuate da ENEA sono stati consegnati ad FN a fine luglio, non è stato possibile, data anche la stessa lunghezza delle tempistiche di estrazione e di



analisi, completare nel tempo disponibile per la fine del presente Accordo le analisi sui campioni forniti da ENEA.

I primi risultati, comunque, danno evidenza di alcune specie di IPA (naftalene, acenaftilene, fluorantene), ma tali dati devono essere ancora confermati da ulteriori prove che sono in corso. In generale, però, la pressoché assenza di IPA può essere indice anche di una concentrazione non sufficiente per essere rivelata. I risultati delle analisi verranno comunicati ad ENEA ed inseriti nella revisione del presente documento.

### 3 Conclusioni

A conclusione di questo report, relativo alla descrizione delle attività svolte da FN per lo sviluppo, la realizzazione e le verifiche di funzionalità di prototipi di laboratorio di sistemi di filtrazione ceramici attivati per la rimozione del particolato fine presente nelle emissioni gassose prodotte dalla combustione di biomassa solida, si può affermare quanto segue.

#### Realizzazione e caratterizzazione di supporti filtranti in allumina porosa del tipo wall-flow

Nella prima parte della sperimentazione FN ha studiato le caratteristiche dei supporti ceramici porosi per catalizzatori di filtrazione del particolato carbonioso sottile e abbattimento degli inquinanti emessi nei fumi da combustione di caldaie a biomassa solida lignocellulosica, sia dei prodotti commerciali che di quelli innovativi proposti dall'Università di Salerno Dip. Ing. Ind. (di seguito Di.I.In.). In particolare:

- 1) si è proceduto alla definizione della geometria del prodotto finito e, in funzione di questa, alla individuazione del processo di fabbricazione più idoneo, sulla base dello studio, effettuato in collaborazione con Di.I.In. per gli aspetti di natura più strettamente chimico-fisica e con ENEA UTTS Saluggia per gli aspetti legati alla sperimentazione in un'apposita stazione di prova sui fumi emessi da caldaia a legna, in funzione delle specifiche richieste da entrambi.
- 2) Si è visto che il processo di fabbricazione più idoneo era quello di estrusione,; per garantire il rispetto delle dimensioni richieste (filtro di lunghezza 125 mm e diametro 30 mm) ed una geometria multicanale a parete molto sottile, con porosità aperta dell'ordine del 45%, impiegando il processo di formatura in plastico sviluppato in FN a partire da compound a base di allumina in fase alfa appositamente studiato, abbandonata l'idea iniziale di utilizzare la linea FN di stampaggio ad iniezione che tecnicamente non permette la realizzazione di campioni così lunghi e dai canali quadrati così fitti e a parete molto sottile.
- 3) Si è proceduto allo sviluppo del compound plasto-ceramico, fortemente caricato in allumina, attraverso la realizzazione di alcuni lotti di prova, alla verifica della percentuale di porosità su alcuni campioni formati in geometria non definitiva ed al congelamento delle dimensioni della filiera per la sua progettazione (in funzione dei ritiri del materiale determinati con le prove preliminari) e la conseguente realizzazione dei prototipi definitivi mediante estrusione.

Successivamente, i prototipi formati al verde, sono stati sottoposti a trattamenti di pre-sinterizzazione in FN al fine di ottenere le dimensioni e le caratteristiche di porosità finali. I prototipi sono stati caratterizzati dal punto di vista dimensionale, fisico e strutturale. Al fine di essere impiegati nelle prove funzionali presso l'impianto a caldaia dell'UTTS ENEA di Saluggia, è stato necessario chiudere in modo alterno i fori con uno speciale cemento ceramico allo scopo di avere un percorso obbligato dei fumi.

Alcuni dei campioni realizzati sono stati forniti ad UTTS ENEA di Saluggia per i test funzionali; in particolare, sono state fornite due tipologie di filtro a parità di dimensioni, diversificate solo dal tenore in  $Al_2O_3$  (rispettivamente identificati con  $Al_2O_3$  60% e  $Al_2O_3$  92%).

Le prove funzionali su detti campioni, non catalizzati, a causa di problemi tecnici, sono terminate solo nella prima settimana di settembre, per cui al momento non si hanno ancora i risultati completi delle analisi post- test. Scopo di tali prove era verificare la capacità di abbattimento del particolato sottile tramite il meccanismo wall flow. L'implementazione del prodotto con la deposizione di un opportuno catalizzatore potrà essere oggetto di future collaborazioni con ENEA, anche sulla base delle valutazioni tecnico economiche finali.

#### Caratterizzazione chimico-fisica e strutturale filtri con catalizzatori sviluppati da Di.I.In.

Nel primo periodo sono stati caratterizzati in FN supporti in Carburo di Silicio, che presentavano percentuali diverse di catalizzatore innovativo, a base di  $CuFe_2O_4$ , sviluppato dal Dipartimento di Ingegneria Industriale di Salerno (Di.I.In.). Tali percentuali vanno dal 15 al 30 % in peso.

Le caratterizzazioni effettuate sono consistite in analisi morfologiche al microscopio elettronico a scansione (SEM), microanalisi EDS, porosimetria ad intrusione di Hg, densità di bulk e ad He, diffrattometria a raggi X (XRD) e analisi termo gravimetriche (TGA). Tali analisi hanno confermato gli andamenti previsti in termini di aumento della percentuale di catalizzatore e variazione delle varie caratteristiche prese in esame.

Analisi post – test di filtri forniti da Di.I.In., con e senza catalizzatore, e da FN (filtri prototipali in  $Al_2O_3$ ):

Le prove presso l'impianto a caldaia di ENEA Saluggia che, come già detto, per problemi tecnici sono terminate solo nella prima settimana di settembre, hanno comportato una traslazione delle tempistiche inizialmente previste sia in termini di ottenimento dei provini dai campioni sia in termini di effettuazione delle analisi relative. Si può comunque concludere che

- 1) per avere una panoramica corretta dei fenomeni accaduti, si è concordato un piano di taglio con ENEA, al fine di avere i riferimenti precisi circa la rintracciabilità della zona di prelievo dei provini da sottoporre ad analisi rispetto alla posizione dei campioni di filtro nell'impianto di Saluggia e quindi della direzione dei fumi;
- 2) per il taglio di precisione dei provini, necessari per l'effettuazione delle varie analisi previste post – test, ci si è avvalsi della collaborazione dei colleghi dell'ENEA, che disponevano di una attrezzatura dotata di filo diamantato idoneo a trattare materiali così duri ed allo stesso tempo fragili senza danneggiare il materiale;
- 3) sono state effettuate le analisi di porosimetria a mercurio e densità ad elio, riscontrando una variazione delle caratteristiche rispetto ai campioni vergini: diminuzione della porosità aperta ed aumento della densità, indice del trattenimento di particolato da parte dei filtri in studio; il fenomeno si è riscontrato più marcato su quelli in SiC catalizzati;
- 4) sono state effettuate analisi di diffrattometria a raggi X sui campioni post-test riscontrando spettri con un buon fondo amorfo dovuto a quanto trattenuto dai filtri;
- 5) sono state effettuate le caratterizzazioni morfologiche al microscopio elettronico a scansione riscontrando morfologie simili del supporto; le analisi EDS effettuate sui filtri in SiC e SiC con catalizzatore hanno evidenziato la presenza degli elementi base e di tracce di Al, K, Ca, S, Cl e, in un caso, di In e Se. Le analisi morfologiche effettuate sui campioni in  $Al_2O_3$  hanno mostrato la presenza di particolato intrappolato. Le microanalisi sono ancora in corso.

Predisposizione attrezzatura GC/GM e analisi IPA (Idrocarburi Policiclici Aromatici)

Al fine di condurre analisi per la determinazione di Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) su campioni derivanti dalle prove sperimentali su caldaia condotte da ENEA, FN si è attivata sia per l'allestimento dell'attrezzatura gascromatografo/gas massa già presente al suo interno (AGILENT 975 Series MSD) nella configurazione idonea alla tipologia di sostanza da analizzare, per la ricerca e definizione del protocollo di prova, anche insieme ai colleghi ENEA, e per la formazione di proprio personale per condurre tale tipologia di analisi su sostanze così specifiche, di cui FN non aveva precedenti esperienze.

Allestito lo strumento nella configurazione idonea e formato il personale, sono state effettuate le prove di condizionamento e di calibrazione necessarie, previste dal protocollo di analisi.

Un aspetto particolarmente delicato e oneroso, soprattutto in termini di tempistiche, è quello relativo all'estrazione degli IPA dai relativi supporti (ciascuna prova in caldaia restituisce tre campioni: una fiala di resina, un filtro di lana di vetro e una provetta contenente la parte non filtrata ma direttamente condensata). Inoltre, particolare cura va data alla loro conservazione (freezer ed al buio) al fine di non inficiare i campioni stessi.

Il metodo è stato sviluppato e le analisi sui campioni forniti da ENEA sono ancora in corso, per cui i risultati conclusivi verranno esposti e commentati in una prossimo report.

## Riferimenti bibliografici

[1] A.K. Haritash, C.P. Kaushik, "Biodegradation aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A review", Journal of Hazardous Materials 169 (2009),1-15.

## Curriculum gruppo di lavoro

### **Amelio Cristina**

La Dottoressa Amelio ha conseguito la Laurea in Chimica Industriale presso l'Università degli Studi di Genova ed è assunta presso la FN spa dal 1996. Ricopre attualmente le posizioni di Ricercatore Senior in qualità di Coordinatore di progetto, Responsabile del Laboratorio Chimico Fisico Microstrutturale, Responsabile del Servizio prevenzione e protezione.

All'interno dello specifico Contratto ENEA-FN ha svolto le attività di coordinamento tecnico come responsabile di Contratto sino a giugno.

### **Balustro Maurizio**

Il Signor Balustro ha conseguito il titolo di studio di Perito in elettronica industriale e lavora presso FN spa dal 2001 in qualità di tecnico specializzato di impianti ed elettricista PES.

All'interno dello specifico Contratto ENEA-FN ha svolto le attività di supporto operativo allo sviluppo processi e manutenzioni elettriche.

### **Cuccuru Gian Luca**

Il Signor Cuccuru ha conseguito il titolo di studio di Perito elettromeccanico ad indirizzo navale ed è assunto presso FN spa dal 2002 nell'ambito dell'officina per lavorazioni meccaniche con utensili specifici. .

All'interno dello specifico Contratto ENEA-FN ha svolto le attività di supporto operativo allo sviluppo processi e manutenzioni meccaniche.

### **Fassina Sara**

La Dottoressa Fassina si è laureata in Scienze Naturali presso l'Università degli Studi di Torino ed è dipendente di FN spa dal 2011 in qualità di Ricercatore-Tecnologo nell'ambito biomasse e analisi chimico-fisiche di caratterizzazione dei materiali.

All'interno dello specifico Contratto ENEA-FN ha svolto le attività di ricerca e sviluppo, analisi di laboratorio.

### **Ghisolfi Enrica**

La Dottoressa Ghisolfi ha conseguito la Laurea in Fisica presso l'Università degli Studi di Pavia nel 1992 e lavora per la FN spa dal 1993. Attualmente ricopre la posizione di Ricercatore Senior in qualità di Responsabile del Laboratorio Metrologico e dell'Assicurazione della Qualità svolgendo attività di ricerca su materiali innovativi.

All'interno dello specifico Contratto ENEA-FN ha svolto le attività di responsabile ricerca, attività sperimentali e controlli e da luglio è subentrata alla Dr.ssa Amelio come responsabile scientifico del contratto con ENEA.

### **Mannarino Loredana**

La Dottoressa Mannarino è laureata in Fisica e lavora presso la FN spa dal 2006 occupandosi di attività di studio e ricerca per la produzione di ceramici mediante tape casting e delle analisi di caratterizzazione chimico-fisiche.

All'interno dello specifico Contratto ENEA-FN ha svolto le attività di ricerca e attività sperimentali, analisi di laboratorio.

### **Mirabelli Fabrizio**

Il Signor Mirabelli ha conseguito il Diploma di Maturità di Tecnico Commerciale e lavora presso la FN spa dal 2001 occupandosi di attività in qualità di Tecnico di Processo e Addetto ai controlli del Laboratorio Metrologico.

All'interno dello specifico Contratto ENEA-FN ha svolto le attività di supporto operativo allo sviluppo processi, controlli.

**Naticchioni Valentina**

La Dottoressa Naticchioni è laureata in Chimica ed ha conseguito il titolo di Dottore di Ricerca in Processi Chimici Industriali presso l'Università degli Studi di Roma La Sapienza. Assunta dalla FN spa dal 2012 come Ricercatore si occupa di analisi di caratterizzazione ed attività di ricerca su materiali per applicazioni energetiche e compositi.

All'interno dello specifico Contratto ENEA-FN ha svolto le attività di ricerca e sviluppo ed analisi di laboratorio.

**Pappadà Antonio**

Il Signor Pappadà è assunto presso la FN spa dal 2007 in qualità di Tecnico di Processo e Addetto ai trattamenti termici.

All'interno dello specifico Contratto ENEA-FN ha svolto le attività di supporto operativo allo sviluppo processi.

**Pin Francesca Romana**

La Dottoressa Pin è laureata in Chimica presso l'Università degli Studi di Genova e possiede un Master in Gestione di Impresa, assunta presso FN spa dal 2002 occupa oggi la posizione di Ricercatore Senior e Responsabile delle Attività Progettuali oltre ad essere un Tecnico di laboratorio chimico-fisico.

All'interno dello specifico Contratto ENEA-FN ha svolto le attività di indagine commerciale su prodotti tecnici per la ricerca.

**Porotto Germano**

Il Signor Porotto ha conseguito il titolo di Attrezzista Meccanico presso l'Istituto Professionale INAPLI di Novi Ligure (AL) ed è dipendente della FN spa dal 1978 come Operatore di Produzione nel campo nucleare. Attualmente ricopre il ruolo di Responsabile del Settore Sviluppo Processi e Manutenzione.

All'interno dello specifico Contratto ENEA-FN ha svolto le attività di responsabile sviluppo processi e manutenzioni.

**Timo Maurizio**

Il Signor Timo ha conseguito il Diploma di Maturità di Liceo Artistico ed è assunto presso FN spa dal 2006 come Tecnico addetto al supporto della ricerca e alle lavorazioni meccaniche e idrauliche.

All'interno dello specifico Contratto ENEA-FN ha svolto le attività di supporto operativo allo sviluppo processi e manutenzioni meccaniche.

