



Ricerca di Sistema elettrico

Caratterizzazione strutturale e morfologica di catalizzatori e sorbenti da utilizzare nella piattaforma pilota ZECOMIX della Casaccia

Ilaria Fiore, Katia Gallucci, Pier Ugo Foscolo

CARATTERIZZAZIONE STRUTTURALE E MORFOLOGICA DI CATALIZZATORI E SORBENTI DA UTILIZZARE NELLA PIATTAFORMA PILOTA ZECOMIX DELLA CASACCIA

Ilaria Fiore, Katia Gallucci, Pier Ugo Foscolo (università degli Studi dell'Aquila)

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2013

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto B.2: Cattura e sequestro della CO₂ prodotta dall'utilizzo dei combustibili fossili

Parte A

Obiettivo a.1: Sorbenti solidi avanzati per cattura della CO₂ ad alta temperatura

Responsabile del Progetto: Ing Stefano Giammartini, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Studi e sperimentazioni sulle tecnologie per la produzione di elettricità e idrogeno da syngas da carbone, alimentazione di ossigeno al gassificatore mediante membrane a trasporto ionico, previsione del comportamento di catalizzatori/sorbenti diversamente strutturati, supporto alla messa in linea dei reattori di gassificazione e de-carbonatazione della piattaforma ZECOMIX "

Responsabile scientifico ENEA: Ing. Stefano Stendardo

Responsabile scientifico UNIVAQ: Prof. Pier Ugo Foscolo

Si ringrazia Fabiola Ferrante per le analisi BET-BJH e FT-IR.

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 IL SORBENTE SINTETICO E IL TRATTAMENTO TERMICO	6
3 CARATTERIZZAZIONE DEL SORBENTE SINTETICO.....	7
3.1 DIFFRATTOMETRIA A RAGGI X (XRD): CENNI DI TEORIA E MORFOLOGIA	7
3.2 POROSIMETRIA BET E BJH.....	9
3.3 SPETTROSCOPIA INFRAROSSA FT-IR.....	10
3.4 MICROSCOPIA ELETTRONICA A SCANSIONE SEM.....	11
4 DISCUSSIONE DEI RISULTATI	13
4.1 ANALISI XRD.....	13
4.2 ANALISI BET	13
4.3 ANALISI FT-IR	16
4.4 ANALISI SEM	16
5 CONCLUSIONI.....	18
6 BIBLIOGRAFIA.....	19
7 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	20
8 CURRICULUM DEL GRUPPO DI LAVORO	21
9 APPENDICE A: ANALISI XRD.....	22
10 APPENDICE B: ANALISI SEM-EDX.....	24

Sommario

Nel laboratorio di Fluidodinamica e Reattori Chimici, Dipartimento di Ingegneria Industriale, dell'Informazione e di Economia dell'Università de L'Aquila, sono state eseguite una serie di trattamenti termici su un sorbente sintetico, fornito dal C.R. ENEA, a base di ossido di calcio e ossido di alluminio.

La calcinazione del campione è stata realizzata all'interno di un forno elettrico a muffola a due diversi livelli di temperatura: 850°C e 950°C; si è voluto, così, verificare gli effetti del trattamento termico sulle proprietà fisiche e chimiche del campione e analizzare la capacità sorbente per la cattura della CO₂ pre e post calcinazione. Il seguente studio si basa sulla considerazione di due variabili importanti nel pretrattamento dei sorbenti: la temperatura operativa e l'impregnazione con acqua. E' già noto in letteratura come questi due parametri possano influire positivamente sull'attività del sorbente per la cattura della CO₂ [1], [2].

Per poter eseguire un'analisi dettagliata del cambiamento strutturale e morfologico del campione in funzione del trattamento subito, sono state eseguite indagini di laboratorio di carattere strutturale (XRD, FT-IR, SEM e microanalisi) e morfologico (BET) sui campioni di sorbente. In particolare, gli spettri XRD dei diversi campioni saranno ottenuti mediante un diffrattometro per polveri a geometria Bragg-Brentano, il PANalytical X'Pert PRO, con catodo di Cu (CuK α = 1,5406 Å); le immagini al SEM mediante uno strumento Philips XL30 CP, che consente anche la micro-analisi (spettroscopia EDX - Energy Dispersive X-ray spectroscopy – per identificare la composizione elementare dei campioni); gli spettri FT-IR sono ottenuti mediante l'apparecchiatura Nexus 870 ThermoNicolet che utilizza un laser He-Ni è utilizzata come risorsa continua di IR; la determinazione BET di area superficiale, dimensione dei pori e volume dei pori mediante assorbimento fisico di azoto da parte dei campioni a 77K utilizzando un sistema Micromeritics ASAP 2000.

I risultati ottenuti mostrano che i campioni impregnati con acqua, rispetto a quelli secchi, evidenziano una maggiore area superficiale e un aspetto più spugnoso. I sorbenti testanti sono destinati ad essere utilizzati nel reattore di decarbonizzazione e reforming del gas di sintesi prodotto nel gassificatore (piattaforma Zecomix).

1 Introduzione

Nell'ambito dell'accordo di Programma MSE-ENEA sulla Ricerca di Sistema Elettrico, Progetto "Cattura e Sequestro della CO₂ prodotta dall'utilizzo dei combustibili fossili", l'Università degli Studi de L'Aquila è stata incaricata di svolgere una "Caratterizzazione strutturale e morfologica di catalizzatori e sorbenti da utilizzare nella piattaforma pilota ZECOMIX della Casaccia".

La piattaforma ZECOMIX si presenta come un mix di processi, che vanno dalla gassificazione del carbone alla purificazione del syngas, alla cattura e al sequestro della CO₂ e dell'H₂S ad elevata temperatura con sorbenti solidi, ed un ciclo termodinamico H₂/O₂/vapore ad elevata efficienza.

L'impianto utilizza prevalentemente olivina nel reattore di gassificazione del carbone e dolomite nel reattore di de-carbonizzazione del gas di sintesi prodotto a seguito della gassificazione del carbone. E' prevista, inoltre, l'aggiunta di dolomite anche nel gassificatore, per verificare la possibilità di ridurre ulteriormente il contenuto di tar nel gas combustibile prodotto, e l'utilizzo di ulteriori sorbenti a base di calcio, sintetizzati in laboratorio a partire da minerali naturali adatti ad essere utilizzati nell'intervallo di temperatura utile per le reazioni di reforming in presenza di catalizzatori a base di nickel (650-800°C).

La decarbonatazione del syngas avviene nel carbonatore ed è realizzata mediante un processo di reforming del metano per produrre idrogeno, accoppiato ad un processo di cattura della CO₂ con ossido di calcio. La reazione avviene intorno ai 500-600°C e si realizza contemporaneamente la reazione di CO-shift, di reforming del metano e di adsorbimento della CO₂. La velocità di reazione endotermica durante la cattura della CO₂ è migliorata attraverso l'utilizzo di un catalizzatore commerciale a base di ossido di nichel. Il syngas prodotto è costituito, in parti volumetriche simili, da idrogeno e da vapore ed è quindi ricircolato in parte al gassificatore. Nella sezione di rigenerazione si realizza la calcinazione del sorbente con conseguente rilascio della CO₂ da inviare al sequestro; questo step si realizza aumentando la temperatura oltre gli 800°C, con conseguente formazione di CaO.

Una problematica legata alla rigenerazione dei sorbenti è quella della separazione dei composti dello zolfo, anch'essi formatasi attraverso la reazione dell'H₂S con il CaO. La presenza dei composti solforati nel syngas penalizzano l'efficienza di cattura dell'anidride carbonica da parte del sorbente, in quanto essi reagiscono con lo stesso, però è possibile progettare una configurazione di processo tale da utilizzare lo stesso sorbente sia per la decarbonatazione che per la desolforazione. L'obiettivo della ricerca è quello di mettere a punto un processo che mantenga il più possibile inalterata l'efficacia del sorbente [3].

I *sorbenti sintetici* presentano, rispetto ai sorbenti naturali come l'ossido di calcio o la dolomite, una maggiore capacità di cattura e migliori proprietà meccaniche, ma aumentano sensibilmente i costi di produzione. Con il loro utilizzo si evita la diminuzione dell'attività del solido, e, inoltre, sono capaci di resistere alla sinterizzazione per un numero elevato di cicli.

Esempi di questi materiali sono il carbonato di calcio precipitato, che mostra un'elevata superficie specifica, gli ossidi misti, i sorbenti a base di CaO derivati da precursori a base di sali organici, sorbenti derivati da lignosulfonato di calcio, o sorbenti basati su Na₂CO₃ o NaCl.

Uno dei metodi più efficaci e promettenti è inglobare le particelle di CaO in materiali di supporto; questi materiali inerti agiscono come una matrice stabilizzante delle particelle di CaO, ed includono una varietà di ossidi metalli e di sali come Al₂O₃, MgO, Y₂O₃, Ca₁₂Al₁₄O₃₃ (mayenite), Ca₉Al₆O₁₈. Sono stati realizzati diversi studi sul sorbente sintetico e in particolare si è visto in letteratura [2] come un sorbente costituito da una percentuale variabile della fase attiva (CaO) supportato da una matrice inerte di alluminato di calcio (Ca₁₂Al₁₄O₃₃), sottoponendolo a diversi cicli di cattura/ rigenerazione, mostri buone qualità per essere usato in processi industriali per la decarbonizzazione prolungata di miscele gassose.

2 Il sorbente sintetico e il trattamento termico

Le prove sperimentali sono state in totale quattro, realizzate in muffola a diverse condizioni operative. Sono state divise in due prove generali:

- due prove wet;
- due prove dry.

La prova wet, rispetto a quella dry, si differenzia nell'eseguire un'accurata impregnazione del campione con acqua dopo un primo step di calcinazione. Nella fase successiva il campione è stato ulteriormente calcinato ad una temperatura maggiore.

La muffola utilizzata è del tipo **Lenton Model ECF 12/10**, con voltaggio 220 V a 1 fase con un fusibile di alimentazione di 12,5 A.

Ad ogni campione è stata assegnata la seguente sigla:

- ✓ "Campione 0": Precursore;
- ✓ "Campione 1": Prova wet fino a temperatura di 850°C;
- ✓ "Campione 2": Prova wet fino a temperatura di 950°C;
- ✓ "Campione 3": Prova dry fino a temperatura di 850°C;
- ✓ "Campione 4": Prova dry fino a temperatura di 950°C.
- ✓

Le due **prove wet** si differenziano tra di loro soltanto per il livello di temperatura da raggiungere nella seconda calcinazione. Per il Campione 1 gli step sono stati i seguenti:

1. il campione è stato macinato, pesato, disposto in un crogiolo e posto in muffola; è stato calcinato fino a 500°C, impostando una velocità di riscaldamento di 10°C/min;
2. il tempo di stasi è stato fissato pari a 3 ore;
3. in seguito il campione è stato fatto raffreddare naturalmente all'interno della muffola sino a temperatura ambiente;
4. una volta raggiunta la temperatura ambiente il campione è stato macinato ed è stata aggiunta acqua, finché non si è ottenuta una pasta simile ad uno slurry;
5. successivamente il materiale è stato nuovamente disposto in muffola e calcinato fino a 850°C con una velocità di riscaldamento sempre pari a 10°C/min;
6. la stasi questa volta è stata mantenuta per 1h e 30 min;
7. infine il campione è stato raffreddato naturalmente fino a raggiungere la temperatura ambiente e nuovamente macinato.

