

Progetto BIOMARMO, finanziato nell'ambito del POR Sardegna FESR 2014/2020 - ASSE PRIORITARIO I "RICERCA SCIENTIFICA, SVILUPPO TECNOLOGICO E INNOVAZIONE" Azione 1.1.4 Sostegno alle attività collaborative di R&S per lo sviluppo di nuove tecnologie sostenibili, di nuovi prodotti e servizi.

BIOMARMO è un progetto che si colloca nell'ambito delle tematiche trasversali della bioeconomia, includendo aspetti di chimica verde e di bioedilizia applicati all'utilizzo e alla valorizzazione di scarti industriali del settore della lavorazione delle pietre ornamentali nel territorio della Sardegna. L'obiettivo generale del progetto è quello di trasformare gli scarti di lavorazione dei materiali lapidei, le ceneri volanti, le plastiche riciclabili e altro materiale di scarto, da problema ambientale a risorsa economica attraverso la formulazione di una serie di prodotti ad elevato valore aggiunto.

MATERIALE GEOPOLIMERICO OTTENUTO A PARTIRE DA CENERI VOLANTI

Il protocollo seguente descrive la procedura per l'ottenimento di un materiale geopolimerico contenente metacaolino e ceneri volanti (come scarto di lavorazione di centrali a biomassa).

Materiali Utilizzati: Le ceneri volanti (FA) utilizzate in questo lavoro sono state gentilmente fornite dall'azienda SOTACARBO SPA (Carbonia); il metacaolino (MK, CAS number: 15123-81-6) è stato acquistato da Ceske Lupkove Zavody a.s., Repubblica Ceca; l'idrossido di sodio (NaOH, MW= 40 g/mol) è stato acquistato dalla Sigma-Aldrich; la soluzione di silicato di sodio al 35% (Na_2SiO_3 , $d=1.346$ g/mL, MW= 122.06 g/mol) è stata acquistata dalla ditta Merck.

Metodi: Le FA sono state calcinate in muffola, con una rampa di temperatura della durata di 3 ore, da T ambiente a 900 °C, seguita da un'isoterma a 900 °C per 2 ore.

Il MK è stato utilizzato così come ricevuto, senza ulteriori modificazioni.

La soluzione attivante alcalina (AAS) è stata ottenuta combinando in rapporto 1:1 (v) una soluzione 8M di NaOH e la soluzione di silicato di sodio, seguendo il seguente procedimento.

Preparazione della soluzione di NaOH 8M: *ATTENZIONE! La soluzione di NaOH è altamente corrosiva per cui durante le fasi di preparazione ed utilizzo si devono indossare gli appositi dispositivi di protezione individuale (guanti, camice, occhiali).* In un contenitore resistente alla corrosione (vetro, HDPE, PP) si trasferisce 1 L di acqua distillata, si pesano 320 g (8 moli) di NaOH e si aggiungono gradatamente al contenitore; si agita vigorosamente fino a completa dissoluzione della stessa. NB: la dissoluzione di NaOH produce molto calore, per cui potrebbe essere necessario raffreddare il contenitore mettendolo in un bagno di ghiaccio o acqua fredda. La soluzione deve essere conservata in un contenitore chiuso.

Preparazione della soluzione attivante (AAS): La soluzione attivante si ottiene mescolando uguali volumi di NaOH e soluzione di silicato di sodio. Per preparare 1 litro di AAS, 500 ml di soluzione 8M di NaOH vengono aggiunti a 500 ml soluzione di silicato di sodio. La soluzione deve essere conservata in un contenitore chiuso e resistente alla corrosione.

Preparazione dei geopolimeri contenenti FA: La quantità desiderata di MK e FA viene posta in un beaker. A questa miscela solida viene aggiunta la desiderata quantità di AAS e il tutto viene miscelato vigorosamente, nel più breve tempo possibile (si aggiunge qualche ml di acqua distillata, se necessario, al fine di favorire il miscelamento) al fine di ottenere una pasta viscosa e omogenea, che viene trasferita in stampi di silicone adatti (in questo caso, cubi di dimensioni 3cm x 3cm x 3cm).