## Allegati

### *Allegato A. Analisi al SEM/EDS su campione in SiC (test 1)*

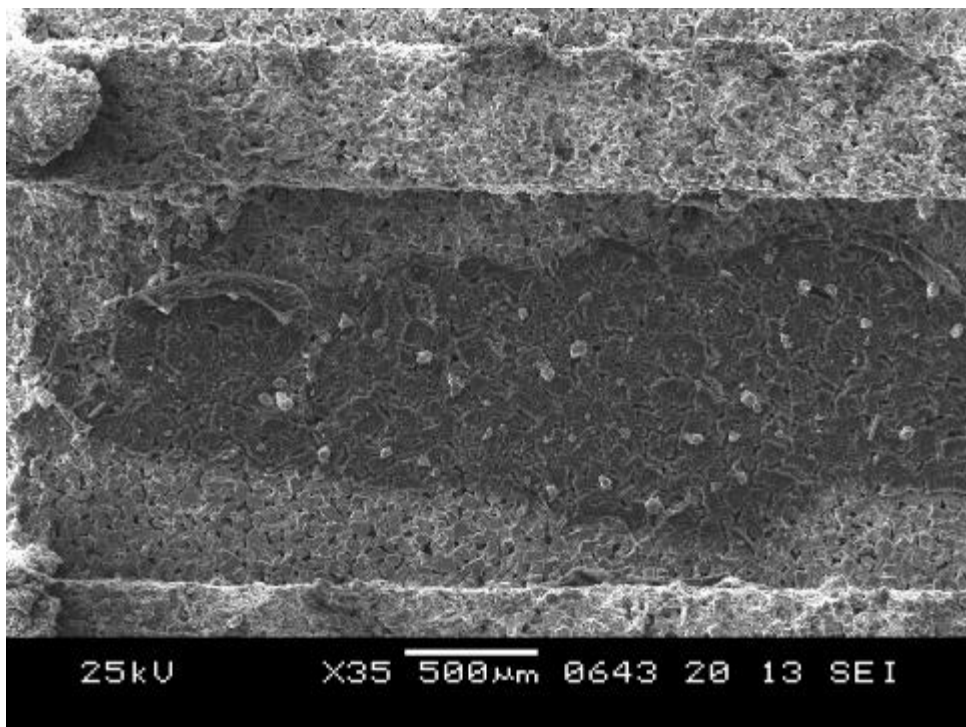
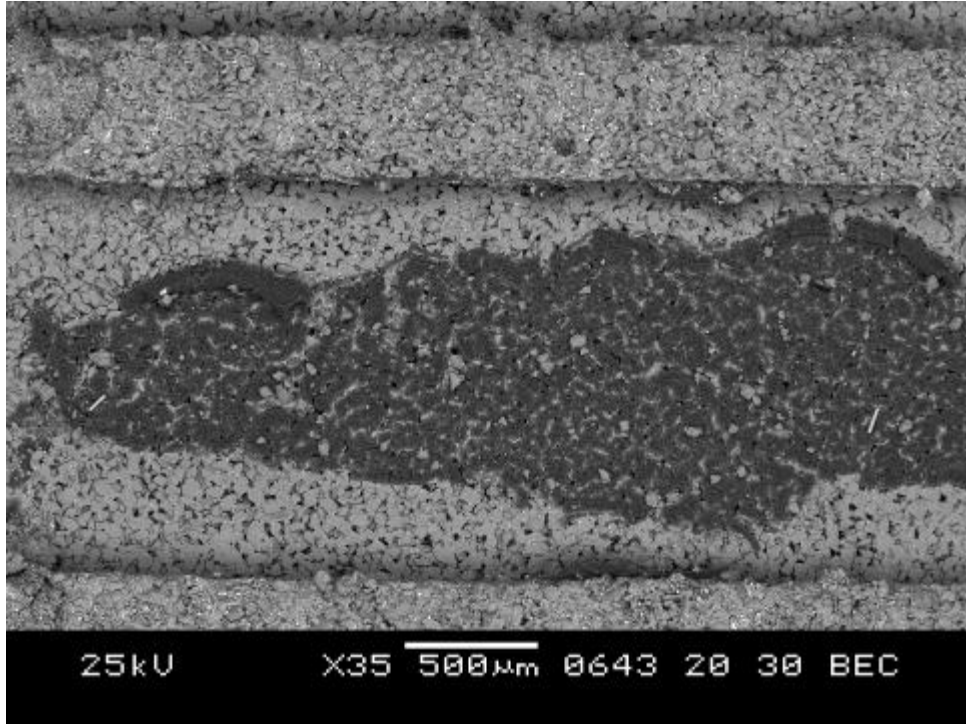


Figura A1 - Immagini a basso ingrandimento di un canale

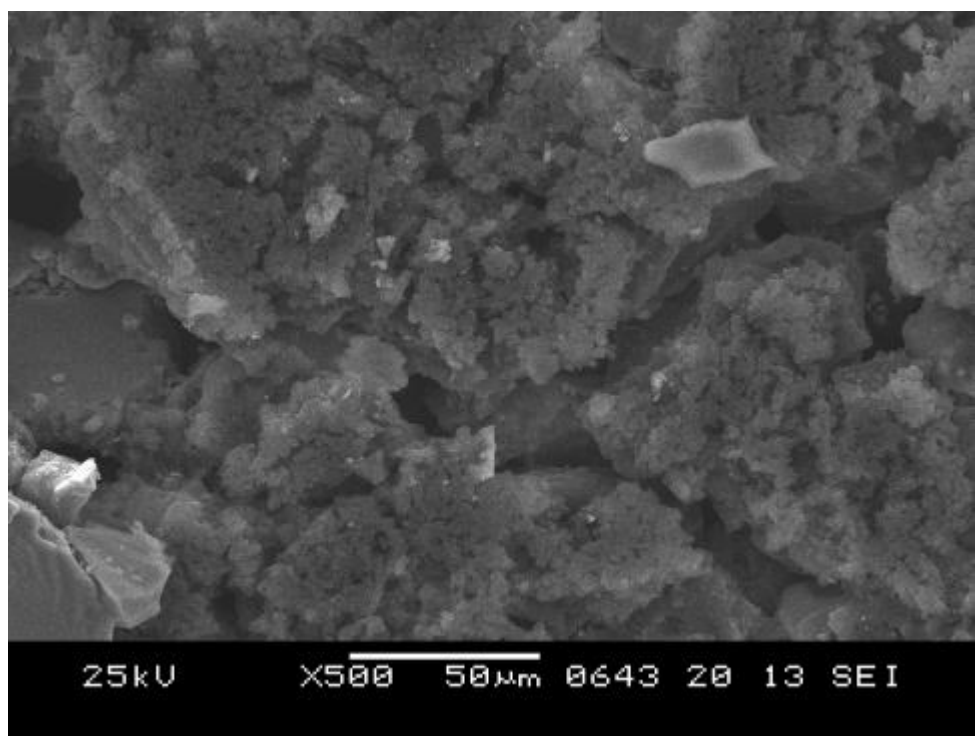
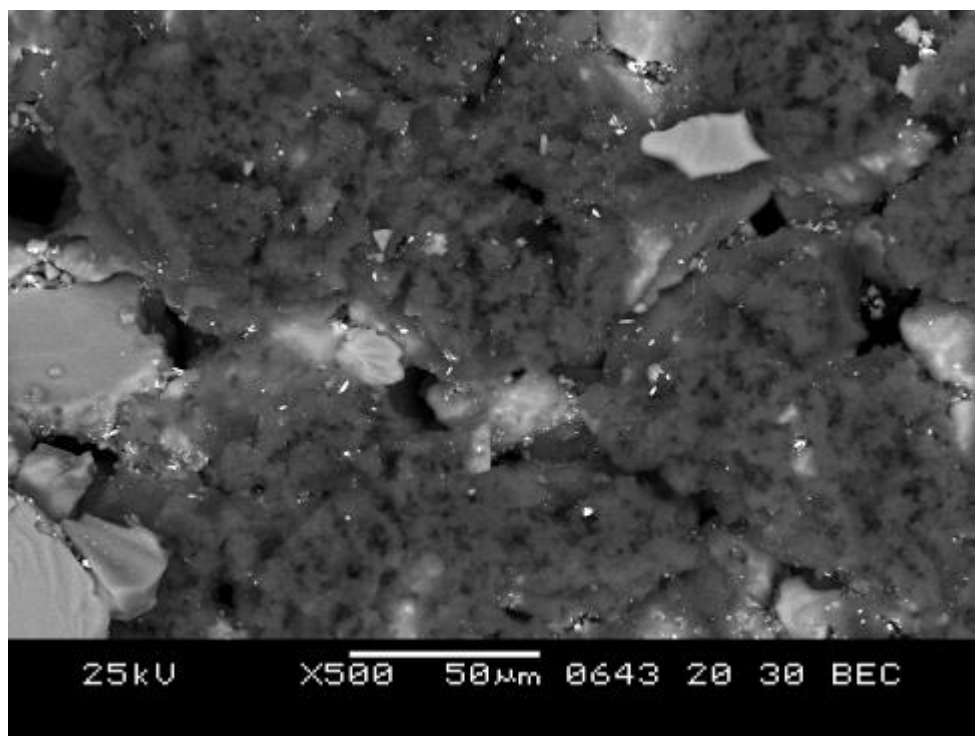


Figura A2 - Immagini ad alto ingrandimento di un canale



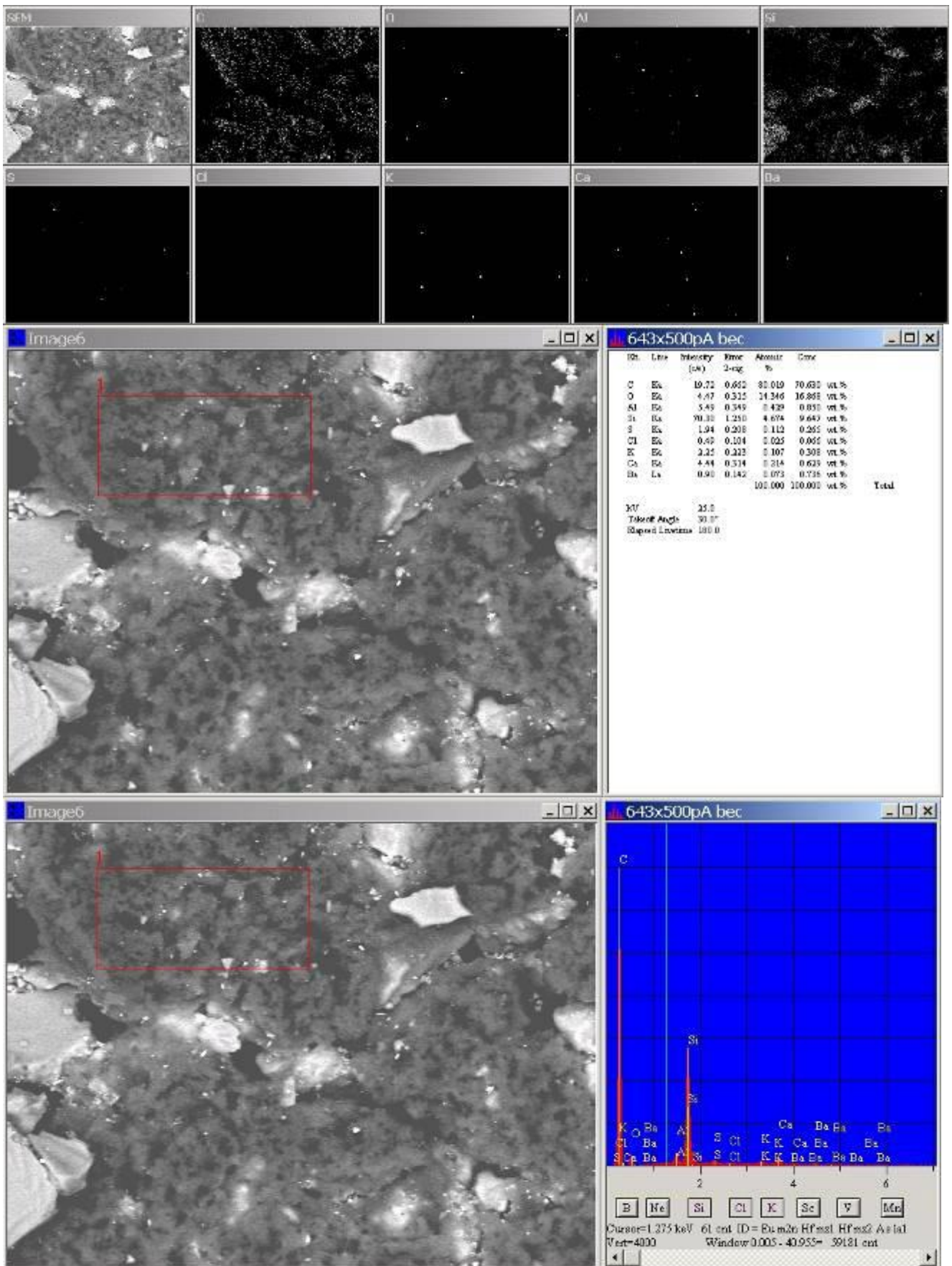
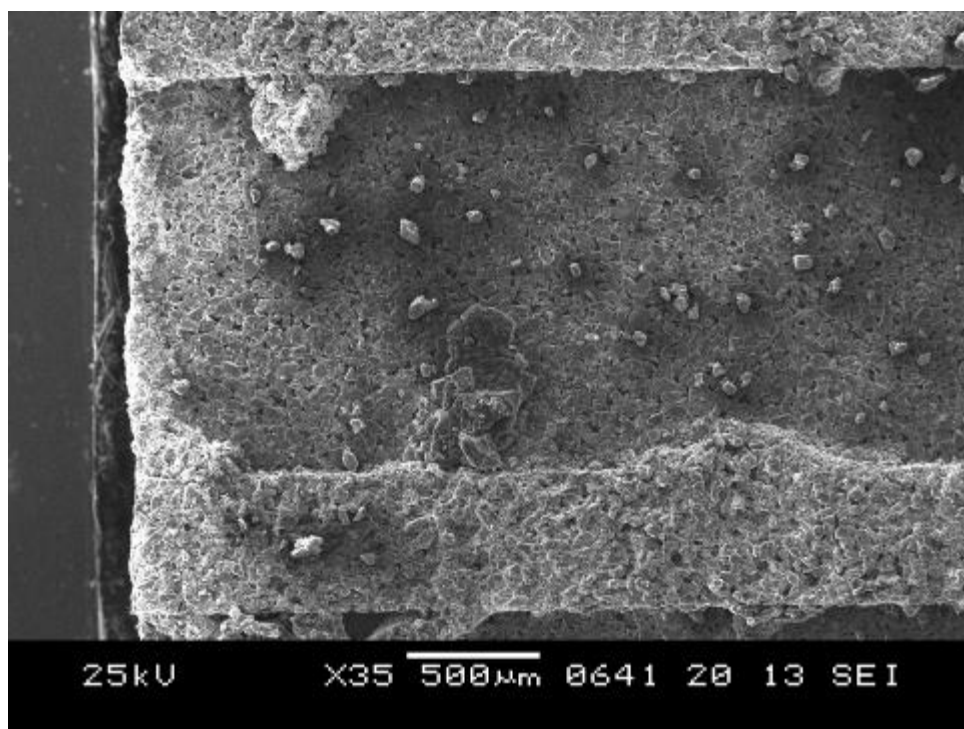
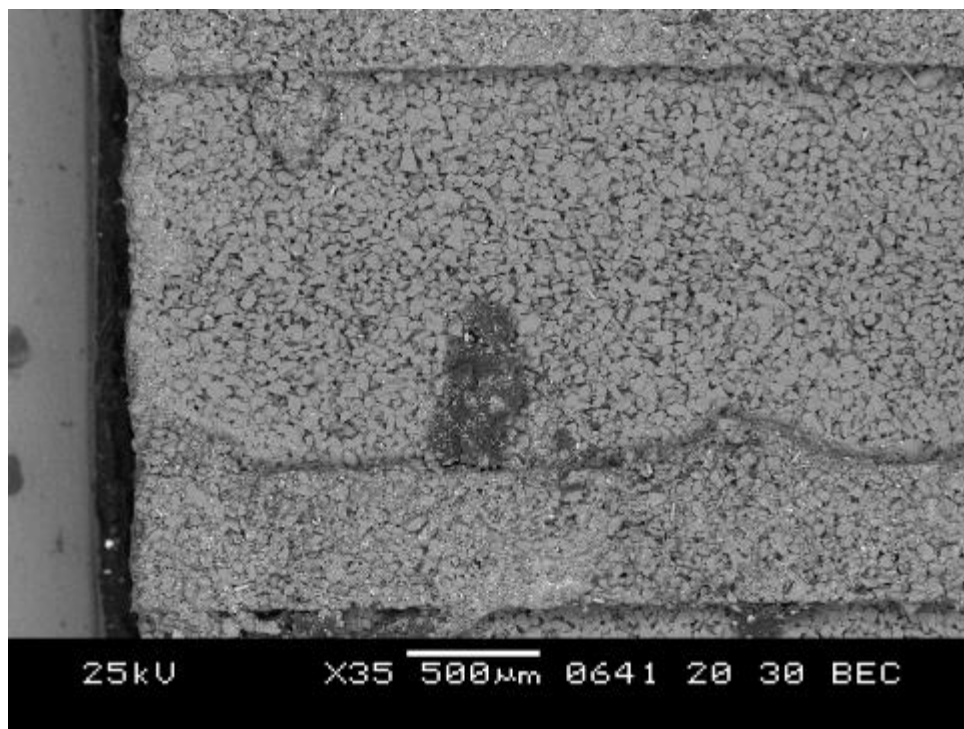