Il Campione 2, soggetto alla seconda prova wet, ha subito le stesse fasi del Campione 1, ma il livello di temperatura raggiunto nella fase 5 è stato posto pari a 950°C.

Nella **prova dry**, dopo la prima calcinazione non è stata eseguita un raffreddamento naturale fino a temperatura ambiente, ma è stata realizzata direttamente una seconda calcinazione. Come per le due prove wet, anche in questo caso le due prove dry hanno le prime fasi della prova identiche; sono così riassunte:

1. il campione, macinato e posto in muffola all'interno di un crogiolo ceramico, è stato calcinato a 10°C/min fino alla temperatura di 500°C;
2. la fase di stasi ha una durata di circa 3 ore;
3. il campione non è stato raffreddato, ma è stata impostata una seconda calcinazione con velocità di riscaldamento sempre pari a 10°C/min:
 - il Campione 3 è stato portato ad una temperatura di 850°C;
 - il Campione 4, invece, raggiunge una temperatura di 950°C.
4. la stasi per entrambi i campione dura 1h e 30 min;



5. infine il campione è raffreddato naturalmente fino a temperatura ambiente, è macinato e pronto per le analisi.

3 Caratterizzazione del sorbente sintetico

Per poter caratterizzare i cambiamenti strutturali e morfologici in seguito ai trattamenti termici, verificare quali sono le nuove fasi formatesi dopo il trattamento, e per poter eseguire un'analisi micro strutturale del solido, è stata eseguita sul precursore e sui quattro campioni calcinati la diffrazione a raggi X (XRD). Oltre la diffrazione a raggi X sono state svolte altre analisi, quali la spettrofotometria a trasformata di Fourier (FT-IR), il metodo Brunauer-Emmet-Teller (BET), la microscopia elettronica a scansione (SEM) e la spettroscopia a raggi X a dispersione di energia (EDX), in modo da poter avere un confronto dettagliato sui diversi campioni.

3.1 Diffrattometria a raggi X (XRD): cenni di teoria e morfologia

La diffrazione a raggi X (XRD) è una tecnica analitica, versatile e non distruttiva, utilizzata in molti settori scientifici ed industriali; è particolarmente impiegata per ricavare *informazioni sulla struttura cristallina* e per *l'identificazione delle fasi cristalline* presenti nei campioni solidi. I *raggi X* impiegati nell'analisi sono radiazioni elettromagnetiche caratterizzate da una lunghezza d'onda confrontabile con la distanza interatomica; questi penetrano in profondità nella materia per effetto del loro basso coefficiente di assorbimento, generando così fenomeni di diffrazione che consentono di ottenere informazioni sulle posizioni atomiche e sulla loro natura [4].

Il *diffrattometro di Bragg* è la più comune apparecchiatura impiegata per questo tipo di analisi; il principio di funzionamento è basato sulla riflessione o diffrazione di Bragg, per cui il fenomeno della diffrazione da un cristallo può essere descritto come una riflessione selettiva di radiazione monocromatica ad opera di piani atomici. Per poter spiegare la legge di Bragg si deve considerare un cristallo come costituito da una famiglia di piani reticolari identici tra loro e ugualmente spaziatati. Ogni terna di numeri, indicati con hkl ¹, definisce una famiglia di tali piani, con distanza reticolare d_{hkl} . Consideriamo un fascio di raggi X paralleli e monocromatici che incidono con un angolo θ su una famiglia di piani reticolari, un fascio diffratto è formato da un gran numero di raggi X diffusi dal materiale e in fase tra loro. La condizione affinché due raggi diffusi provenienti da piani paralleli equivalenti e adiacenti interferiscono in modo costruttivo, è:

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

- λ è la lunghezza d'onda della radiazione;
- n indica l'ordine di diffrazione.

Ogni cristallo è caratterizzato da diverse famiglie di piani reticolari, di distanza d_1, d_2, \dots, d_n , tipiche del reticolo cristallino. Ad ogni valore di d corrisponde un certo valore di θ che soddisfa la condizione di Bragg [4], [5].

Nella Figura 1 è mostrata l'interazione, secondo la legge di Bragg, tra un corpo cristallino e il fascio di raggi X incidente e quello diffratto.

¹ hkl sono gli indici di Miller che descrivono l'orientamento del piano cristallografico.

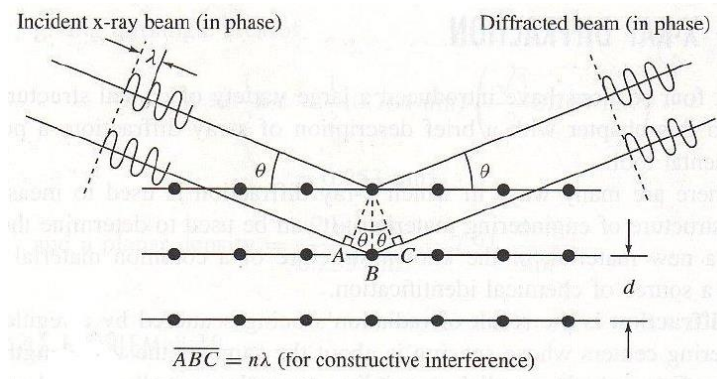


Figura 1. Legge di Bragg [5].

Lo strumento utilizzato per le analisi XRD è un diffrattometro per polveri a geometria Bragg-Brentano, **PANalytical X'Pert PRO, con anticatodo di Cu** ($\text{CuK}\alpha=1,5406 \text{ \AA}$). Si tratta della più comune apparecchiatura utilizzata per la determinazione di uno spettro di polveri, il cui principio si basa sull'applicazione della legge di Bragg. Un fascio di raggi X paralleli e monocromatici (con λ definita), incide sul campione; le radiazioni diffatte dal campione sono raccolte da un rivelatore che le trasforma in impulsi elettrici, i quali sono poi amplificati e inviati ad un computer che ne consente l'elaborazione.

Precedentemente all'analisi XRD il campione è macinato in modo da ottenere un composto in forma di polveri ($<150 \mu\text{m}$) per cercare di avere un orientamento casuale dei cristalli sul piano di focalizzazione della radiazione X: ciascun grano di polvere contiene migliaia di cristalli elementari orientati in modo casuale. Una volta aver ridotto il campione in polvere lo si inserisce nel diffrattometro [5].

La geometria del diffrattometro è tale che soltanto i grani dei minerali, i cui piani del reticolo sono paralleli alla superficie del porta campione, potranno contribuire al fascio secondario di riflessione che arriva al detector; per questo le particelle della polvere devono essere piccole in modo da assicurare la presenza di un gran numero di grani ben posizionati. Il risultato finale è lo spettro di diffrazione, o diffrattogramma, costituito da una serie di picchi aventi diversa intensità e posizione angolare, relativi alle varie fasi cristalline presenti nel campione analizzato [6].

I campioni sono stati, quindi, dapprima accuratamente macinati in un mortaio, per ottenere una granulometria più fine possibile, per essere poi setacciati a $125 \mu\text{m}$ e, infine, depositati sul porta campioni, un monocristallo di silicio a zero background. Per far aderire le polveri è stato utilizzato etanolo, sostanza altamente volatile e non interagente con i campioni in esame. Una volta evaporato tutto l'etanolo, si è passati all'analisi XRD.

Il Software in dotazione, utilizzato per la gestione del diffrattometro ed acquisizione dei dati, è l' **X'Pert Data collector**. Dopo aver acquisito i dati, questi sono stati elaborati con l'ausilio dell'apposito software in dotazione, e si è quindi effettuato uno studio completo di patterns acquisiti di tipo qualitativo, con la ricerca e l'identificazione delle fasi, attraverso l'interfacciamento al database di riferimento (ICSD).

Sono di seguito elencate le *caratteristiche tecniche del diffrattometro* usato e la configurazione scelta per le analisi in esame:

- generatore di raggi X (tensione di 40 kV, corrente di 40 mA);
- tubo a raggi X con anodo di Cu ($K_{\alpha 1} = 1,540598 \text{ \AA}$; $K_{\alpha 2} = 1,54443 \text{ \AA}$; $K_{\beta} = 1,39225 \text{ \AA}$);
- soller slit da 0,04 rad (fascio incidente) che minimizza la divergenza assiale;
- divergence slit da $\frac{1}{2}$ (fascio incidente) per attenuare la divergenza laterale;
- stage porta campioni orizzontale con spinner per la rotazione del campione in analisi, gestito via software, con velocità di rotazione impostata a 1 giro/sec;
- anti-scatter slit da 8 mm (fascio diffratto) che minimizza lo scattering del porta-campione e dell'aria;
- soller slit da 0,04 rad (raggio diffratto) riduce la divergenza assiale;
- filtro di Ni per soppressione della K_{β} della radiazione del Cu (raggio diffratto) e della fluorescenza indesiderata del campione;

- rivelatore in silicio di tipo MPPC (Multi Pixel Photon Counter), PIXcel^{1D}, in modalità lineare (1D);
- goniometro verticale a geometria $\theta:\theta$ con raggio di 240 mm.

Sono state inoltre eseguite analisi semi-quantitative con il metodo dello standard interno: il Reference Intensity Ratio (RIR); si parla di analisi semi-quantitativa in quanto il RIR varia in funzione della scelta del background, e può portare ad errori notevoli se questa valutazione non è eseguita con criterio. Per la gran parte delle fasi cristalline i valori dei RIR sono tabulati nella banca dati "Powder Diffraction File" (PDF) del database ICSD (Inorganic Crystal Structure Database), e a questi ci si è riferiti per effettuare l'analisi semi-quantitativa del campione. Con queste analisi è possibile ottenere nel pattern un diagramma a torta, indicativo delle percentuali delle diverse fasi presenti nel materiale analizzato.

3.2 Porosimetria BET e BJH

L'analisi BET² è una tecnica di caratterizzazione dei solidi, utilizzata per misurare l'area superficiale del materiale. È una tecnica di adsorbimento fisico realizzata generalmente a basse temperature (77°K) e tende a valutare la quantità di un gas, solitamente azoto (o elio), adsorbito sulla superficie del solido a diverse pressioni dopo essere stato opportunamente degasato. Si determina, così, l'area esterna e il diametro dei pori per poter caratterizzare l'area superficiale specifica totale in m²/g, acquisendo informazioni fondamentali per lo studio degli effetti della porosità e delle dimensioni delle particelle in diverse applicazioni. Con i sistemi a gas il campo dei pori analizzabili va dai micropori fino ai macropori, e cioè da pori di circa 2 Å a pori di circa 0,4 μm di diametro. La misura sulle polveri permette, così, la valutazione del grado di reattività durante la sinterizzazione, e della qualità dei materiali assorbenti, filtranti e con proprietà catalitiche [4]. La prova è solitamente eseguita alla temperatura dell'azoto liquido, ed è calcolato il volume monomolecolare adsorbito, chiamato V_m. La quantità di gas adsorbito può essere misurata attraverso una procedura volumetrica o a flusso continuo.