I geopolimeri vengono conservati evitando il contatto con l'aria per le prime 48 ore a T ambiente e poi lasciati all'aria per 28 giorni.

Composizioni: vengono sintetizzati differenti geopolimeri contenenti FA al 10, 20 e 40 wt.% rispetto al peso totale della massa solida (MK + FA). Inoltre, viene variata la quantità di AAS rispetto al peso della miscela solida (MK + FA) e rispettivamente, viene utilizzato un rapporto di 2: 1 di 1:1 tra miscela solida e soluzione. Nel caso del rapporto 2: 1 è stata aggiunta una quantità di acqua per facilitare la miscelazione (Tabella 1).

Tabella 1. Campioni di geopolimero contenenti ceneri volanti.

Nome Campione	FA (wt.%) ^a	AAS (wt.%) ^b	H ₂ O (wt.%) ^b
21FA10	10	50	8
21FA20	20	50	11
21FA40	40	50	12
11FA10	10	100	-
11FA20	20	100	-
11FA40	40	100	-

^a rispetto al peso totale della miscela solida MK + FA;

^b rispetto al peso totale di miscela solida + AAS.

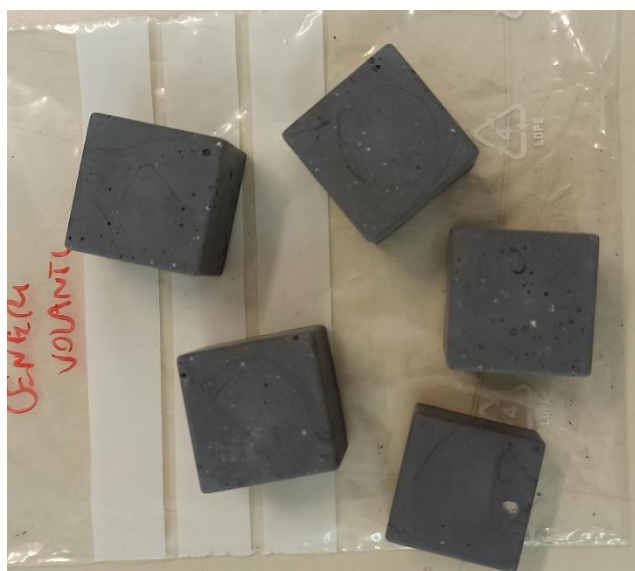


Figura 1. Esempi di geopolimeri ottenuti seguendo il presente protocollo.

MATERIALE GEOPOLIMERICO OTTENUTO A PARTIRE DA LOLLA DI RISO

Materiali Utilizzati: La Lolla di Riso utilizzata in questo lavoro è stata gentilmente fornita dall'azienda PASSIU (Oristano); il metacaolino (MK, CAS number: 15123-81-6) è stato acquistato da Ceske Lupkove Zavody a.s., Repubblica Ceca; l'idrossido di sodio (NaOH, MW= 40 g/mol) è stato acquistato dalla Sigma-Aldrich; la soluzione di silicato di sodio al 35% (Na_2SiO_3 , $d=1.346 \text{ g/mL}$, MW= 122.06 g/mol) è stata acquistata dalla ditta Merck.

Metodi: La lolla di riso è stata incenerita in muffola, con una rampa di temperatura della durata di 3 ore, da T ambiente a 900 °C, seguita da un'isoterma a 900 °C per 2 ore.

Il MK è stato utilizzato così come ricevuto, senza ulteriori modificazioni.

La soluzione attivante alcalina (AAS) è stata ottenuta combinando in rapporto 1:1 (v) una soluzione 8M di NaOH e la soluzione di silicato di sodio, seguendo il seguente procedimento.