Figura A3 – Spettri EDS

*Allegato B. Analisi SEM/EDS su campione in SiC (test 2)*



**Figura B1 - Immagini a basso ingrandimento di un canale**

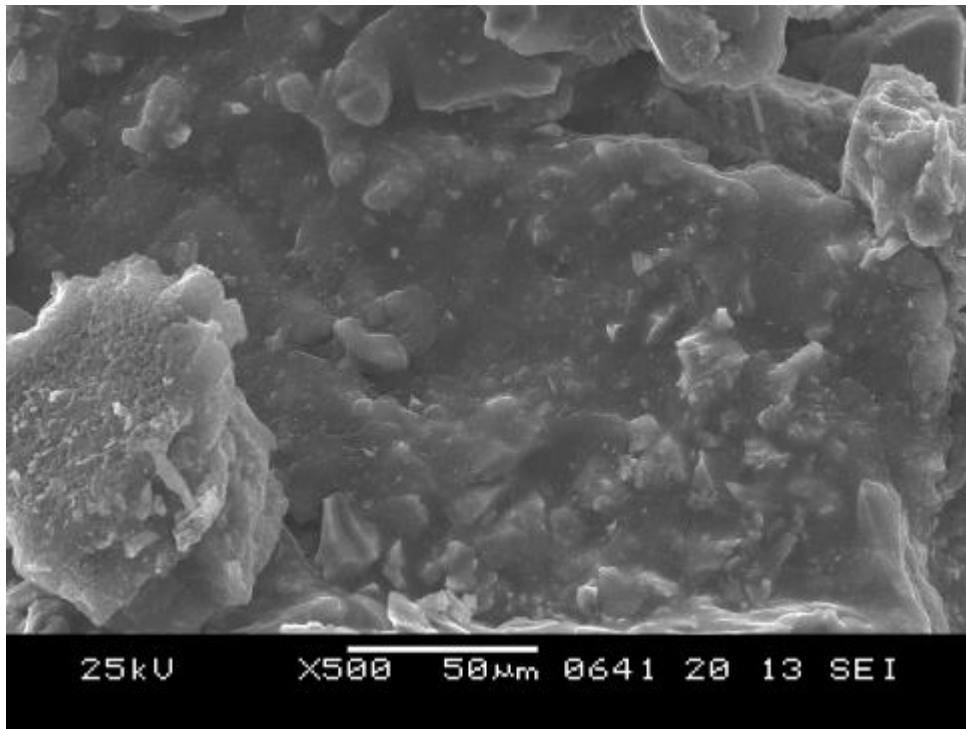


Figura B2 - Immagine ad alto ingrandimento di un canale

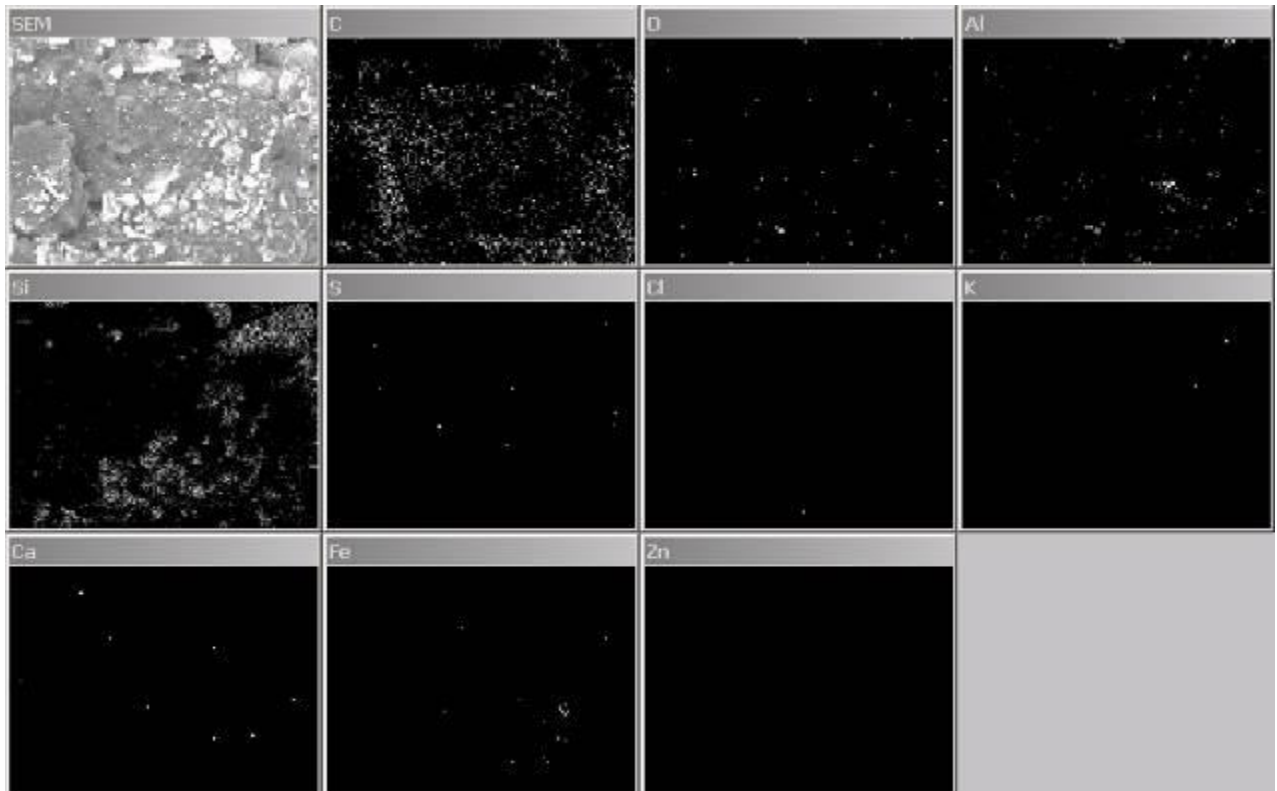


Figura B3 – Mappatura elementi

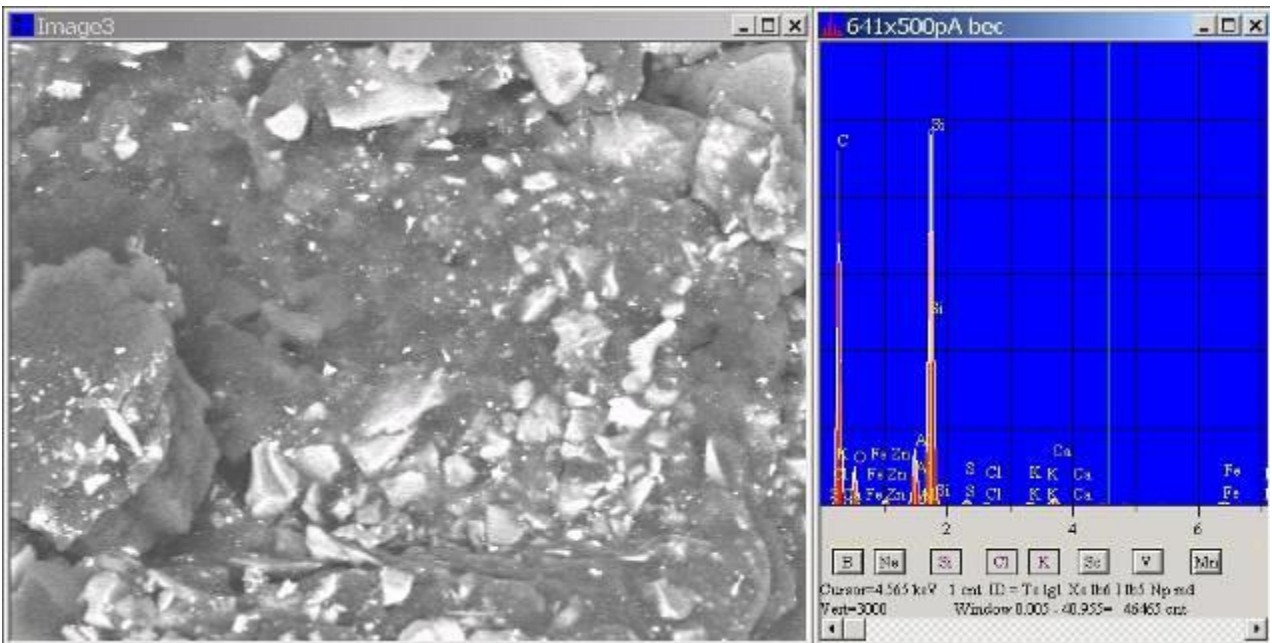
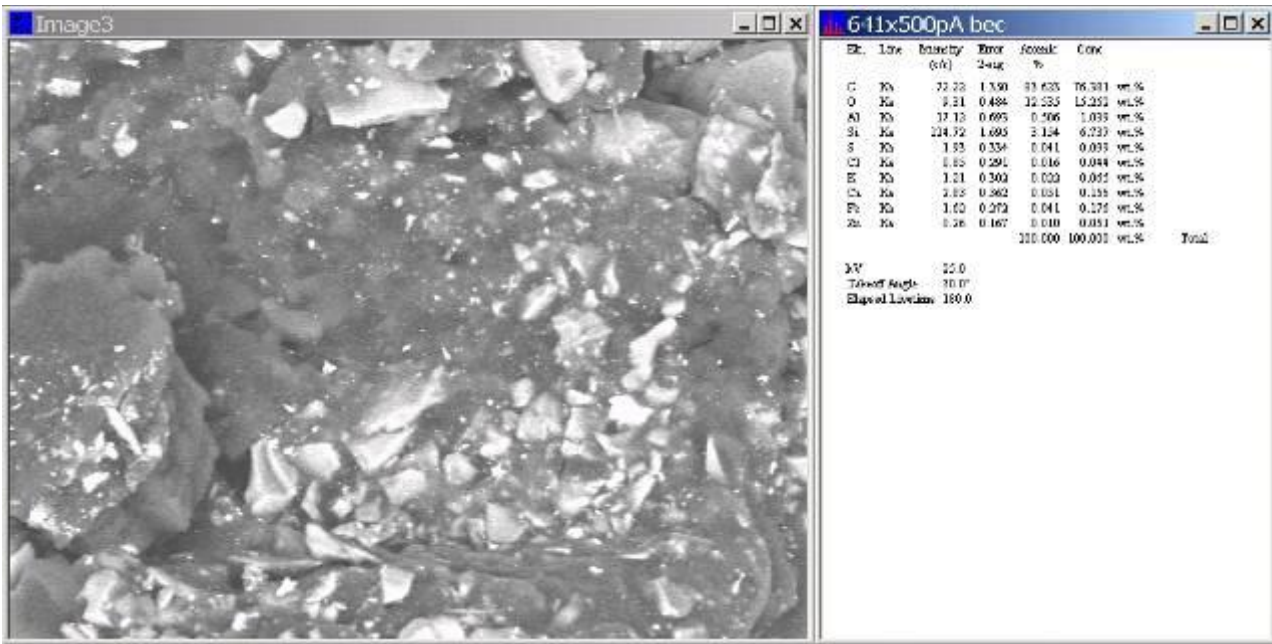
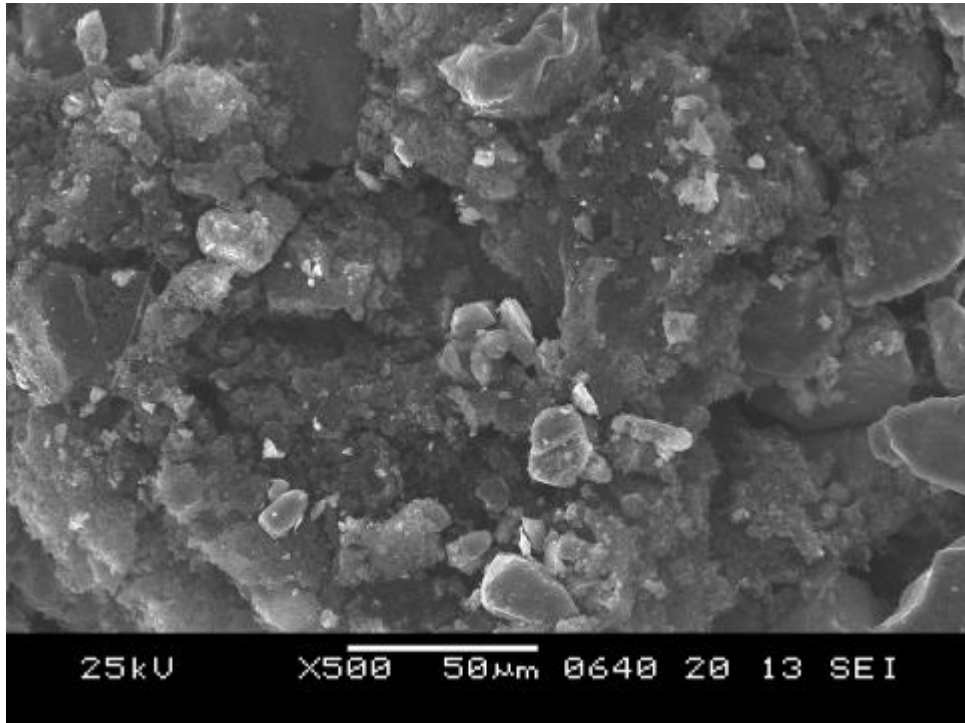
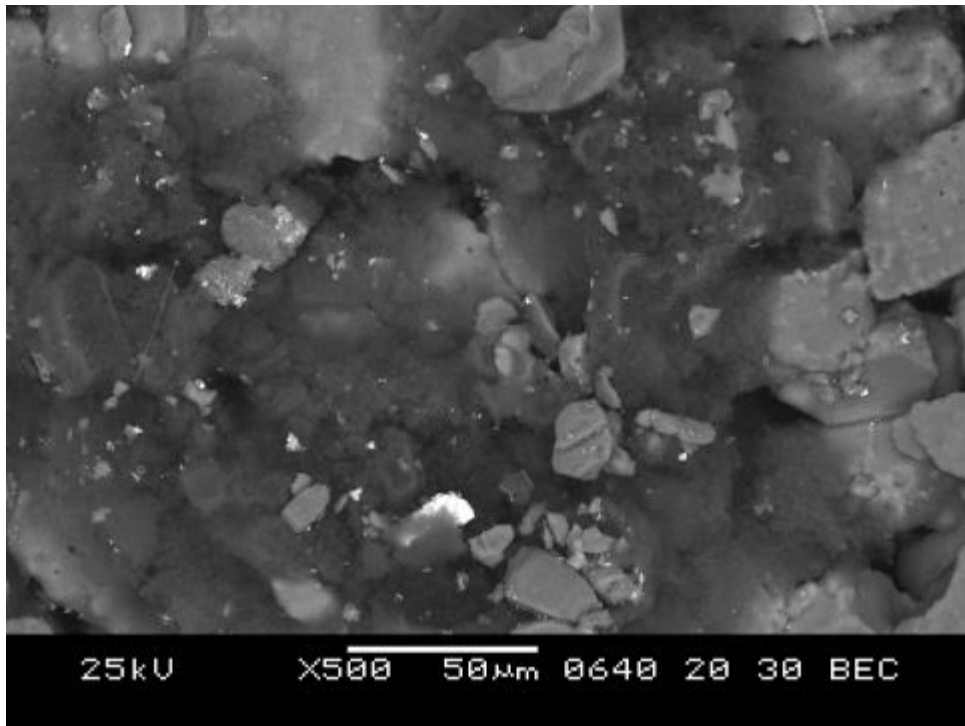