La *fase di degasamento* è fondamentale nell'analisi, in quanto permette la rimozione dei gas e dei vapori che possono essere stati fisicamente adsorbiti sulla superficie del campione delle fasi successive alla produzione, durante il trattamento, la manipolazione e lo stoccaggio. Se il degasamento non fosse eseguito, la misura dell'area superficiale specifica potrebbe essere compromessa, in quanto si potrebbe ottenere un valore minore rispetto a quello reale. È solitamente realizzata applicando condizioni di vuoto al materiale, o anche spurgando il campione, applicando un flusso di fluido non reattivo, oppure eseguendo un ciclo desorbimento-adsorbimento. In entrambi i casi la temperatura è elevata, in modo da aumentare la velocità con cui i contaminanti lasciano la superficie [7].

L'adsorbimento di un gas sulle superfici di polveri e solidi viene anche utilizzata per la *determinazione della distribuzione della dimensione dei pori*. Il diametro dei pori e il volume specifico, infatti, possono essere determinate dai dati di adsorbimento o desorbimento delle isoterme tramite metodi di calcolo iterativo. In questo caso il metodo utilizzato, che è anche il più comunemente impiegato nei software di elaborazione dei dati sperimentali, è quello ad *integrazione numerica BJH*³.

Il metodo BJH è un procedimento di tipo matematico, tramite il quale si ricava la curva di distribuzione del diametro dei pori a partire dall'equazione di Kelvin, che mette in relazione il raggio r_k con la pressione relativa (P/P₀), in corrispondenza della quale si verifica la condensazione dell'azoto all'interno dei pori.

L'analisi BET è stata realizzata mediante un sistema **Micromeritics ASAP 2000**. Come è usuale per queste apparecchiature, anch'esso consta di una sezione di degasaggio e una di analisi, dette "stazioni". Nello specifico presenta:

- due stazioni di degasaggio che possono operare contemporaneamente;
- di una stazione costituita dalla trappola di azoto liquido;

² La parola BET è un acronimo che sta ad indicare le iniziali dei tre autori: Brauner, Emmet e Teller.

³ La parola BJH è un acronimo che sta ad indicare le iniziali dei tre autori: Barret, Joyner e Halenda.

- di una stazione di analisi nella quale avviene l'alloggiamento del campione, e quindi, dove effettivamente si esegue la prova.

Attraverso il computer collegato al macchinario, sono state impostate le condizioni di lavoro ed è stato controllato in tempo reale il processo.

Il *porta campioni* utilizzato è una buretta di vetro dal collo molto allungato con una svasatura inferiore dove alloggia il materiale. La buretta termina con una valvola a spillo che, insieme ad un o-ring, garantisce la tenuta. E' stato inserito un riduttore di volume con lo scopo di:

- ✓ ridurre il volume morto, che nelle analisi in generale è proporzionale all'errore di misura finale;
- ✓ rendere più difficoltosa la risalita della polvere in fase di degasaggio, dannosa per il macchinario; questo inconveniente è già limitato dalla forma allungata della buretta.

Il degasaggio è stato prima eseguito sul porta campioni vuoto, poi sul porta campioni con all'interno le polveri da analizzare. Contemporaneamente il campione, posto nell'apposita buretta, è stato riscaldato con l'ausilio di camicie fornite di termocoppie; ciò ha lo scopo di eliminare tutta l'umidità presente, sia l'acqua di legame, sia quella tal quale. La temperatura è stata scelta tenendo conto del materiale trattato. Fatto ciò, è stato determinato il peso del campione, che è quello ottenuto dopo il degasaggio e l'eliminazione di tutta l'acqua presente. Il campione è stato quindi posizionato nella stazione di analisi circondato da una camicia isolante per evitare shock termici. Per poter monitorare durante la prova la pressione di riferimento è presente una sonda incamicciata, al fine di calcolare passo per passo la pressione relativa (P/P_0).

Il software in dotazione con l'ASAP 2000 ed installato nella stazione PC, permette di specificare le condizioni di lavoro, i parametri e tutte le variabili che caratterizzano il processo. Per prima cosa è stato effettuato un *leak test*, una fase preliminare in cui si verificano eventuali perdite durante il processo che possono riguardare sia il porta campioni, sia il circuito interno. Si deve specificare per quanto tempo il sistema effettuerà il *leak test* e per quanto tempo si mantiene l'equilibrio durante i cicli di degasaggio e riempimento con elio. Se durante questo tempo si osserva una variazione di pressione, allora significa che vi è una perdita e bisogna provvedere all'eliminazione del problema. Finita la fase di *leak test*, il sistema ha avviato la fase di adsorbimento-desorbimento dell'azoto da parte del campione in esame [4].

3.3 Spettroscopia Infrarossa FT-IR

La spettroscopia infrarossa è una tecnica spettroscopica basata sull'assorbimento di radiazioni con lunghezza d'onda variabile, che studia i legami chimici, basata sull'assorbimento delle radiazioni con lunghezza d'onda variabile da 0,78 (limite del visibile) a 100 μm . Questa tecnica spettroscopica dà informazioni sui gruppi funzionali presenti nella molecola attraverso la formazione di uno spettro infrarosso.

In un tipico spettro infrarosso l'ascissa descrive una scala di frequenza espressa in un numero d'onda, o in lunghezza d'onda, e in ordinate si ha la percentuale di trasmittanza. Nello spettro IR sono presenti due "tipi" di segnali, comunemente chiamati "picchi": quelli legati alla presenza di particolari gruppi funzionali e quelli considerati di *fingerprint*. Questi ultimi sono segnali propri, tipici e caratteristici della molecola in questione, ma non utilizzabili analiticamente. I segnali di *fingerprint* fanno sì che non sia possibile che molecole diverse abbiano lo stesso spettro IR. I picchi caratteristici di gruppi funzionali cadono, invece, sempre alla stessa frequenza a prescindere dalla struttura della molecola in cui il gruppo stesso è presente [8].

La *spettrofotometria a trasformata di Fourier* (FT-IR) registra lo spettro in modo simultaneo alle varie lunghezze d'onda dell'intervallo spettrale. Fulcro di questi apparecchi sono:

- l'interferometro (un dispositivo meccanico);
- la trasformata di Fourier (un algoritmo matematico).

Ha la capacità di prendere contemporaneamente tutte le frequenze dello spettro IR nel rilevatore, il che rende superflua la scansione della lunghezza d'onda; questo è possibile trasformando, per mezzo dell'interferometro, la radiazione IR policromatica emessa dalla sorgente in un interferogramma, dove l'assorbimento non è più funzione della frequenza, ma del tempo. Contrariamente agli spettrofotometri tradizionali, è utilizzato l'interferometro di Michelson, il quale produce, nel corso di una speciale scansione, l'interferogramma della sostanza in esame [9]. L'interferometro consiste in un sistema di specchi che suddivide i raggi di luce in due raggi distinti, e dopo aver percorso cammini ottici diversi, i due raggi vengono ricombinati e danno luogo a fenomeni di interferenza. Dopo il passaggio della radiazione nel campione, l'interferogramma viene trasformato dal calcolatore, collegato allo strumento, in un tradizionale spettro infrarosso mediante la trasformata di Fourier. Nell'interferogramma l'intensità del segnale in uscita dal rilevatore varia in modo sinusoidale e viene indicata con $I(\delta)$, funzione del cammino ottico. In termini matematici l'intensità dell'onda è espressa:

$$I(\delta) = B(\nu_0)\cos(2\pi\delta\nu_0)$$

dove δ è il ritardo ottico, $B(\nu_0)$ è l'intensità luminosa della sorgente in funzione della frequenza [8].

L'FT-IR utilizzato nel laboratorio di analisi è il **Nexus 870 ThermoNicolet**. La preparazione del campione solido utilizzata è la dispersione del materiale in fase solida che consiste nel miscelare il campione con un opportuno diluente all'IR. Il diluente più comune è il KBr in quanto è poco costoso e con una buona trasparenza nell'intervallo $4000-400\text{ cm}^{-1}$, ma molto igroscopico. I campioni sono dapprima finemente macinati in un mortaio di agata con pestello, ed è aggiunto bromuro di potassio anidro, solitamente da 10 a 100 volte il suo peso. La quantità utilizzata è di 2 mg di campione per 100 mg di KBr. Questa miscela di polveri è essiccata a temperatura di 60°C , in modo da eliminare quantitativi di umidità che potrebbero dare risultati non veritieri nell'analisi. Successivamente le polveri sono compresse sottovuoto con una pressa idraulica fino ad ottenere una pastiglia omogenea. L'FT-IT Nexus 870 ThermoNicolet ha una sorgente ad incandescenza Globar a luce bianca (lampada al Tungsteno) per l'emissione dello spettro continuo di radiazioni IR e un laser classe II a di 2mW HeNe per l'emissione del raggio di riferimento interno.

3.4 Microscopia elettronica a scansione SEM

Il microscopio elettronico a scansione, comunemente indicato con l'acronimo SEM (Scanning Electron Microscope) è una tecnica di superficie, relativamente rapida, che permette l'osservazione di campioni con ingrandimento e risoluzione 1000 volte superiore alla microscopia elettronica ordinaria. Non sfrutta la luce come sorgente di radiazioni, ma la generazione di un fascio di elettroni primari che colpisce il campione. Impiega, quindi, un'ottica elettromagnetica, permettendo di osservare la superficie di oggetti ad elevato ingrandimento e di fornire immagini tridimensionali. Le informazioni ricavabili sono morfologico-qualitativo e le più importanti sono:

- ✓ la morfologia della superficie del campione;
- ✓ la composizione chimico-fisica;
- ✓ la contaminazione delle superfici;
- ✓ la misura di potenziali superficiali [10].

Il fascio primario di elettroni viene focalizzato sul campione e spostato lateralmente fino a percorrere una linea, in modo da poter eseguire la scansione di tutta la superficie del campione. Gli elettroni interagiscono fortemente con la nuvola elettronica e con il nucleo degli atomi del campione. Nell'interazione tra il fascio primario e gli atomi costituenti il campione sono emesse numerose particelle, tra le quali gli elettroni

secondari; questi sono catturati da uno specchio rivelatore, convertiti in impulsi elettrici e inviati ad uno schermo. Il risultato è un'immagine in bianco e nero ad elevata risoluzione e grande profondità di campo.

Il campione è sotto alto vuoto, circa 10^{-5} torr, in quanto l'aria impedirebbe la produzione del fascio a causa della bassa energia degli elettroni; inoltre il materiale deve essere conduttivo, o metallizzato (ricoprendolo con un sottile strato metallico, generalmente oro), altrimenti produrrebbe cariche elettrostatiche che disturberebbero la rilevazione dei secondari.

Quando il campione e il fascio di elettroni primari interagiscono tra loro, si hanno una serie di elettroni e fotoni emessi:

- *elettroni secondari (SE)*: definiscono la morfologia superficiale;
- *elettroni retro diffusi (BSE)*: danno informazioni topografiche;
- *raggi X*: si esegue una microanalisi.