Preparazione della soluzione di NaOH 8M: *ATTENZIONE! La soluzione di NaOH è altamente corrosiva per cui durante le fasi di preparazione ed utilizzo si devono indossare gli appositi dispositivi di protezione individuale (guanti, camice, occhiali).* In un contenitore resistente alla corrosione (vetro, HDPE, PP) si trasferisce 1 L di acqua distillata, si pesano 320 g (8 moli) di NaOH e si aggiungono gradatamente al contenitore; si agita vigorosamente fino a completa dissoluzione della stessa. NB: la dissoluzione di NaOH produce molto calore, per cui potrebbe essere necessario raffreddare il contenitore mettendolo in un bagno di ghiaccio o acqua fredda. La soluzione deve essere conservata in un contenitore chiuso.

Preparazione della soluzione attivante (AAS): La soluzione attivante si ottiene mescolando uguali volumi di NaOH e soluzione di silicato di sodio. Per preparare 1 litro di AAS, 500 ml di soluzione 8M di NaOH vengono aggiunti a 500 ml soluzione di silicato di sodio. La soluzione deve essere conservata in un contenitore chiuso e resistente alla corrosione.

Preparazione dei geopolimeri contenenti cenere di lolla di riso (RHA): La quantità desiderata di MK e RHA viene posta in un beaker. A questa miscela solida viene aggiunta la desiderata quantità di AAS e il tutto viene miscelato vigorosamente, nel più breve tempo possibile (si aggiunge qualche ml di acqua distillata, se necessario, al fine di favorire il miscelamento) al fine di ottenere una pasta viscosa e omogenea, che viene trasferita in stampi di silicone adatti (in questo caso, cubi di dimensioni 3cm x 3cm x 3cm).

I geopolimeri vengono conservati evitando il contatto con l'aria per le prime 48 ore a T ambiente e poi lasciati all'aria per 28 giorni.

Composizioni: vengono sintetizzati differenti geopolimeri contenenti RHA al 10, 20 e 40 wt.% rispetto al peso totale della massa solida (MK + RHA). Inoltre, viene variata la quantità di AAS rispetto al peso della miscela solida (MK + RHA) e rispettivamente, viene utilizzato un rapporto di 2: 1 di 1:1 tra miscela solida e soluzione (Tabella 2).

Nel caso del rapporto 2: 1 è stata aggiunta una quantità di acqua per facilitare la miscelazione.

Tabella 2. Campioni di geopolimero contenenti ceneri di lolla di riso.

Nome Campione	RHA (wt.%) ^a	AAS (wt.%) ^b	H ₂ O (wt.%) ^b
			
UNIONE EUROPEA Fondo Europeo di Sviluppo Regionale		REGIONE AUTONOMA DE SARDIGNA REGIONE AUTONOMA DELLA SARDEGNA	SARDEGNA RICERCHE
			
			POR FESR SARDEGNA 2014-2020

21RHA10	10	50	19
21RHA20	20	50	40
21RHA40	40	50	37
11RHA10	10	100	-
11RHA20	20	100	-
11RHA40	40	100	-

^a rispetto al peso totale della miscela solida MK + RHA;

^b rispetto al peso totale di miscela solida + AAS.



Figura 2. Esempi di geopolimeri ottenuti seguendo il presente protocollo.

OTTENIMENTO DI MATERIALI GEOPOLIMERICI POROSI A PARTIRE DA METACAOLINO E CENERI VOLANTI

Il protocollo seguente descrive la procedura per l'ottenimento di un materiale geopolimerico poroso contenente metacaolino, ceneri volanti (come scarto di lavorazione di centrali a biomassa) e polvere di alluminio.