Figura B4 – Analisi EDS

*Allegato C. Analisi SEM/EDS su campione in SiC + 15% catalizzatore (test 3)*



**Figura C1 - Immagini ad alto ingrandimento di un canale**

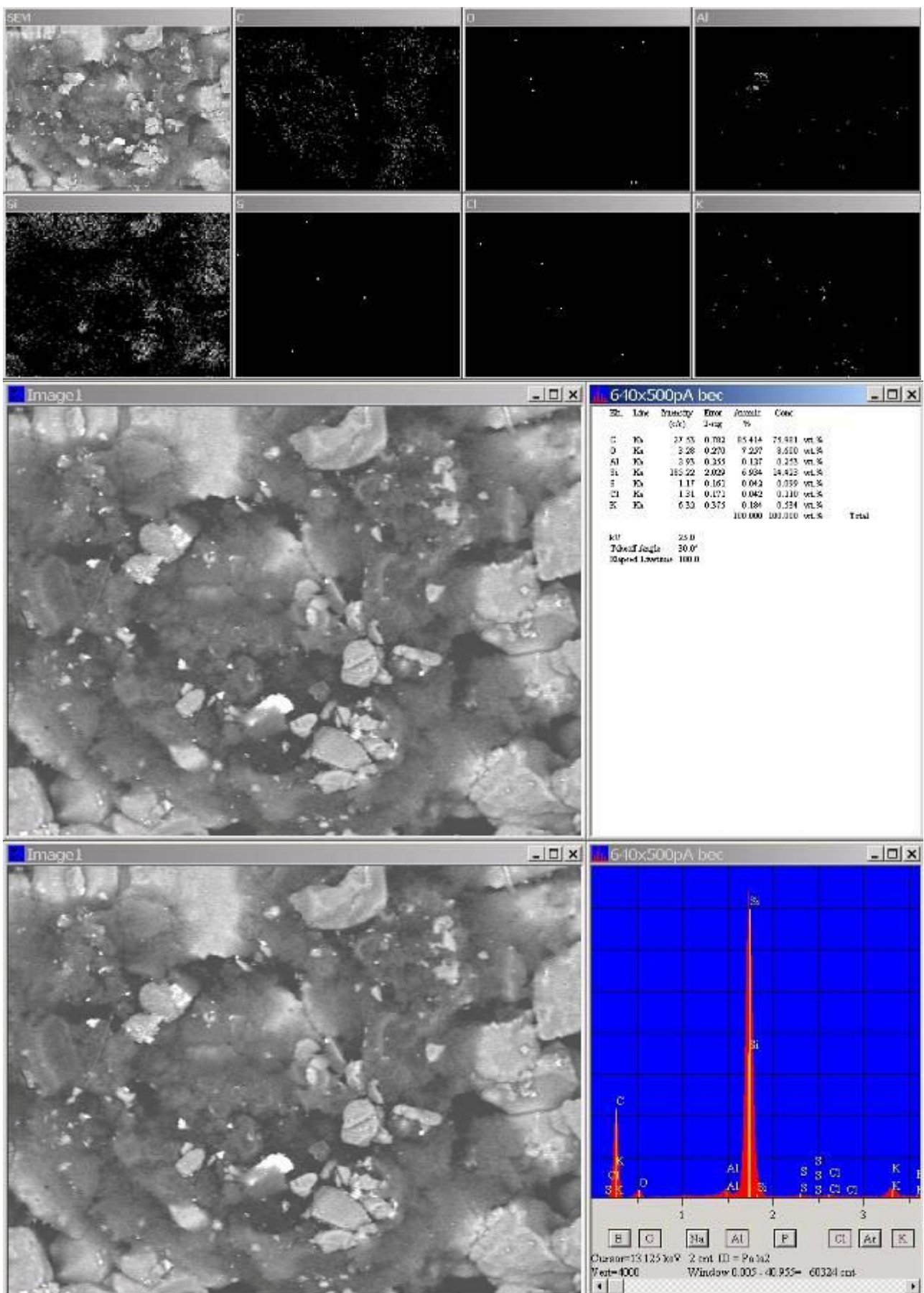
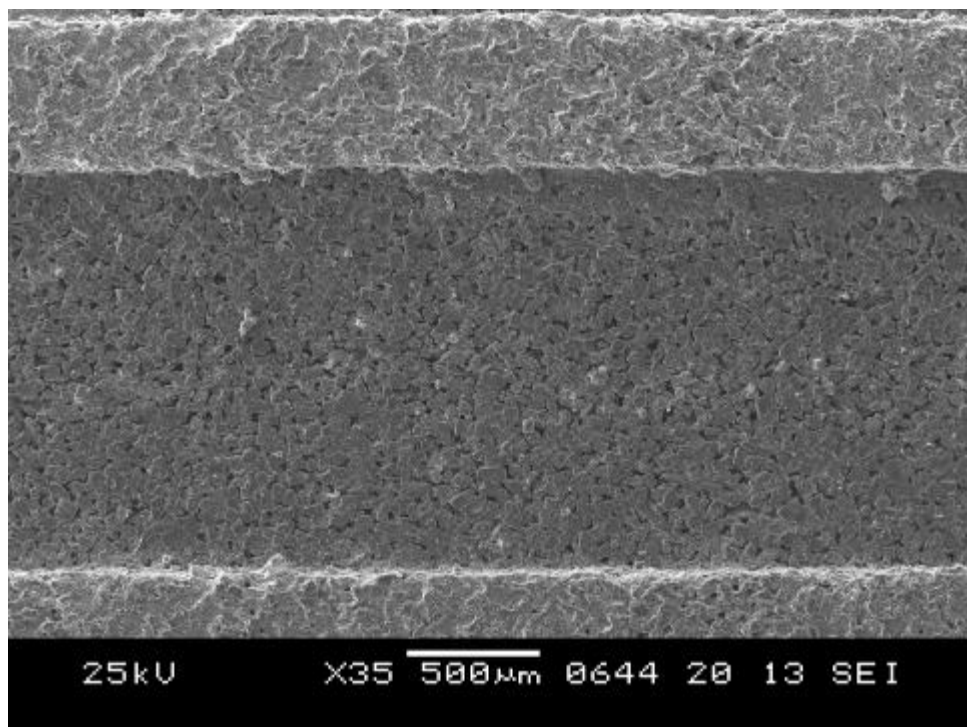
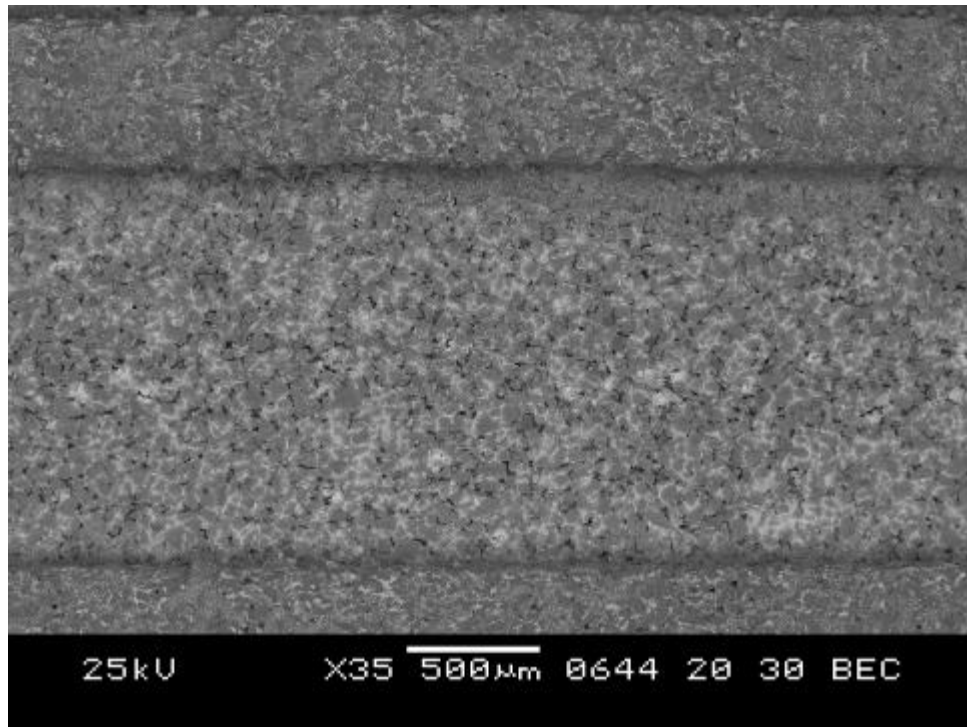