Gli elettroni primari interagiscono con la superficie del campione, in particolare con gli elettroni delle orbite esterne debolmente legati e generano, per collisione anelastica con gli atomi del materiale, gli elettroni secondari di energia più bassa, dei quali riescono ad allontanarsi solo quelli che si generano in prossimità della superficie. L'intensità degli elettroni è ampiamente governata dalla topografia superficiale del campione. L'immagine della superficie del campione può essere ricostruita misurando l'intensità (Γ) degli elettroni secondari in funzione del fascio primario nel suo movimento di scansione, descritta dalla seguente relazione:

$$\Gamma = \Gamma_{SE} / \Gamma_{in}$$

dove Γ_{SE} è il numero di elettroni secondari e Γ_{in} è il numero di elettroni incidenti.

Nell'interazione con il materiale alcuni elettroni primari urtano in modo elastico (conservando la loro energia) e possono essere riflessi dal campione a causa dell'interazione con i nuclei. L'entità dello scattering dipende quindi dal numero atomico e hanno una direzione di verso opposto rispetto a quella incidente. Gli *elettroni retro diffusi* forniscono indicazioni qualitative di composizione elementare e provengono da zone più profonde rispetto agli elettroni secondari [11]. Ogni materiale ha un'emissione spettrale caratteristica e quindi, attraverso una microanalisi si ottiene una caratterizzazione chimico-fisica del campione.

La **spettroscopia EDX** (o EDS, Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) è una metodica d'analisi che sfrutta l'emissione di raggi X a seguito della collisione della corrente di elettroni con la superficie del campione per identificare la specie in esame, sia attraverso informazioni qualitative che quantitative [12]. I raggi X caratteristici degli elementi che compongono il campione possono essere registrati sulla base della lunghezza d'onda (WDS) o dell'energia (EDS). La microanalisi al SEM è realizzata misurando l'intensità e la distribuzione dei raggi X generati dal fascio elettronico sul campione, utilizzando un rivelatore (detector). Il detector è alloggiato secondo un angolo specifico, "take off", che corrisponde al valore in gradi tra il piano orizzontale, cioè il piano perpendicolare al raggio di elettroni, e la linea che unisce il detector al punto di incidenza del fascio. Il rivelatore EDS è costituito da un monocristallo di silicio, drogato con litio e rivestito alle due estremità con uno strato conduttivo in oro, mantenuto in alto vuoto e alla temperatura di -195°C con azoto liquido.

L'apparecchiatura impiegata è un modello **Philips XL30 CP**, accoppiato a uno spettroscopio a dispersione X (EDX), attraverso il quale si è studiata la composizione elementare dei campioni. La sorgente di elettroni è un filamento di tungsteno e la tensione di accelerazione può variare da 1kV a 30 kV. La risoluzione è di 4,5 nm a 30 kV ed è presente un rivelatore di elettroni secondari e retro diffusivi. L'acquisizione delle immagini avviene in formato TIF.

4 Discussione dei risultati

4.1 Analisi XRD

In Figura 2 è riportato il pattern di diffrazione del Campione 0. L'analisi ha confermato la presenza della portlandite e della calcite, ma la fase presente in maggiore quantità è quella composta da azoto, sottoforma di nitrato, e alluminio.

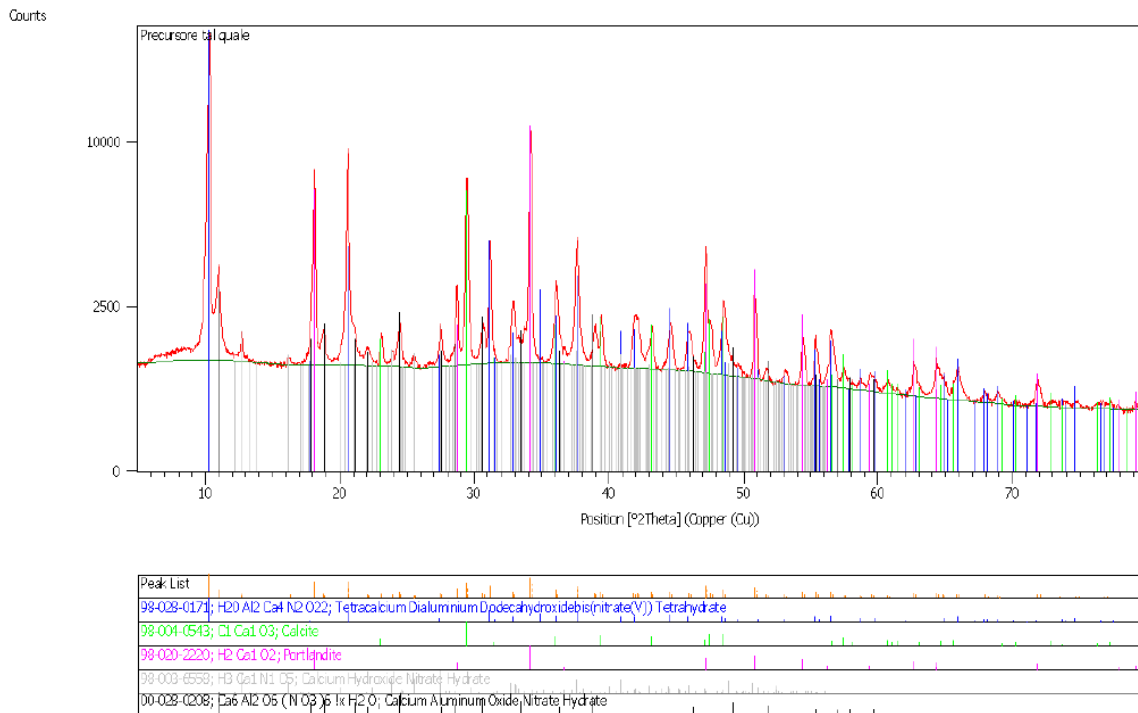


Figura 2. Pattern XRD del Campione 0

Le analisi XRD dei quattro campioni sono mostrati in Appendice A. Si osserva la presenza di una più rilevante quantità di ossido di calcio nei Campioni 1 e 2, e di calcite nei Campione 3 e 4, in quanto i primi due campioni sono stati sottoposti ad un'impregnazione con acqua.

Inoltre eseguire una calcinazione wet a una temperatura più elevata (di circa 100°C), non comporta alcun tipo di variazione dal punto di vista delle fasi.

4.2 Analisi BET

Nella Tabella 1 sono riassunti i risultati ottenuti dalla prova BET, e sono riportati i valori dell'area superficiale specifica, del volume poroso, del diametro medio dei pori.

Tabella 1. Risultati dell'analisi porosimetrica sul sorbente sintetico pre e post calcinazione.

	CAMPIONE				
	0	1	2	3	4
AREA [m²/g]					
Area Superficiale (BET)	6,21	16,80	14,12	8,78	9,13
Adsorbimento cumulativo (BJH)	6,92	18,26	15,09	9,57	10,26
Desorbimento cumulativo (BJH)	6,77	17,44	15,73	10,73	10,1
VOLUME [cm³/g]					
Adsorbimento cumulativo (BJH)	0,0205	0,092	0,062	0,055	0,058
Desorbimento cumulativo (BJH)	0,016	0,098	0,063	0,058	0,046
AREA DEI PORI [Å]					
Diametro medio (4V/A) (BET)	84,6	157,5	129,1	199,7	153,9
Adsorbimento cumulativo (4V/A) (BJH)	118,7	202,4	164,8	229,2	27,7
Desorbimento cumulativo (4V/A) (BJH)	98,8	224,7	160,8	215,8	184,4

La Figura 3 mostra il confronto tra le isoterme di adsorbimento e desorbimento dei cinque campioni sottoposti all'analisi. In tutti gli andamenti si può notare la presenza di un'isteresi, sintomo di avvenuta condensazione all'interno dei pori.

Si verifica che il Campione 1 tenda ad avere un'area superficiale sensibilmente maggiore rispetto agli altri campioni analizzati ed inoltre le isoterme di adsorbimento tendono a spostarsi verso il basso quando il campione è calcinato a temperature più elevate (sia in modalità dry, che wet); ciò indica una diminuzione della superficie specifica e del volume dei pori.

Nella Figura 4 è riportato il confronto della distribuzione delle dimensioni dei pori al variare del volume dei pori in fase di adsorbimento. I Campioni 1 e 3 presentano una curva di distribuzione del volume dei pori con diversi picchi, ma per il Campione 1 è stata registrata una distribuzione più ampia per pori di dimensione di 1240 Å; il Campione 4 esibisce un andamento con picchi notevolmente più ristretti.

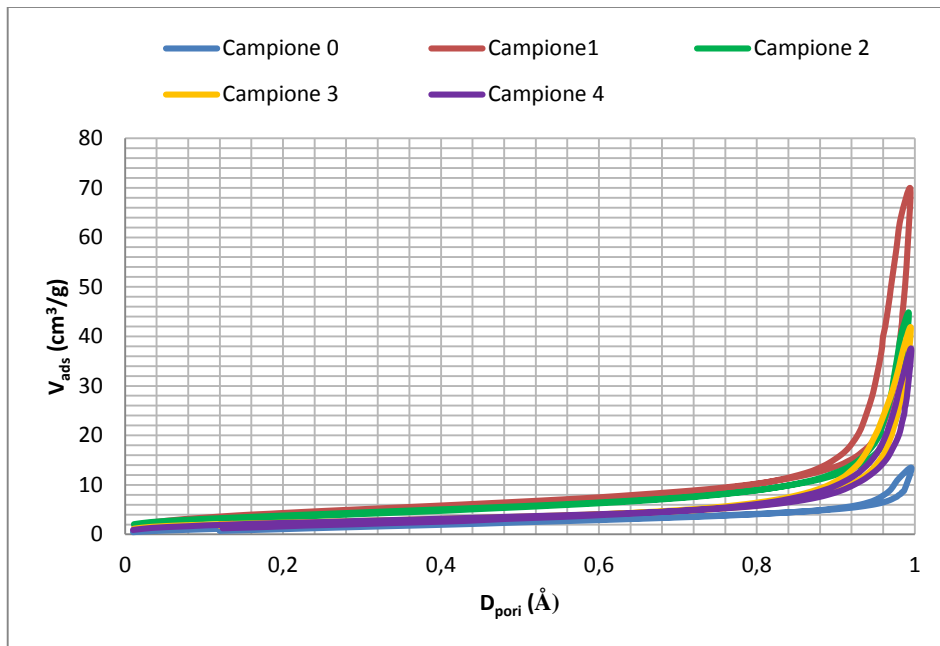


Figura 3. Confronto delle isoterme di adsorbimento-desorbimento del sorbente sintetico tal quale e dei campioni calcinati.

L'andamento della curva riferita al Campione 2 presenta, invece, un andamento quasi lineare crescente, e la distribuzione del volume dei pori è notevolmente inferiore. Ciò, si suppone, sia dovuto alla elevata temperatura utilizzate durante la calcinazione, che ha provocato la sinterizzazione del composto, e quindi una riduzione del diametro dei pori.