Figura C2 – Analisi EDS

*Allegato D. Analisi SEM/EDS su campione in SiC + 25% catalizzatore (test 4)*



**Figura D1 - Immagini a basso ingrandimento di un canale**

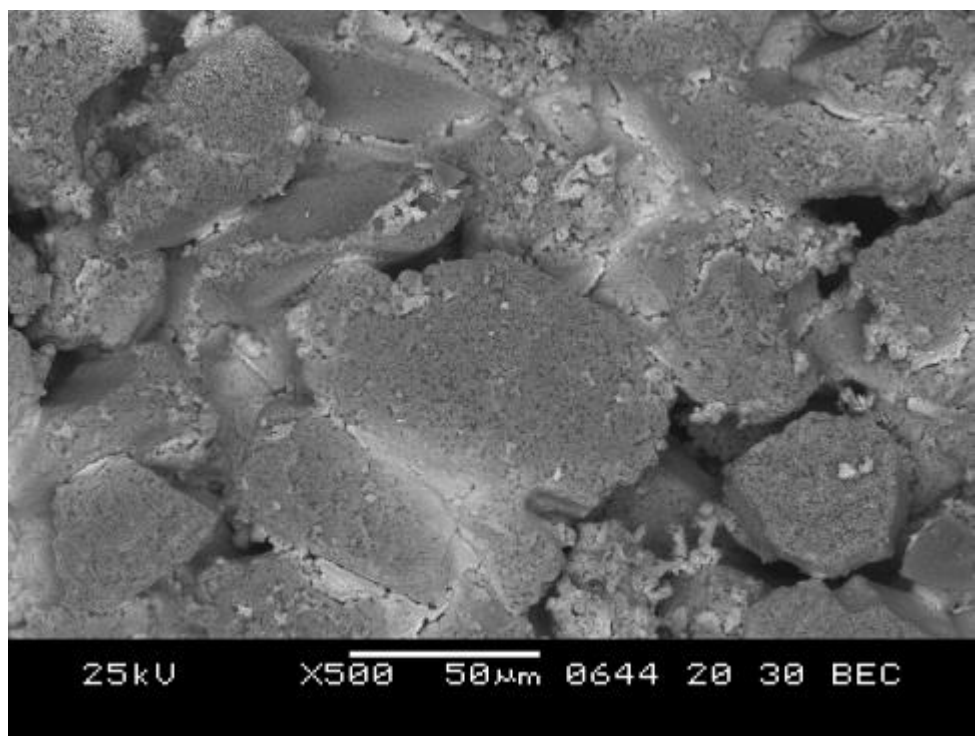


Figura D2 - Immagine ad alto ingrandimento di un canale

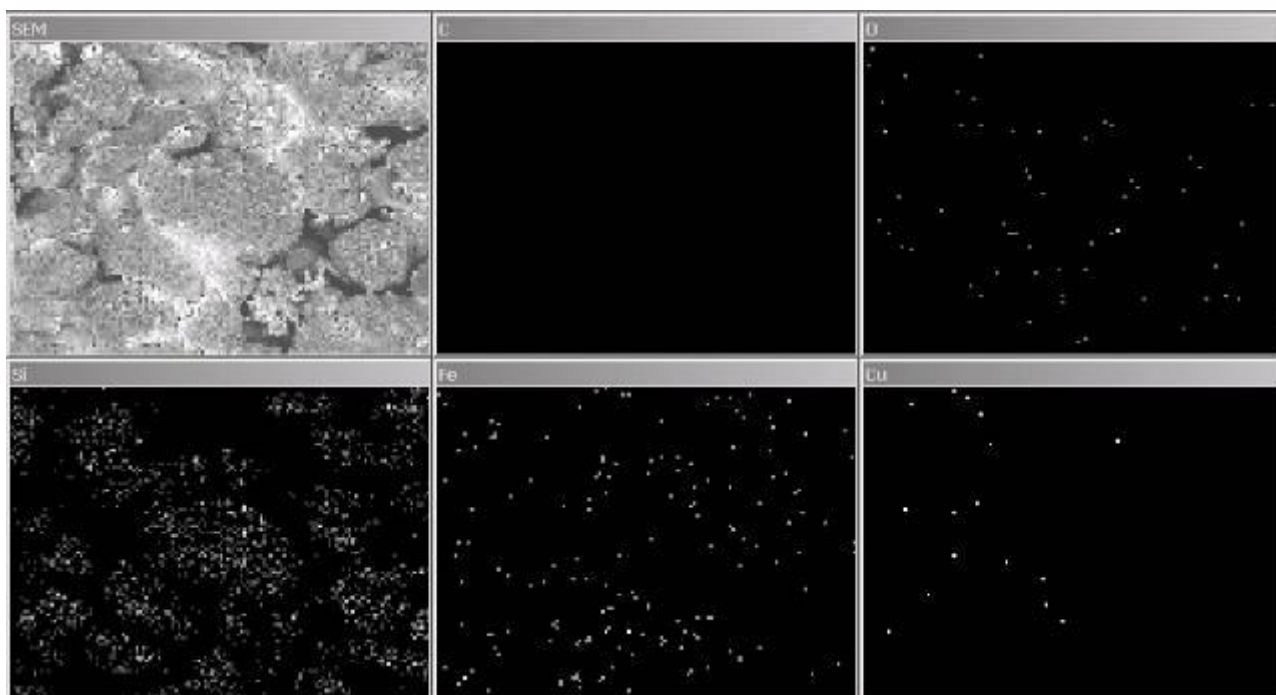


Figura D3 – Mappatura elementi



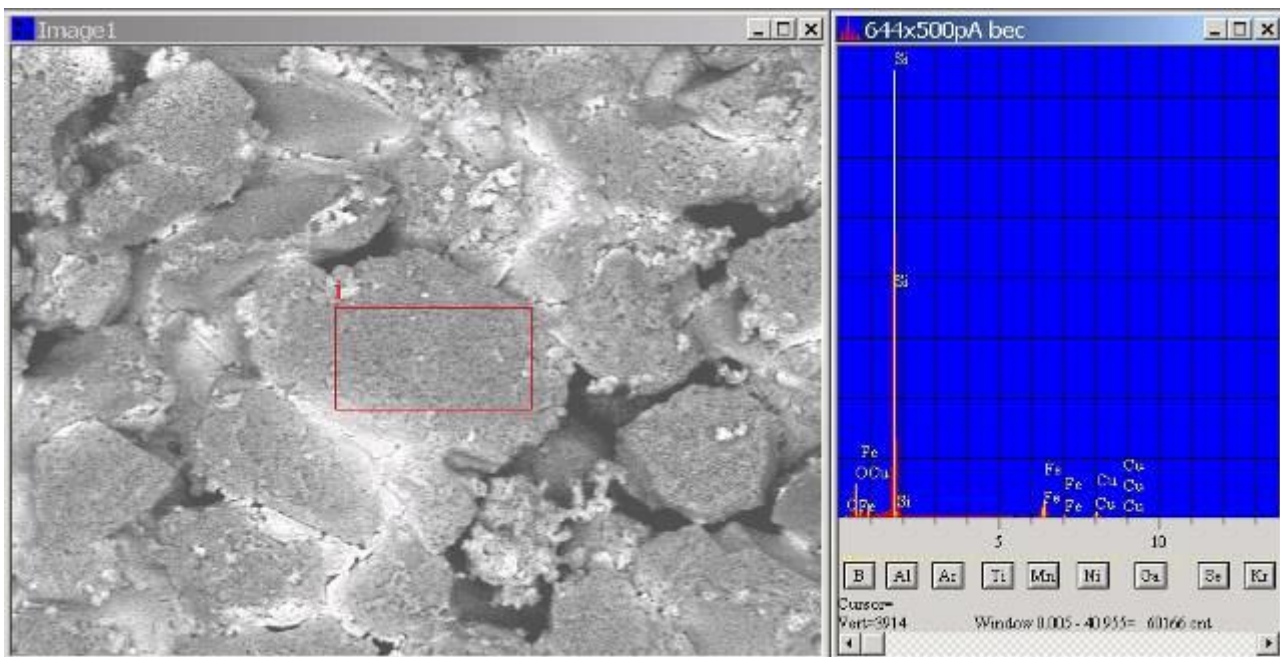
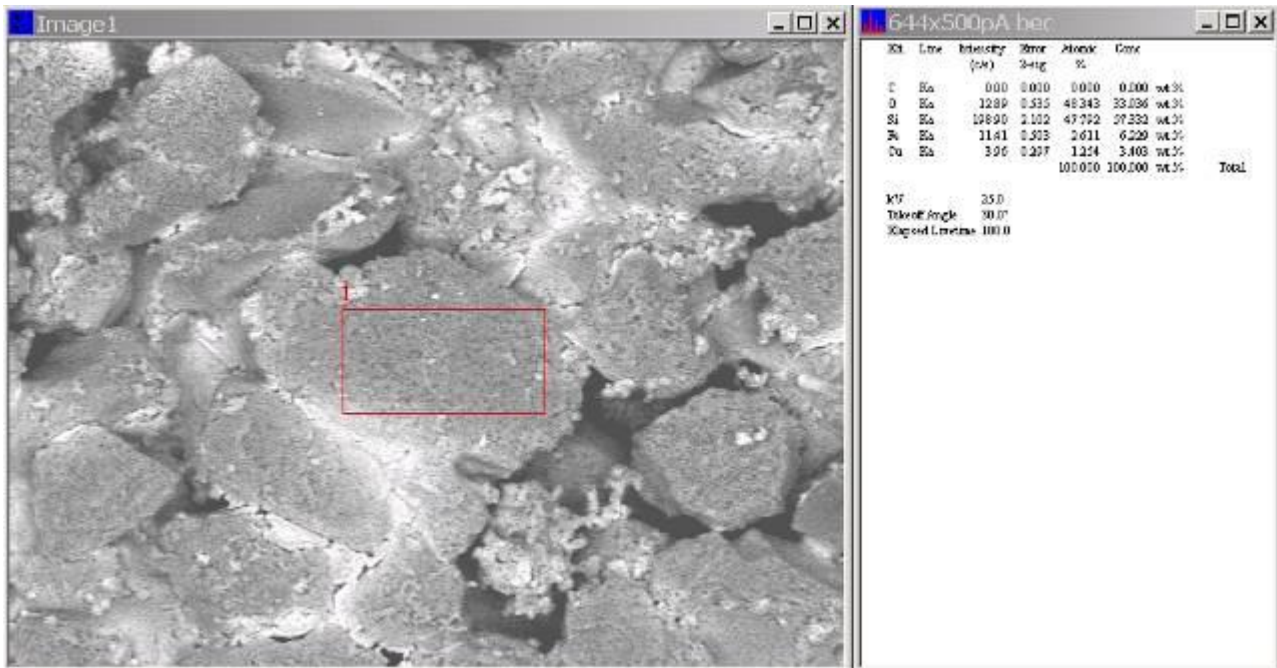


Figura D4 – Analisi EDS

*Allegato E. Analisi SEM/EDS su campione in SiC + 25% catalizzatore (test 5)*

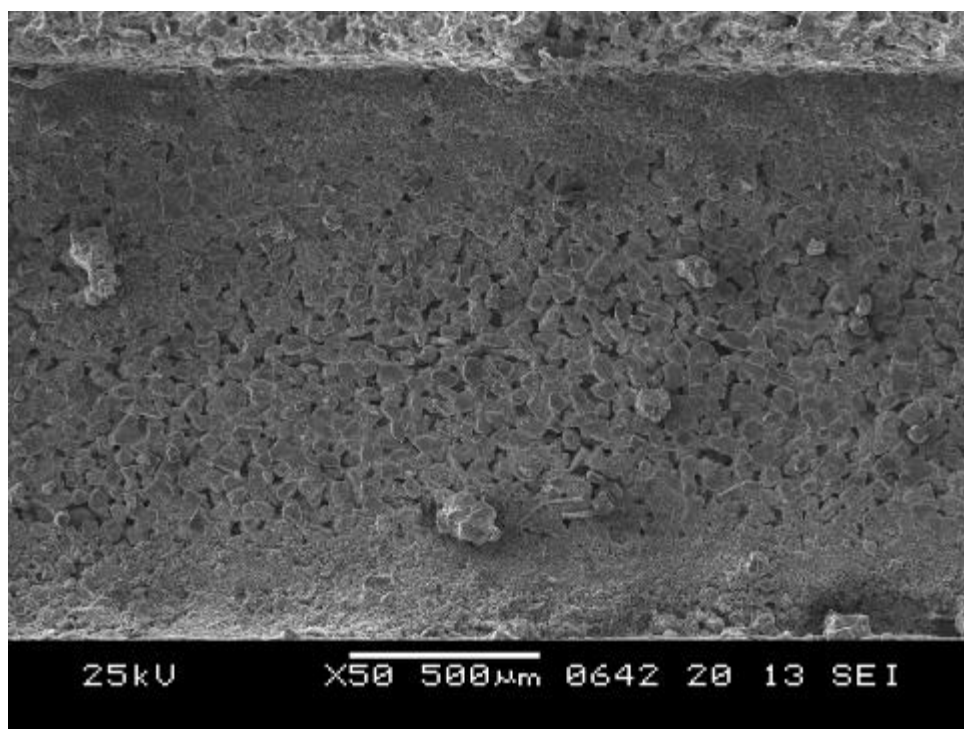
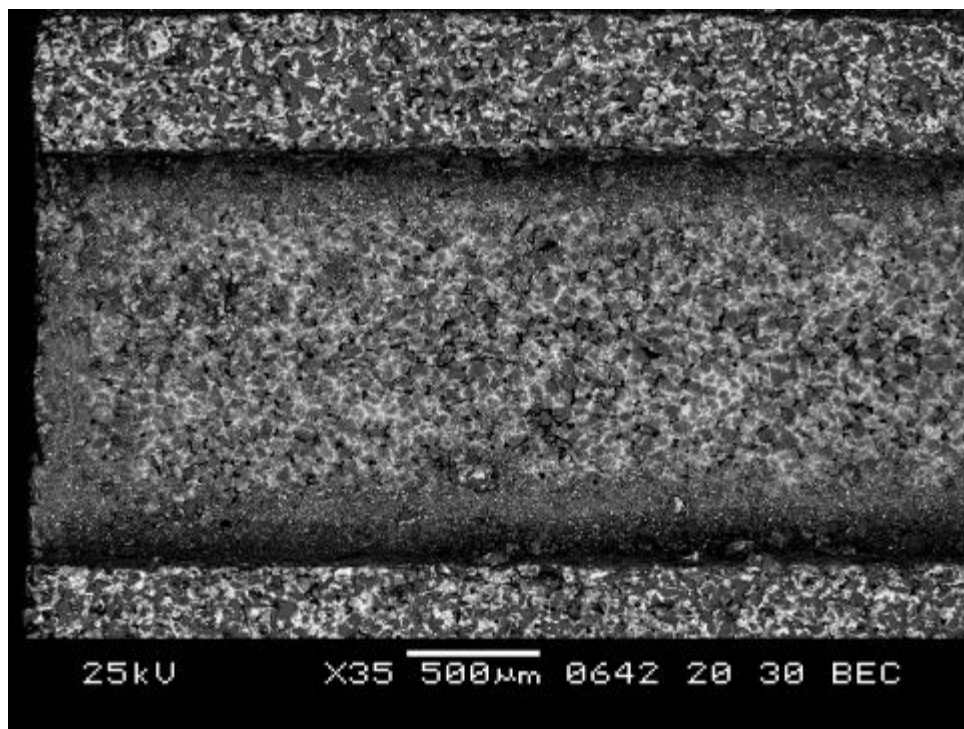