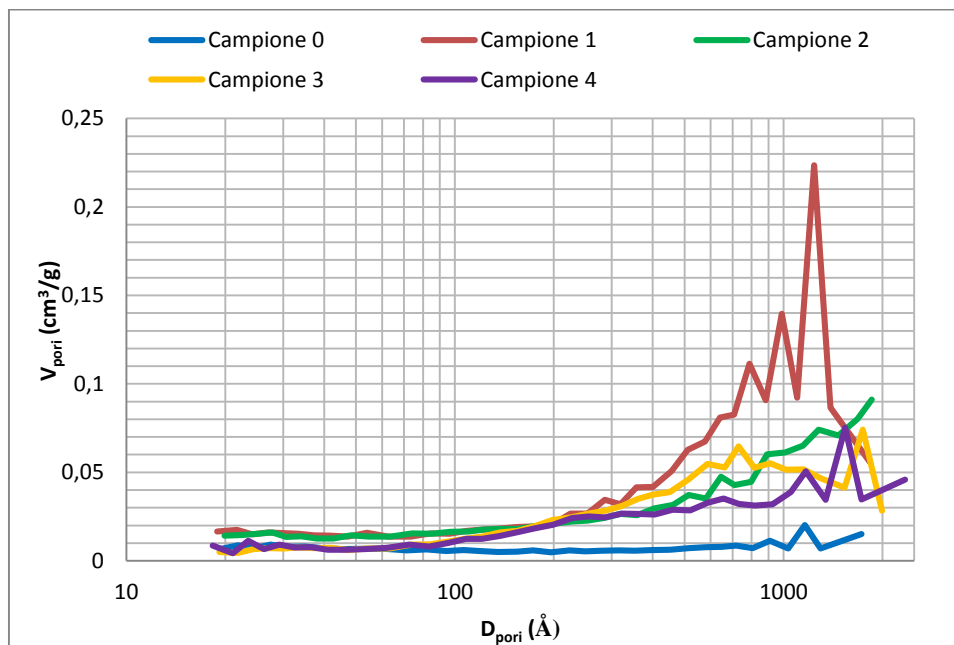


Figura 4. Confronto della distribuzione delle dimensioni del volume dei pori in adsorbimento del sorbente sintetico tal quale e dei quattro campioni calcinati.

4.3 Analisi FT-IR

Nella Figura 5 sono stati confrontati i cinque spettri IR dei cinque campioni, in modo tale da poterli comparare, comprendendo così quali sono le bande coincidenti e quali legami sono stati spezzati a causa della prova di calcinazione.

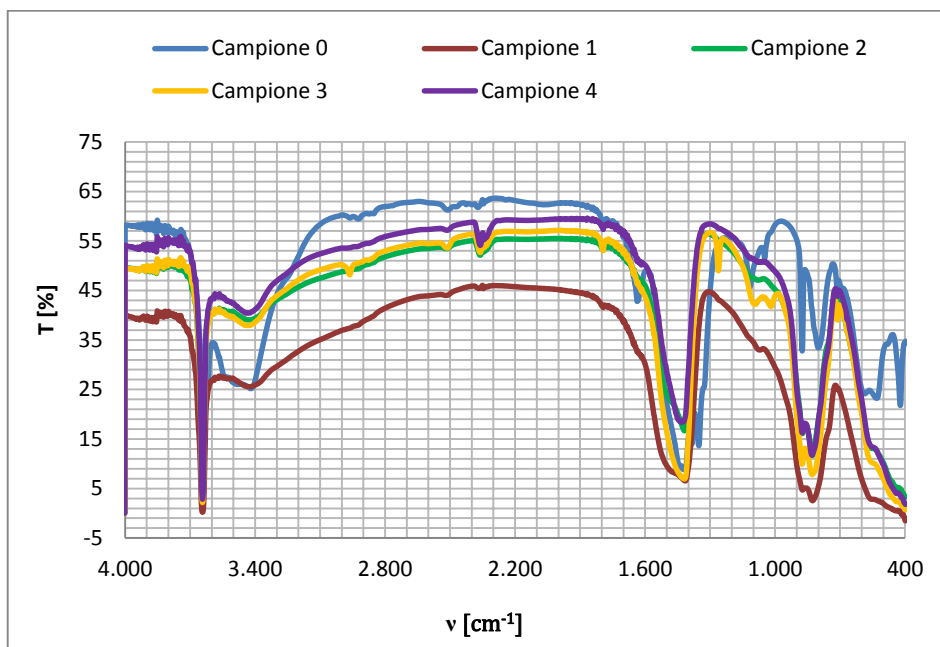


Figura 5. Confronto degli spettri IR relativi al sorbente solido e ai quattro campioni calcinati.

Lo spettro FT-IR presenta diverse bande di assorbimento intense. Per tutti i campioni analizzati è possibile costatare la presenza del legame Ca – OH, che evidenzia numerosi picchi mostrati principalmente tra 3640-3650 cm^{-1} , 1340-1350 cm^{-1} , 860-870 cm^{-1} , e un ultimo di minore intensità intorno a 520-530 cm^{-1} . Confrontando i cinque spettri con quello della calcite (CaCO_3), si verifica la coincidenza di numerosi picchi corrispondenti alla lunghezza d'onda intorno a 3440 cm^{-1} , 2510 cm^{-1} ed 1800 cm^{-1} .

Nel *precursore* lo spettro mette in risalto la presenza della fase $\text{Al}(\text{OH})_3$, non rilevata attraverso il pattern XRD, ed assente negli altri campioni; il trivalente Al – OH lo si riscontra principalmente nella banda 3620 cm^{-1} e nel range 750-900 cm^{-1} . Infine, nella parte finale dello spettro, si evidenziano numerosi picchi quasi tutti relativi al legame Ca – Al, in quanto coincidenti con lo spettro del composto di alluminoidrocalcite. Nei campioni che, invece, hanno subito il trattamento si è riscontrata la presenza della mayenite che fa da supporto alla fase attiva. Tale fase la si riscontra nella banda 1420-1430 cm^{-1} e nel range 830-870 cm^{-1} .

4.4 Analisi SEM

Per studiare e valutare i cambiamenti morfologici della superficie esterna dei sorbenti è stato impiegata la microscopia elettronica a scansione, accoppiata ad un'analisi EDX. E' possibile così valutare come la struttura superficiale dei cinque campioni tende a variare in funzione del trattamento impiegato.

In Figura 6 sono riportate le immagini SEM; il sorbente sintetico tal quale mostra una struttura cristallina lamellare, con la presenza sporgenze a forma di aghi dalla superficie esterna.

Dalle immagini del Campione 1 è possibile verificare come il trattamento termico con impregnazione con acqua ha reso il campione più spugnoso; ciò conferma i risultati ottenuti dall'analisi porosimetrica dell'area superficiale.

Nel Campione 2 è possibile notare, invece, la presenza di agglomerati, dovuti presumibilmente alle elevate temperature del pretrattamento termico (950°C); l'aspetto è pressoché spugnoso come il Campione 1.

I Campioni 3 e 4 mostrano la presenza di agglomerati di forma sferica e dalle immagini è possibile osservare l'inizio del fenomeno della sinterizzazione.

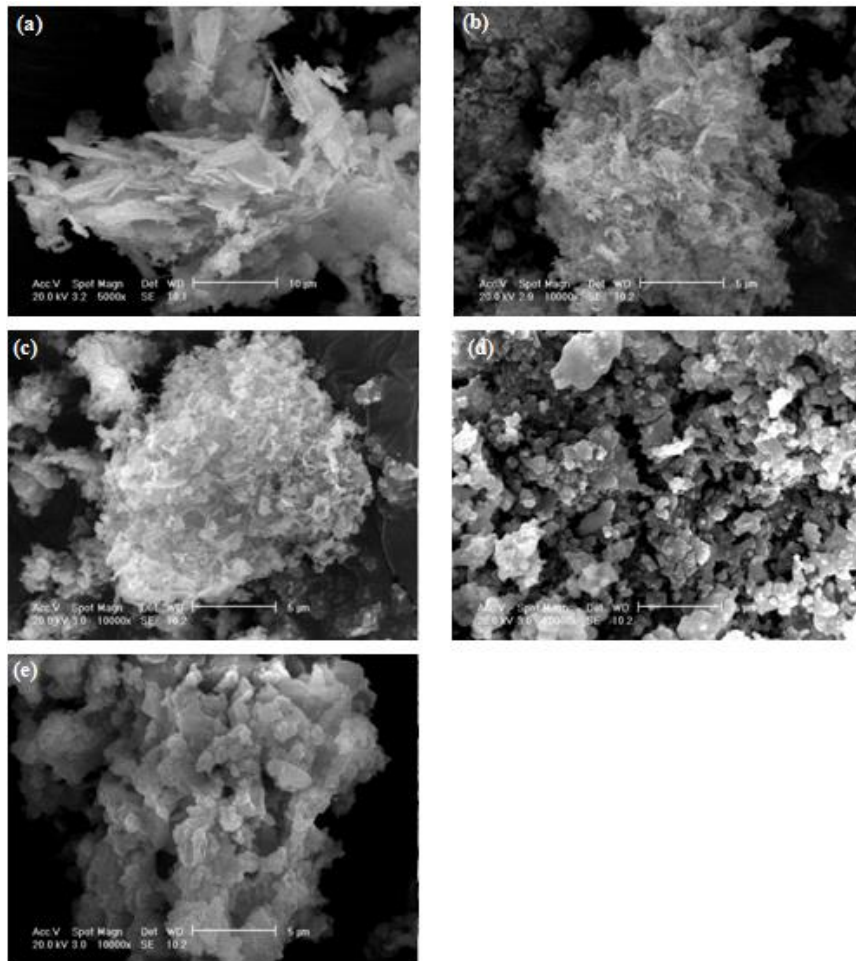


Figura 6. Immagini SEM: (a) Campione 0; (b) Campione 1; (c) Campione 2; (d) Campione 3; (e) Campione 4.

La microanalisi del precursore è mostrata in Figura 7; l'analisi conferma la presenza dei composti elementari verificati dall'analisi XRD. Le microanalisi EDX dei campioni trattati sono mostrati nell'Appendice B, in quanto l'analisi morfologica evidenzia la presenza degli stessi elementi, ed inoltre sono elencate le immagini SEM acquisite a diversa magnitudine, 500x e 5000x dei cinque campioni.

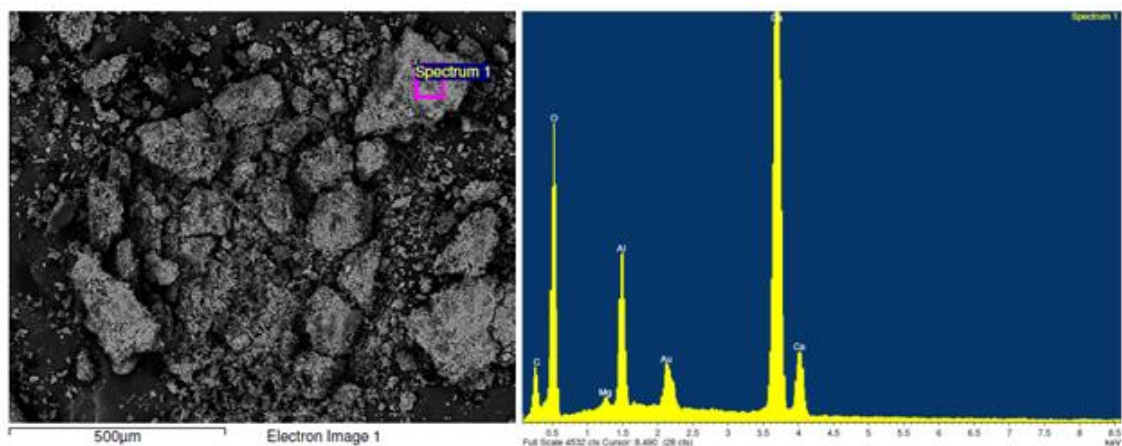


Figura 7: Analisi SEM-EDX del Campione 0.

5 Conclusioni

In questo lavoro sono stati studiati gli effetti dei trattamenti termici su un sorbente solido a base di ossido di calcio e di alluminio, per poter verificarne l'efficacia. Si è provveduto alla caratterizzazione dei campioni attraverso le analisi XRD, FT-IR, SEM-EDX e la porosimetria BET e BJH.

Dall'analisi XRD e FT-IR è stata osservata la formazione della mayenite ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$) dopo il trattamento termico, che ha la funzione di supporto dell'ossido di calcio, e quindi di matrice stabilizzante delle particelle.

Dall'analisi BET-BJH si evidenzia che il Campione 1, che ha subito il trattamento termico wet fino ad una temperatura di 850°C, presenta un'area superficiale maggiore (16,8 m²/g) rispetto agli altri tre sorbenti trattati termicamente e un diametro dei pori elevato (157,5 Å). Eseguendo un confronto delle immagini SEM dei cinque campioni è possibile verificare che l'impregnazione con acqua rende il campione più spugnoso, invece i campioni che hanno subito il trattamento dry presentano un inizio di sinterizzazione.

Il trattamento termico sperimentato evidenzia un effetto positivo sulla morfologia e sulla struttura dei sorbenti sintetici, da poter essere testati per i cicli di cattura dell'anidride carbonica.

6 Bibliografia

- [1] V. Manovic and E. J. Anthony, "Thermal activation of CaO-based sorbent and self-reactivation during CO₂ capture looping cycles," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, no. 11, pp. 4170–4174, 2008.
- [2] S. Stendardo, L. K. Andersen, and C. Herce, "Self-activation and effect of regeneration conditions in CO₂–carbonate looping with CaO–Ca₁₂Al₁₄O₃₃ sorbent," *Chem. Eng. J.*, vol. 220, pp. 383–394, Mar. 2013.
- [3] A. Calabrò, "Il ciclo 'ZECOMIX': la sfida ENEA per l'Energia Zero Emission da combustibili fossili," *EAI Spec. Le Tecnol. di Carbon Capture Storage*, pp. 77–92, 2011.
- [4] I. Aloisi, G. Taglieri, and P. U. Foscolo, "Caratterizzazione strutturale e morfologica di sorbenti della anidride carbonica," *ENEA, Rep. RdS/2013/210*, pp. 1–28, 2013.
- [5] G. Taglieri, "Appunti del corso di Analisi Strumentale e Controllo dei Materiali: La diffrazione a raggi X," *Univ. degli Stud. L'Aquila*, pp. 4–70.
- [6] "Diffrattometria a Raggi X." [Online]. Available: http://studium.unict.it/dokeos/2012/courses/1003109C1/document/XRD_new.pdf. [Accessed: 01-Sep-2014].
- [7] "Brunauer, Emmett and Teller (BET) Theory | Particle Analytical." [Online]. Available: <http://particle.dk/methods-analytical-laboratory/surface-area-bet/surface-area-bet-theory/>. [Accessed: 01-Sep-2014].
- [8] T. R. Renato Cozzi, Pierpaolo Protti, "Analisi chimica strumentale: Metodi Ottici, Volume B, Seconda edizione," in *Zanichelli*, vol. 8, no. 12, 1997, pp. 101–109, 117–123.
- [9] M. C. Sala, "Tesi di Dottorato: Spettroscopie vibrazionali per la caratterizzazione di sistemi farmaceutici e di materiali," *Univ. degli Stud. di Milano, Fac. di Farm.*, pp. 1–10, 2011.
- [10] "Il microscopio elettronico a scansione: come funziona e come è strutturato." pp. 1–32.
- [11] G. Taglieri, "Appunti del corso di Analisi Strumentale e Controllo dei Materiali: La microscopia elettronica a scansione," *Univ. degli Stud. L'aquila*, pp. 30–61.
- [12] "Spettroscopia EDX." [Online]. Available: <http://www.istec.cnr.it/index.php/risorse/competenze/43-caratteristiche-chimico-fisiche/129-spettroscopia-x-a-dispersione-di-energia-edx>. [Accessed: 01-Sep-2014].

7 Abbreviazioni ed acronimi

- d_{hkl} distanza interplanare della famiglia di piani reticolari definiti dagli indici di Miller (h,k,l)
- θ angolo di riflessione (che è uguale all'angolo di incidenza)
- λ lunghezza d'onda della radiazione incidente
- n ordine di diffrazione
- δ ritardo ottico
- $I(\delta)$ intensità del segnale in uscita da rilevatore
- ν_0 frequenza di assorbimento
- $B(\nu_0)$ intensità luminosa della sorgente
- Γ intensità degli elettroni secondari in funzione del fascio primario
- Γ_{SE} numero di elettroni secondari
- Γ_{in} numero di elettroni incidenti
- "Campione 0": Precursore
- "Campione 1": Prova wet fino a temperatura di 850°C
- "Campione 2": Prova wet fino a temperatura di 950°C
- "Campione 3": Prova dry fino a temperatura di 850°C
- "Campione 4": Prova dry fino a temperatura di 950°C.



8 Curriculum del gruppo di lavoro

Pier Ugo Foscolo

Nato a Roma il 24 novembre 1948.

Laurea con lode (1972) in Ingegneria Chimica all'Università "La Sapienza", Roma.

Professore ordinario di Reattori Chimici.

Preside della Facoltà di Ingegneria Chimica dell'Università de L'Aquila.

Professore Ordinario dal 1989 presso il Dipartimento di Chimica, Ingegneria Chimica e Materiali dell'Università de L'Aquila, è stato Professore Associato (1983-1989) presso la stessa Università.

Membro della Società Professionale AIChE (American Institute of Chemical Engineers) e AIDIC (Associazione Italiana di Ingegneria Chimica).

Katia Gallucci

Laurea in Ingegneria Chimica presso l'Università degli Studi de L'Aquila nel 2000, votazione 110/110 e lode.

Dottorato in Ingegneria e Modellistica Fisico Matematica nel 2004.

Ha svolto attività di ricerca sull'idro-gassificazione del carbone e sequestro dell'anidride carbonica con ossido di calcio e sui meccanismi chiave del comportamento di letti fluidizzati per applicazioni nell'industria di processo.

Ilaria Fiore

Laureanda del corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica di Processo. Tesi sotto la supervisione scientifica della Dr. Katia Gallucci e dell'Ing. Stenardo Stefano.

Marzo-Agosto 2014: Attività di tirocinio interno presso il laboratorio di Reattori Chimici, responsabile scientifico: Professor P.U. Foscolo, dell'Università degli Studi de L'Aquila.

Dicembre 2011: Laurea Triennale in Ingegneria Chimica all'Università degli Studi de L'Aquila con votazione 100/110, titolo: "Produzione industriale di caffè a basso contenuto di caffeina mediante estrazione selettiva con CO₂ supercritica"; Relatore: Gabriele Di Giacomo.

9 Appendice A: Analisi XRD

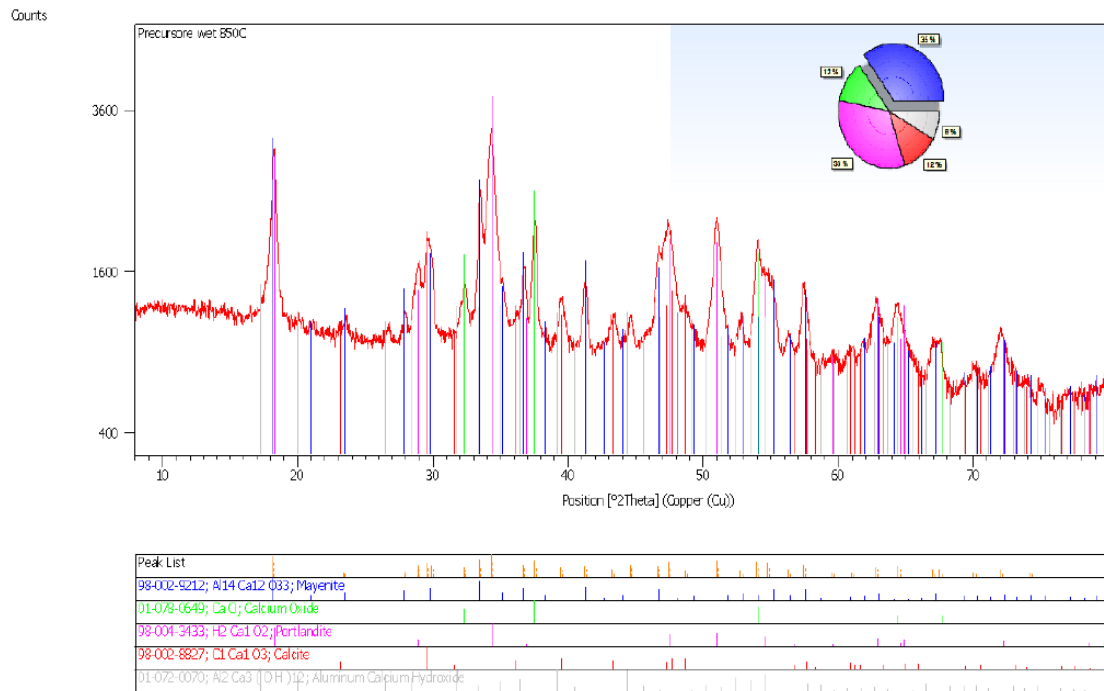


Figura A. 1. Pattern XRD del Campione 1.