Figura E1 - Immagini a basso ingrandimento di un canale

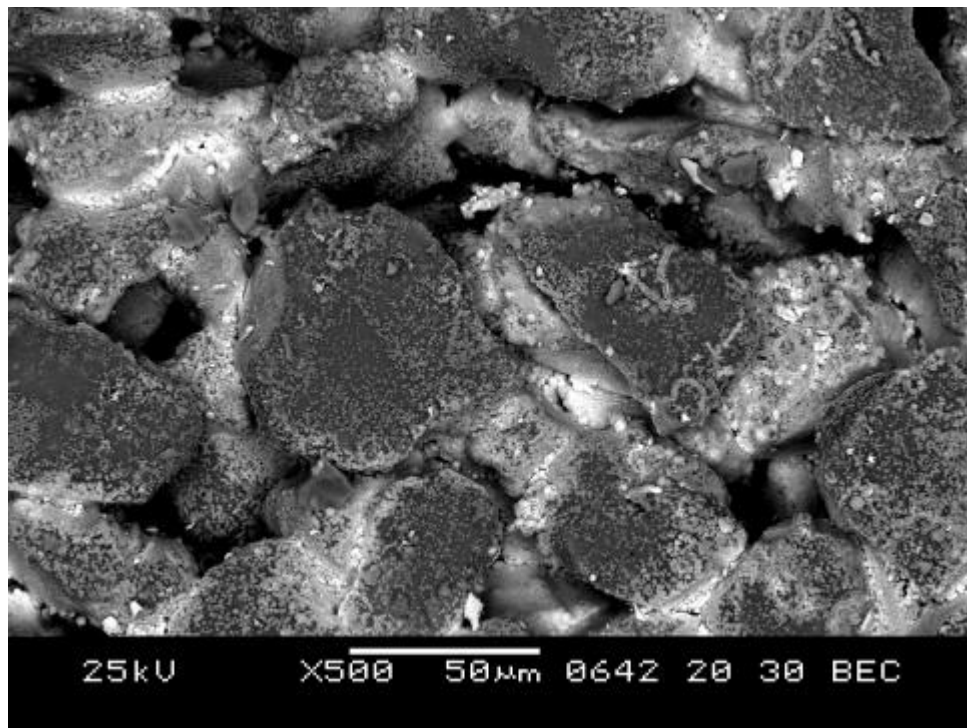


Figura E2 - Immagine ad alto ingrandimento di un canale

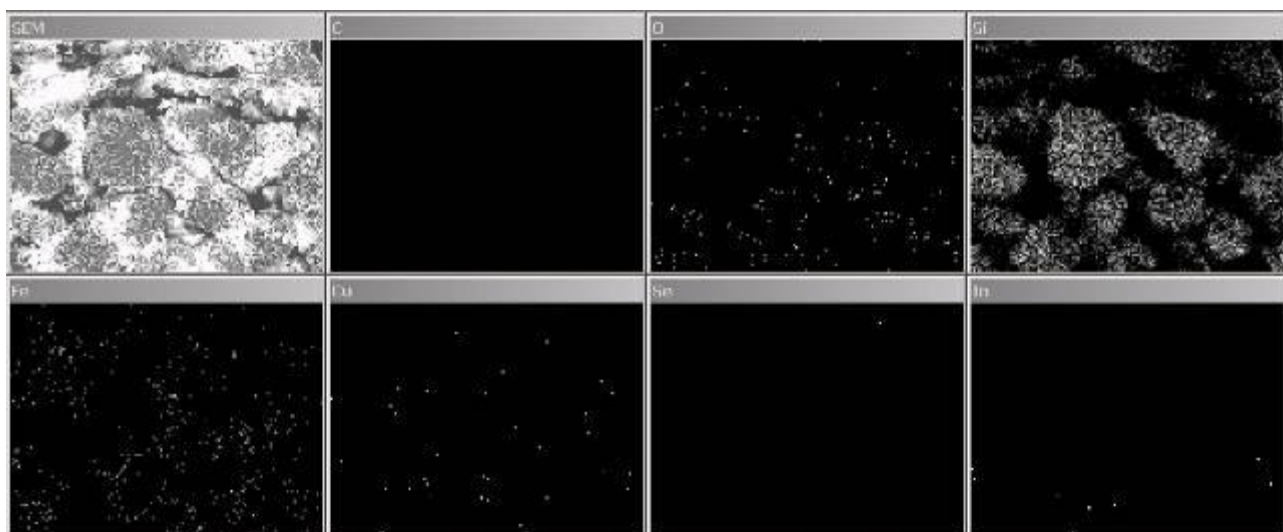


Figura E3 – Mappatura degli elementi

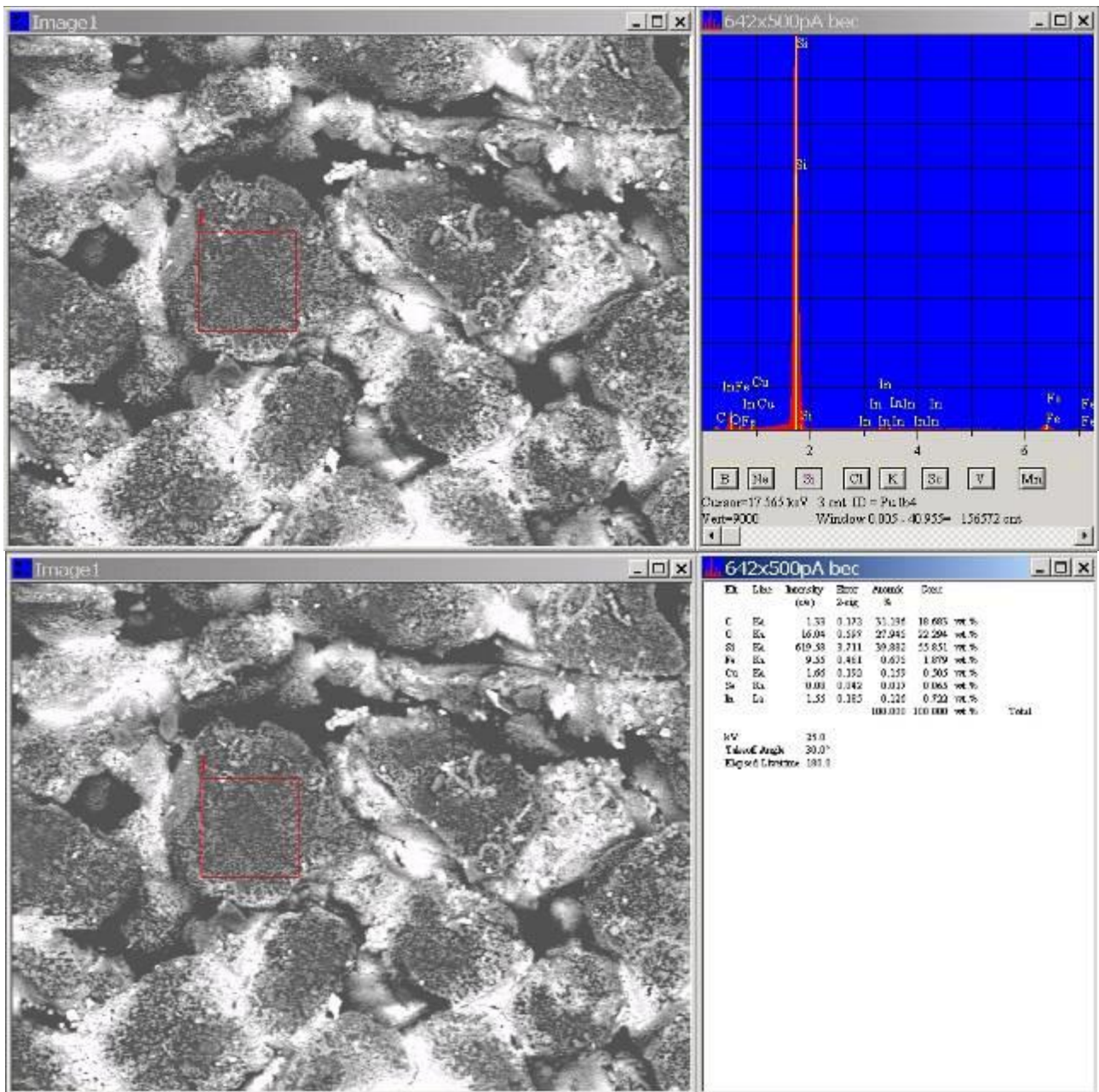
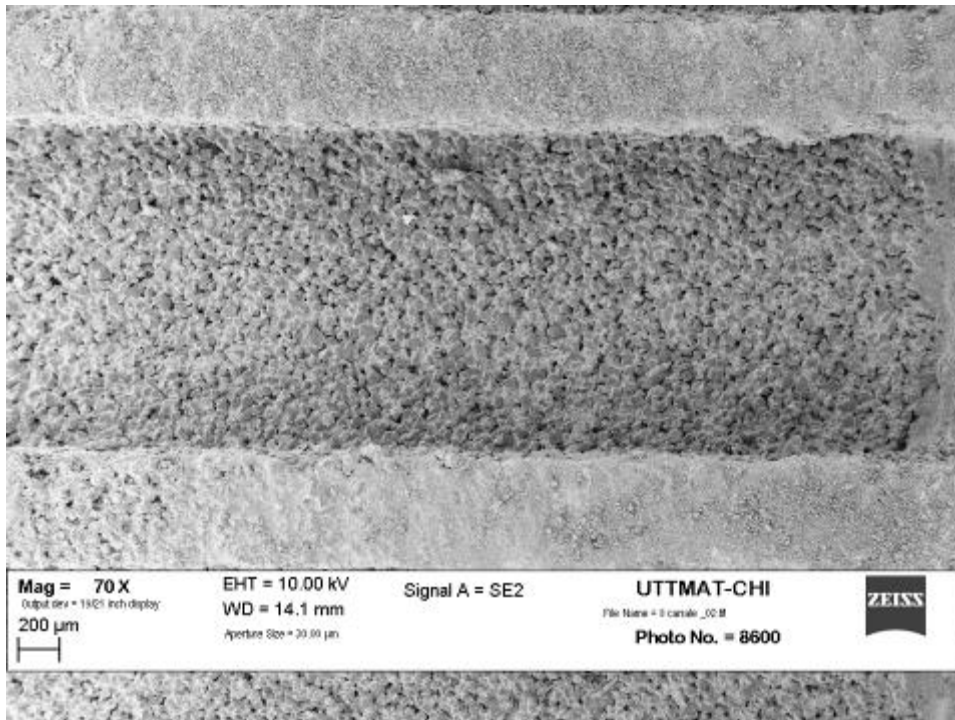
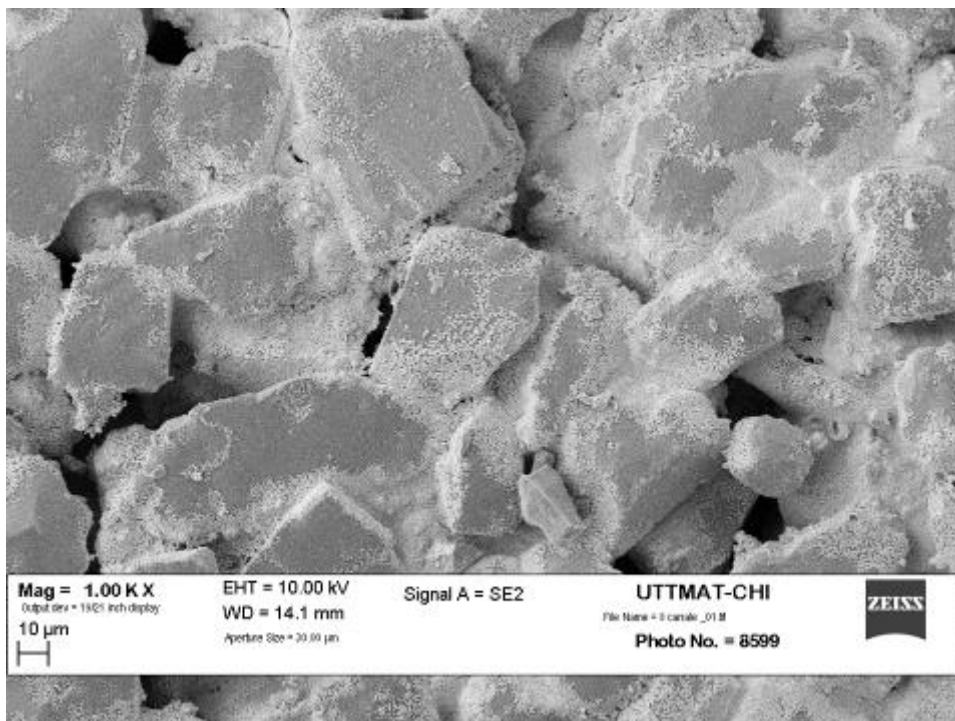