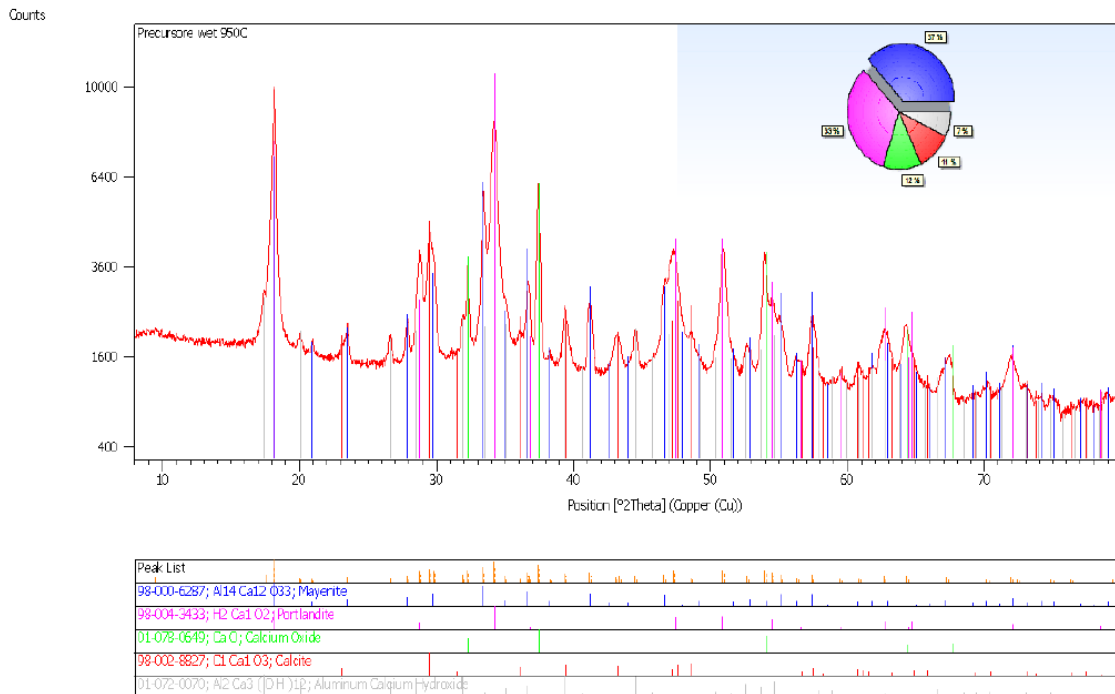


Figura A. 2: Pattern XRD del Campione 2.

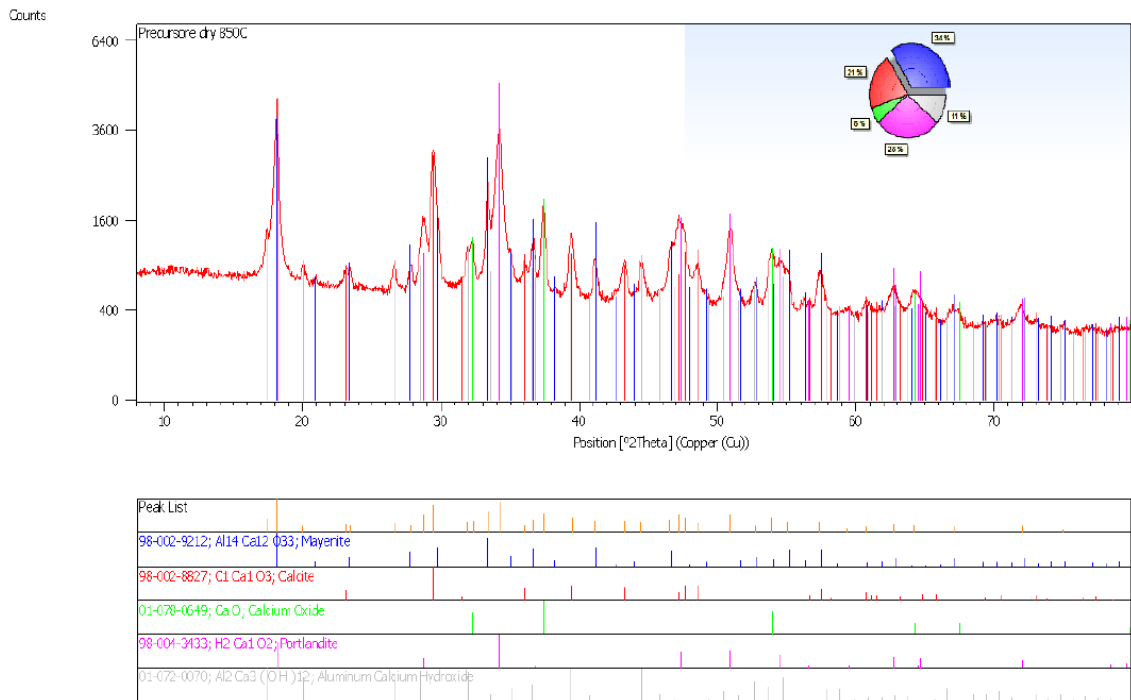


Figura A. 3: Pattern XRD del Campione 3.

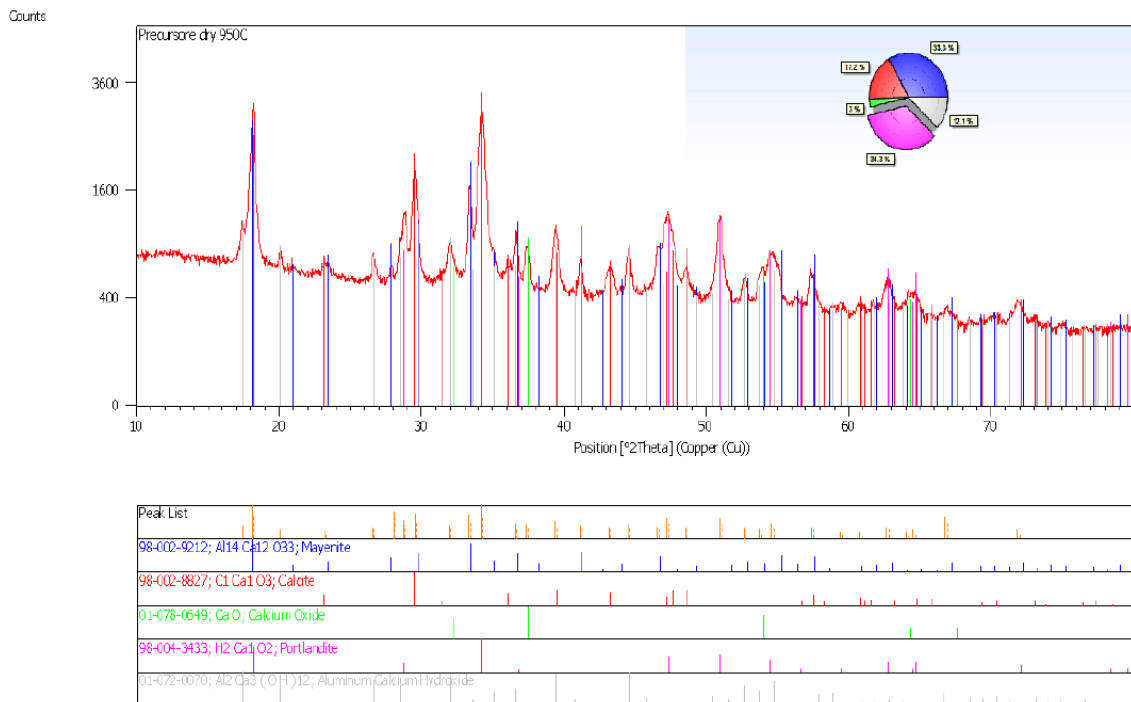


Figura A. 4: Pattern XRD del Campione 4.

10 Appendice B: Analisi SEM-EDX

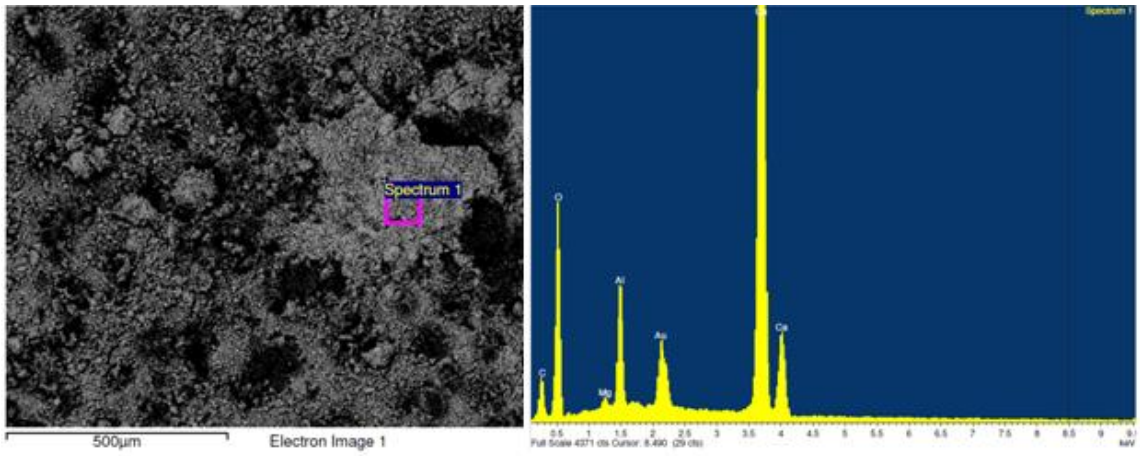


Figura. B. 1. Analisi SEM-EDX del Campione 1

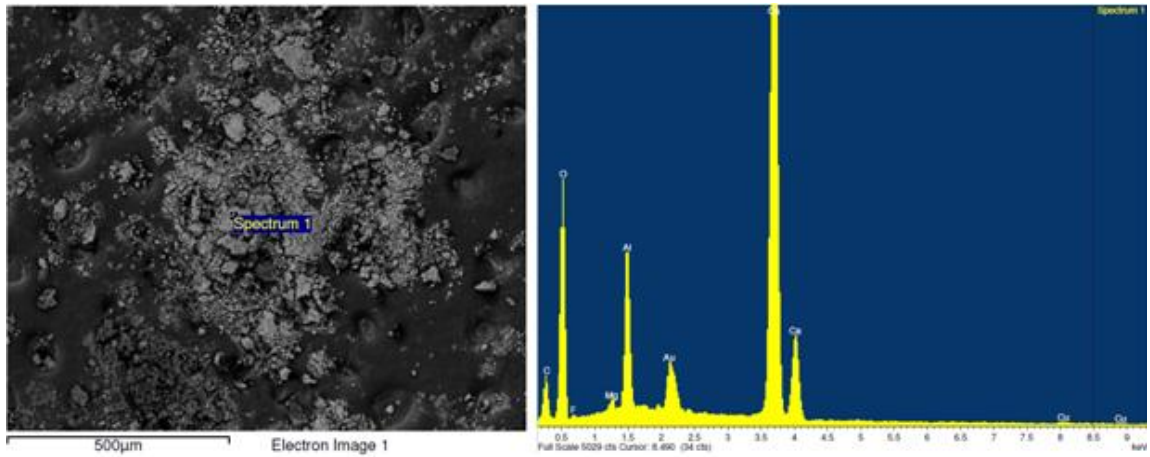


Figura. B. 2. Analisi SEM-EDX del Campione 2.