Figura E4 – Analisi EDS

*Allegato F. Analisi SEM su campione in SiC + 15% catalizzatore (test 5)*



**Figura F1 - Immagine a basso ingrandimento di un canale**



**Figura F2 - Immagine ad alto ingrandimento di un canale**

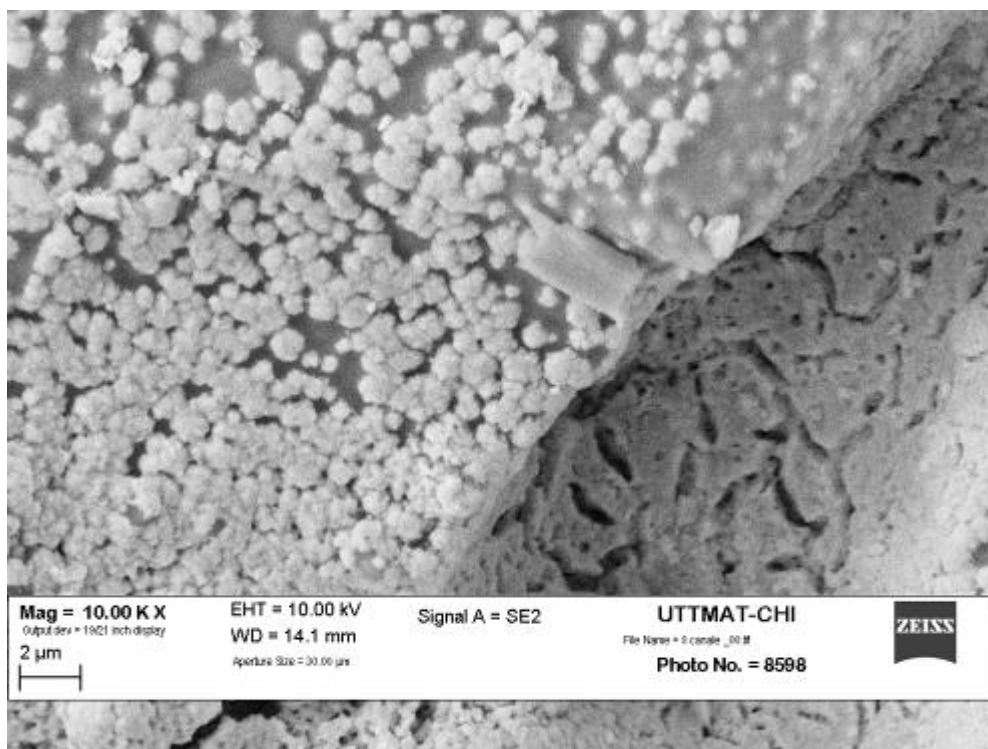
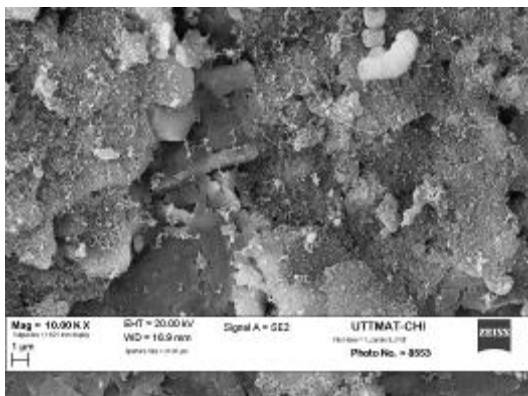
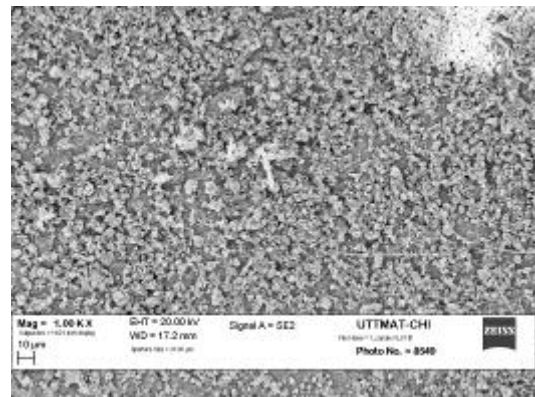
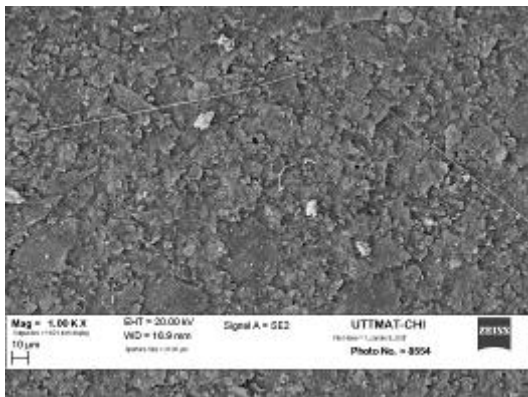
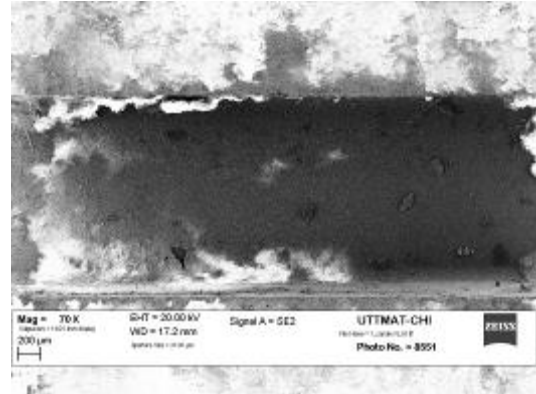
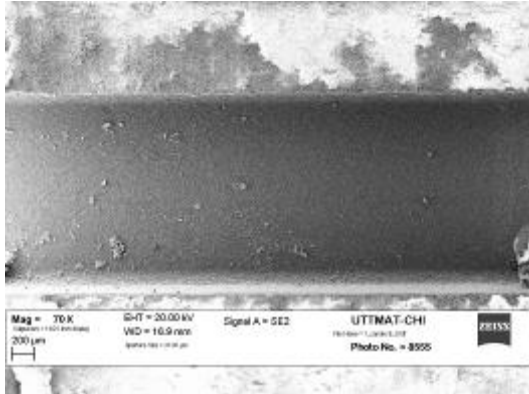


Figura F3 - Immagine ad elevato ingrandimento di un particolare entro il canale

*Allegato G. Analisi SEM su campione Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 60 % (test 6)*

Canale bianco

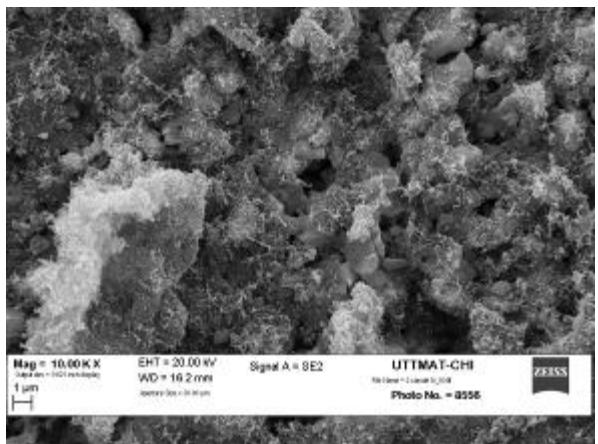
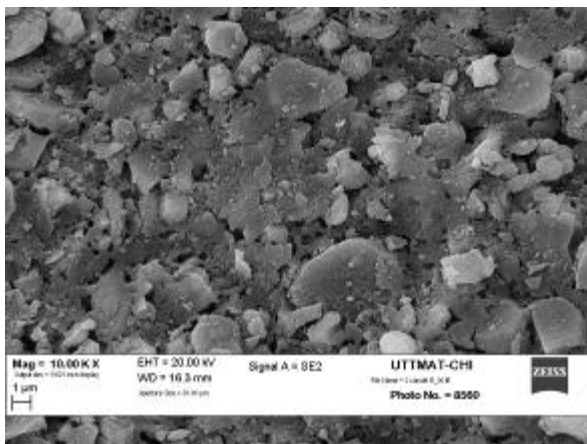
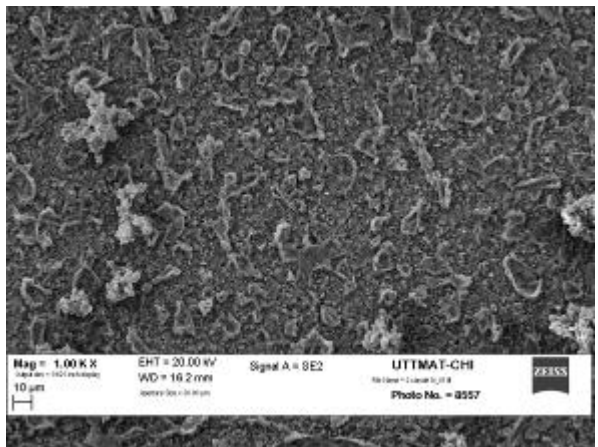
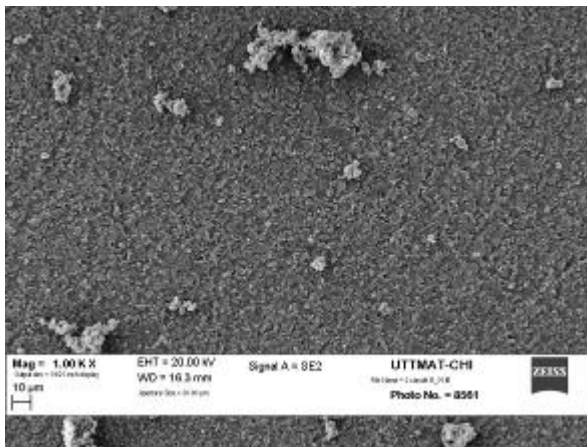
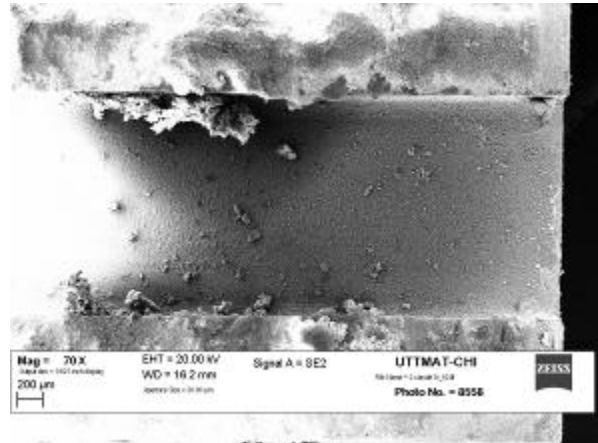
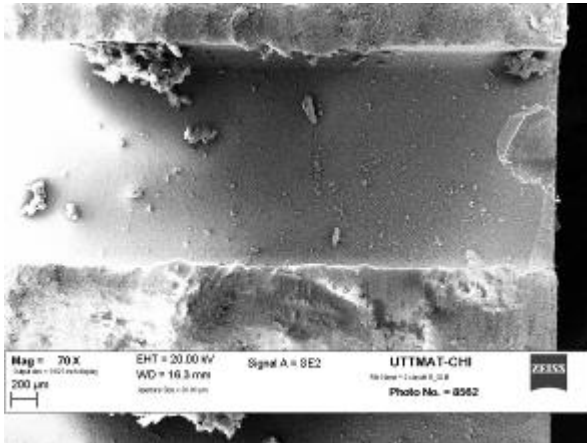
Canale nero



Allegato H. Analisi SEM su campione  $Al_2O_3$  92 % (test 7)

Canale bianco

Canale nero

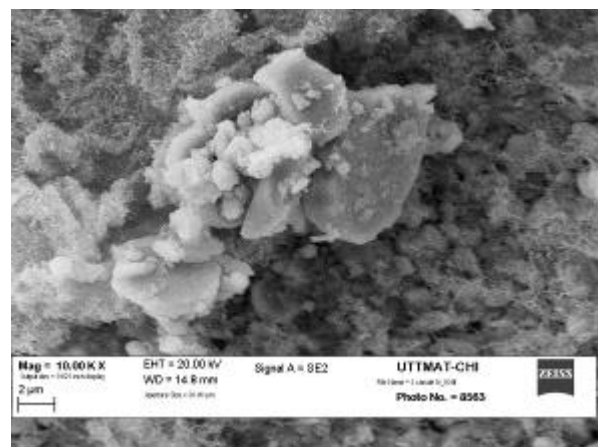
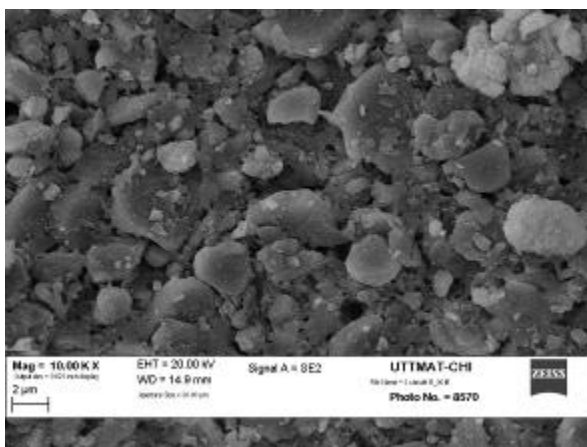
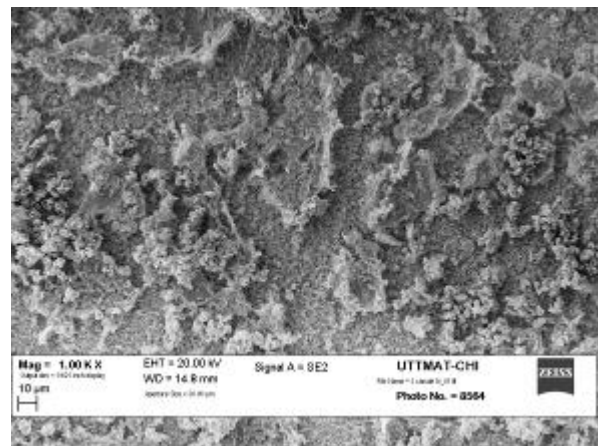
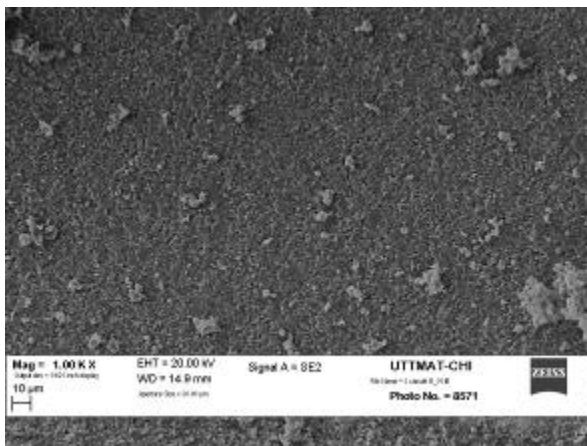
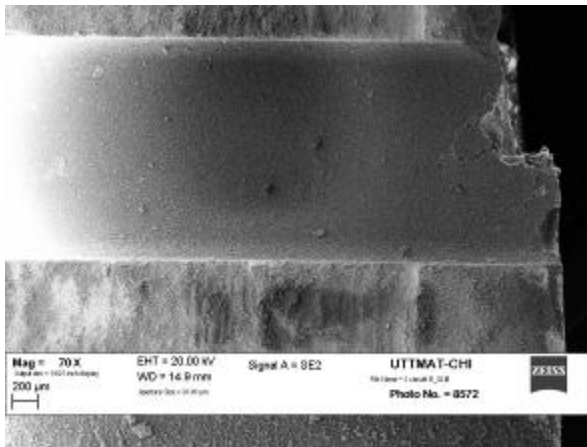




*Allegato I. Analisi SEM su campione Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 92% (test 8)*