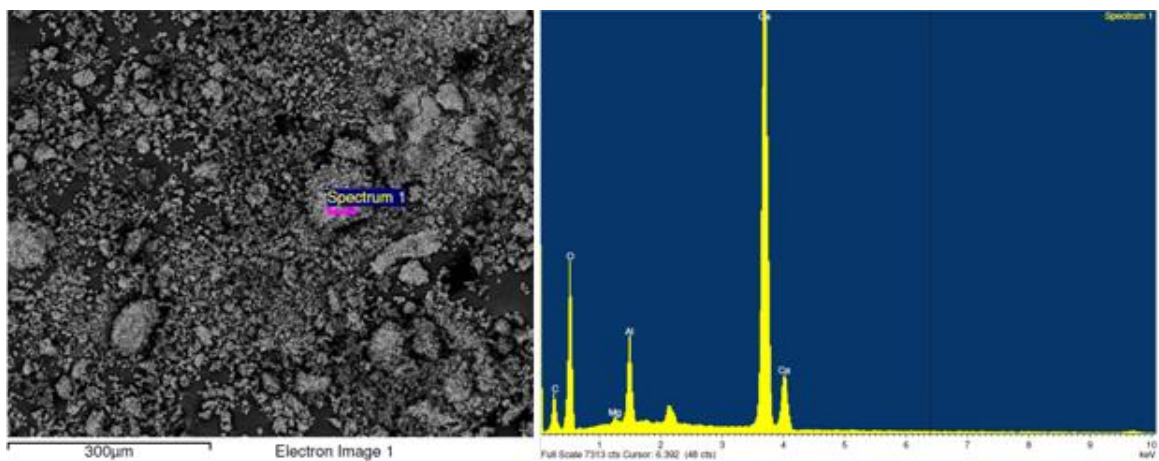


Figura. B. 3. Analisi SEM-EDX del Campione 3.

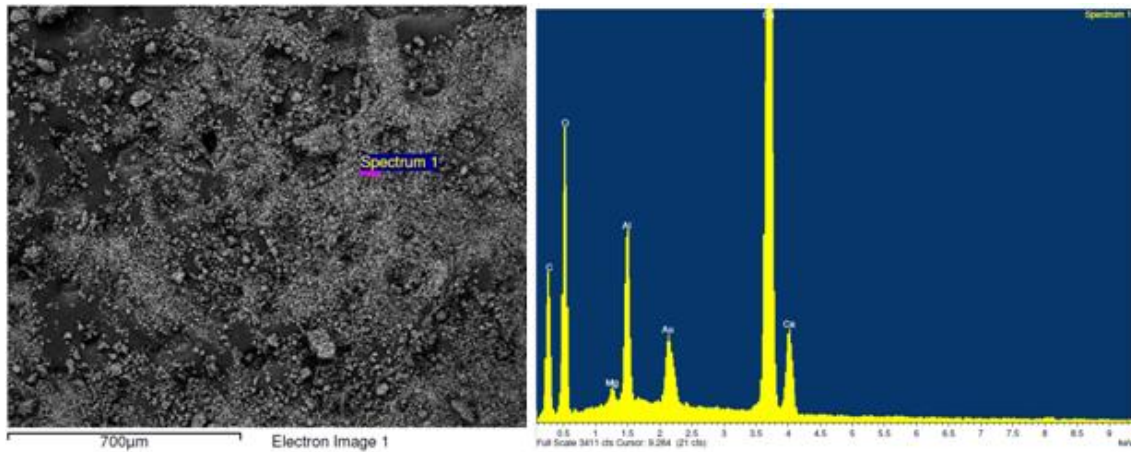


Figura. B. 4. Analisi SEM-EDX del Campione 4.

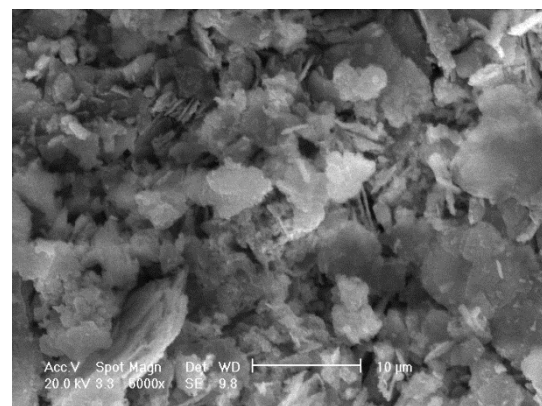
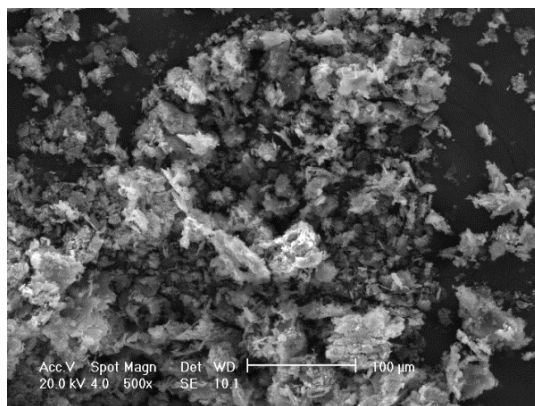


Figura. B. 5. Immagine SEM del sorbente sintetico tal quale

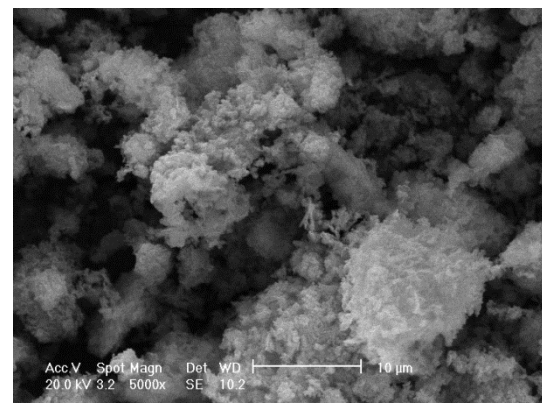
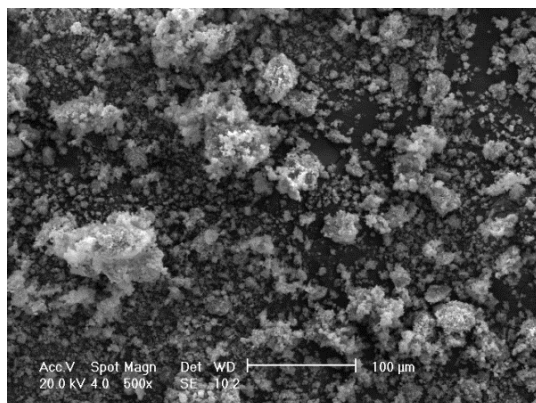


Figura. B. 6. Immagine SEM del Campione 1

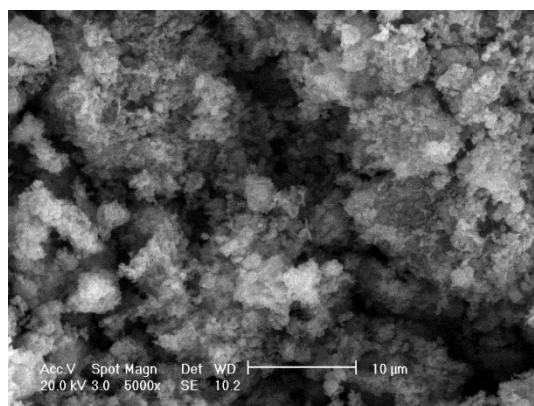
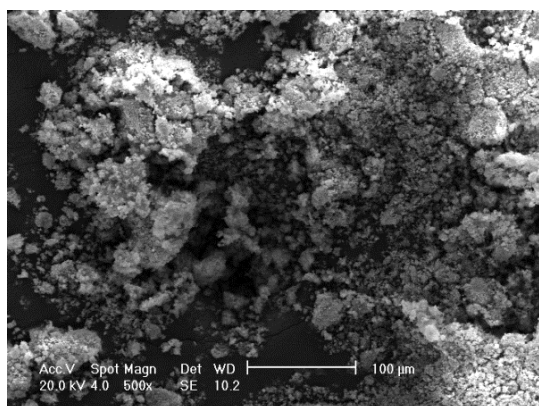


Figura. B. 7. Immagine SEM del Campione 2

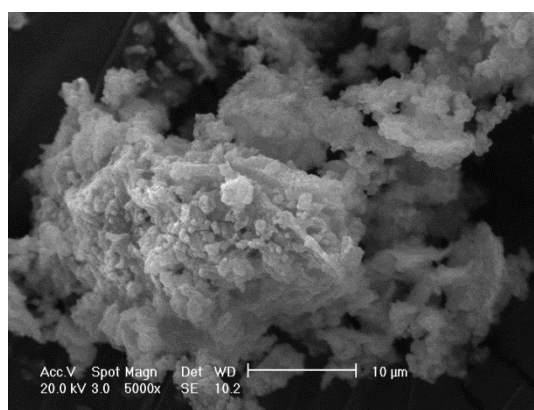
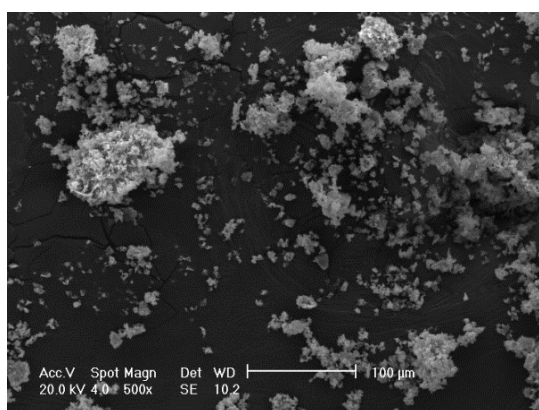


Figura. B. 8. Immagine SEM del Campione 3

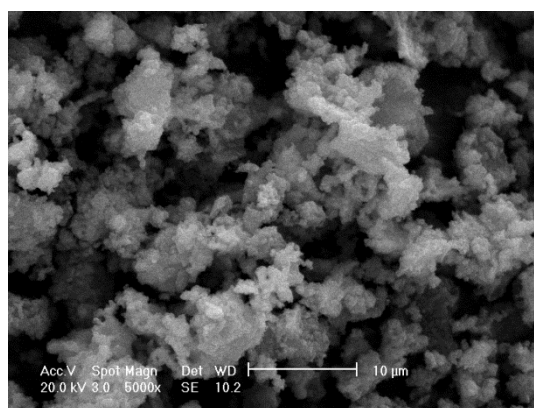
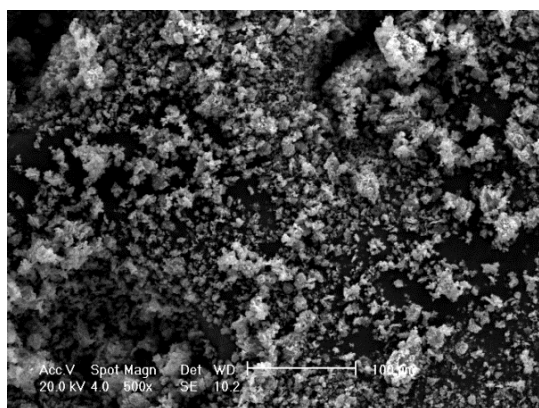


Figura. B. 9. Immagine SEM del Campione 4