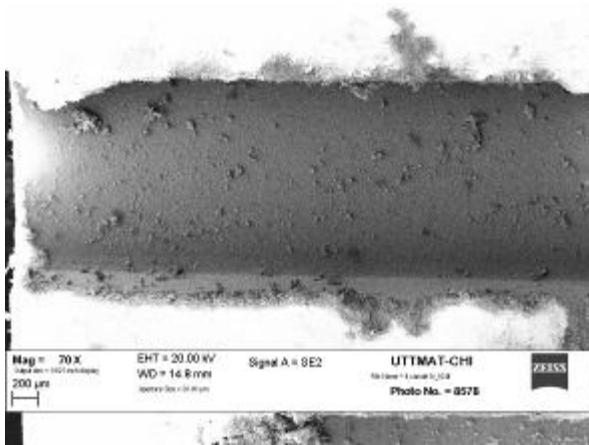
Canale bianco

Canale nero

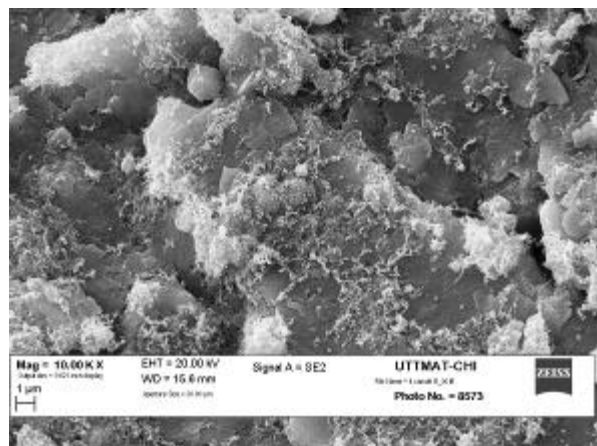
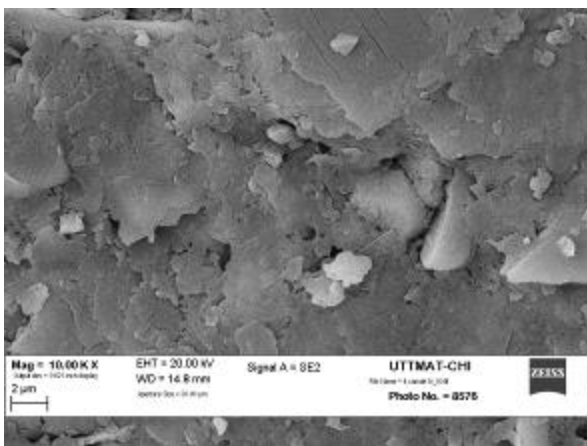
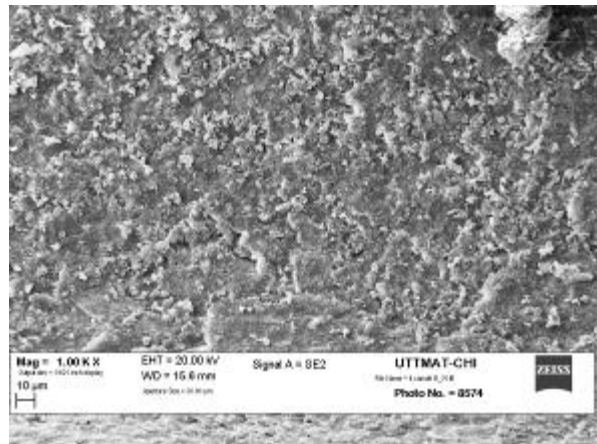
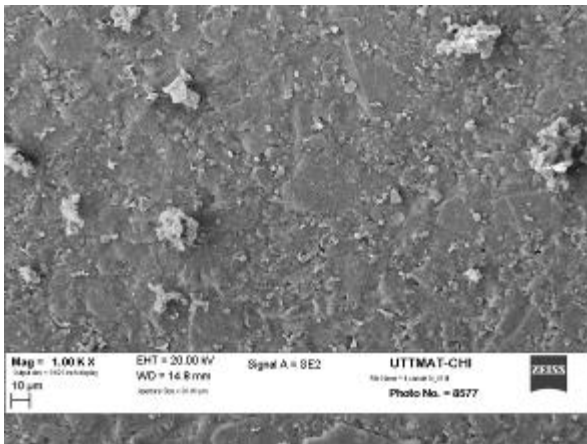
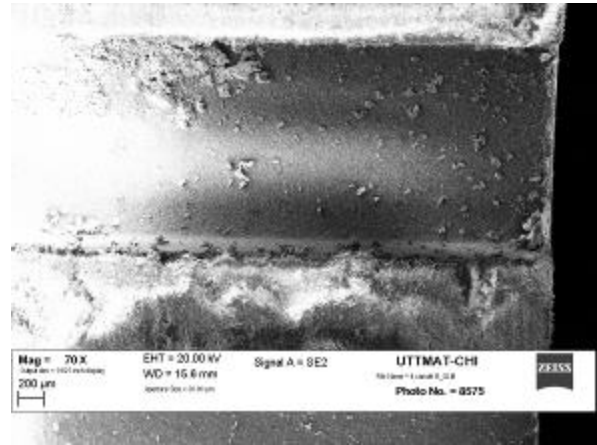


Allegato L. Analisi SEM su campione  $Al_2O_3$  60% (test 9)

Canale bianco

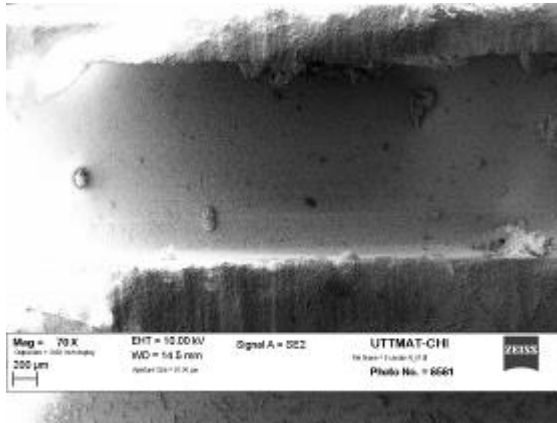


Canale nero

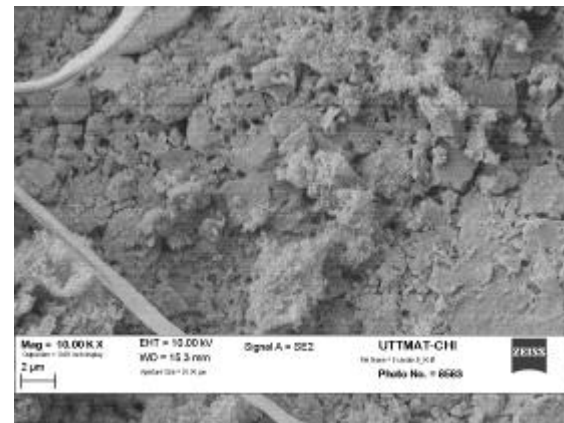
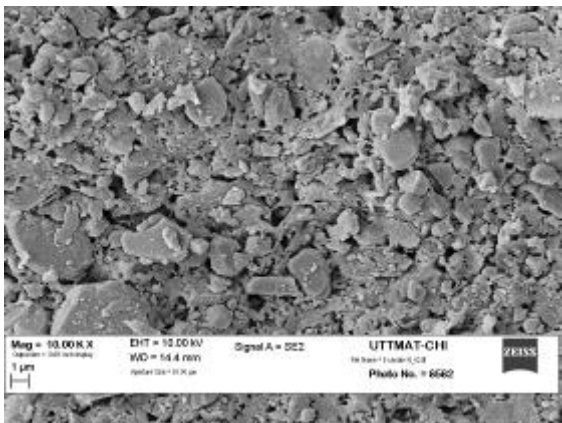
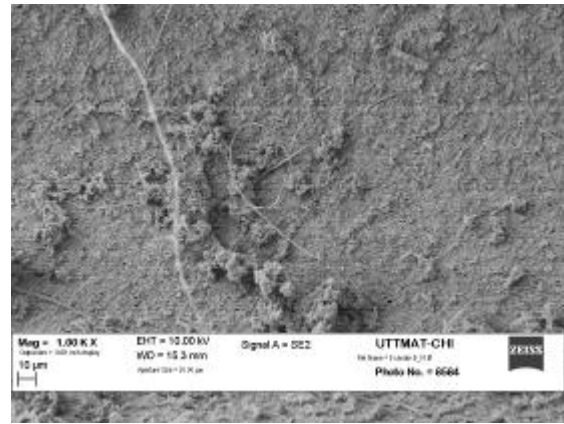
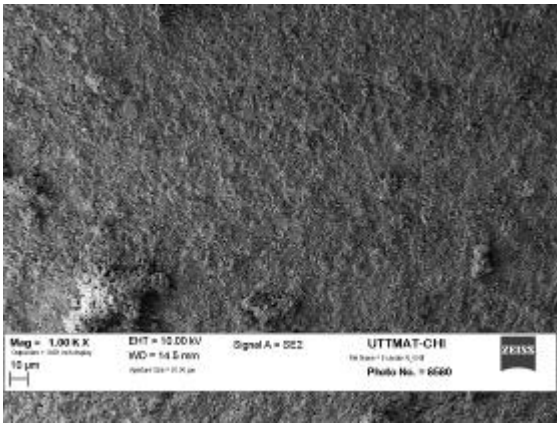
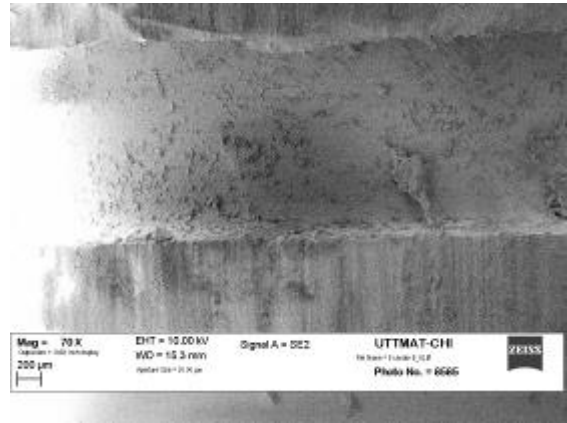


*Allegato M Analisi SEM su campione Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 92% (test 10)*

Canale bianco

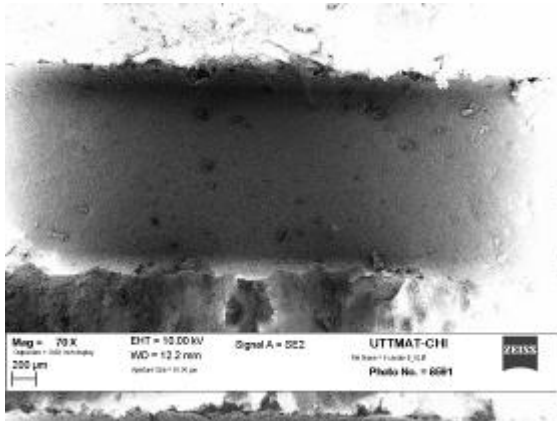


Canale nero

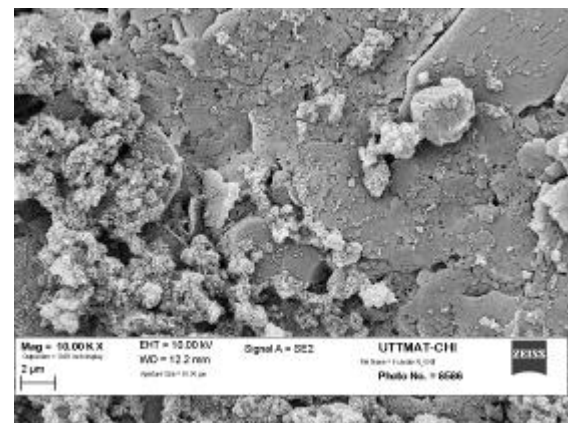
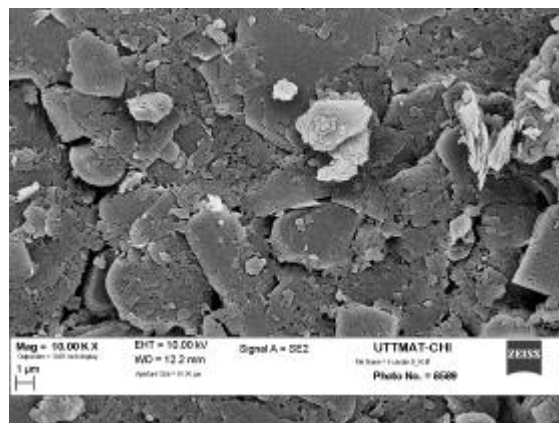
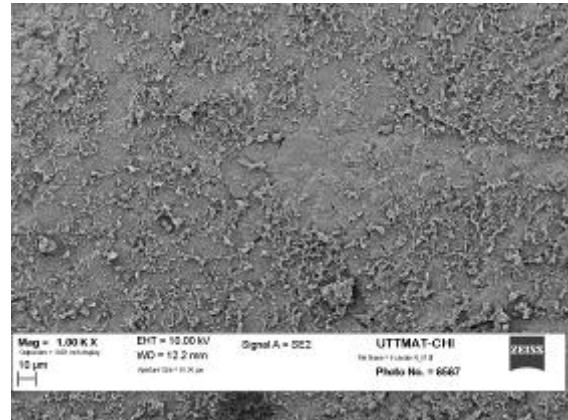
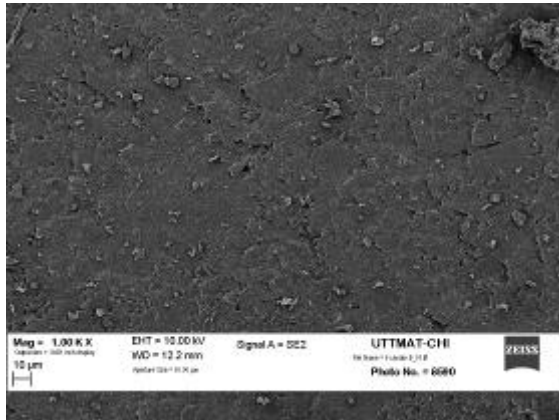
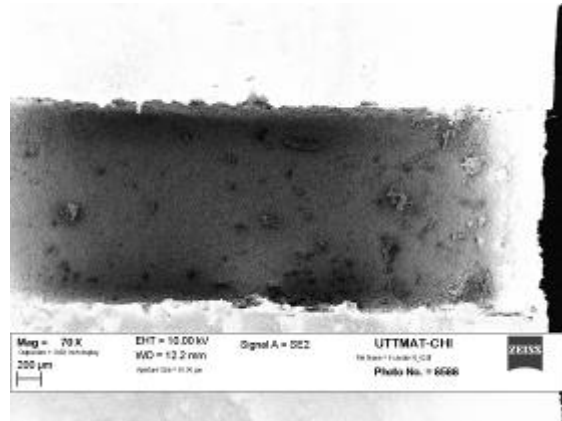


Allegato N. Analisi SEM su campione  $Al_2O_3$  60 % (test 11)

Canale bianco



Canale nero



*Allegato O. Analisi SEM su campione Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 60 % (test 12)*

Canale bianco

Canale nero