Materiali Utilizzati: Le ceneri volanti (FA) utilizzate in questo lavoro sono state gentilmente fornite dall'azienda SOTACARBO SPA (Carbonia); il metacaolino (MK, CAS number: 15123-81-6) è stato acquistato da Ceske Lupkove Zavody a.s., Repubblica Ceca; l'idrossido di sodio (NaOH, MW= 40 g/mol) è stato acquistato dalla Sigma-Aldrich; la soluzione di silicato di sodio al 35% (Na₂SiO₃, d=1.346 g/mL, MW= 122.06 g/mol) e la Polvere di Alluminio (Al, MW = 26.98 g/mol, CAS: 7429-90-5 CAS Number: 7429-90-5) sono stati acquistati dalla ditta Merck.

Metodi: Le FA sono state calcinate in muffola, con una rampa di temperatura della durata di 3 ore, da T ambiente a 900 °C, seguita da un'isoterma a 900 °C per 2 ore.

Il MK e la polvere di Al sono stati utilizzati così come ricevuti, senza ulteriori modificazioni.

La soluzione attivante alcalina (AAS) è stata ottenuta combinando in rapporto 1:1 (v) una soluzione 8M di NaOH e la soluzione di silicato di sodio, seguendo il seguente procedimento.

Preparazione della soluzione di NaOH 8M: *ATTENZIONE!* La soluzione di NaOH è altamente corrosiva per cui durante le fasi di preparazione ed utilizzo si devono indossare gli appositi dispositivi di protezione individuale (guanti, camice, occhiali). In un contenitore resistente alla corrosione (vetro, HDPE, PP) si trasferisce 1 L di acqua distillata, si pesano 320 g (8 moli) di NaOH e si aggiungono gradatamente al contenitore; si agita vigorosamente fino a completa dissoluzione della stessa. NB: la dissoluzione di NaOH produce molto calore, per cui potrebbe essere necessario raffreddare il contenitore mettendolo in un bagno di ghiaccio o acqua fredda. La soluzione deve essere conservata in un contenitore chiuso.

Preparazione della soluzione attivante (AAS): La soluzione attivante si ottiene mescolando uguali volumi di NaOH e soluzione di silicato di sodio. Per preparare 1 litro di AAS, 500 ml di soluzione 8M di NaOH vengono aggiunti a 500 ml soluzione di silicato di sodio. La soluzione deve essere conservata in un contenitore chiuso e resistente alla corrosione.

Preparazione dei geopolimeri contenenti FA e polvere di Al: La quantità desiderata di MK, FA e polvere di Al viene posta in un beaker. A questa miscela solida viene aggiunta la desiderata quantità di AAS e il tutto viene miscelato vigorosamente, nel più breve tempo possibile al fine di ottenere una pasta viscosa e omogenea, che viene trasferita in stampi di silicone adatti (in questo caso, cubi di dimensioni 3cm x 3cm x 3cm).

I geopolimeri vengono conservati evitando il contatto con l'aria per le prime 48 ore a T ambiente e poi lasciati all'aria per 28 giorni.

Composizioni: vengono sintetizzati differenti geopolimeri contenenti FA al 10, 20 e 40 wt.% rispetto al peso totale della massa solida (MK + FA). Inoltre, viene mantenuta costante a 1:1 (p) la quantità di AAS rispetto al peso della miscela solida (MK + FA) e inoltre viene aggiunta la polvere di Al (0.04%wt, 0.06%wt e 0.08%wt rispetto al peso totale della massa solida MK + FA) al fine di ottenere i materiali porosi.

Tabella 3. Campioni di geopolimero porosi contenenti cenere volante.

Nome Campione	FA (wt.%) ^a	Al (wt.%) ^a
002FA10	10	0.02
004FA10		0.04
008FA10		0.08
002FA20	20	0.02
004FA20		0.04
008FA20		0.08
002FA40	40	0.02
004FA40		0.04
008FA40		0.08

^a rispetto al peso totale della miscela solida MK + FA.



Figura 3. Esempi di geopolimero porosi ottenuto seguendo il presente protocollo.

OTTENIMENTO DI MATERIALI GEOPOLIMERICI POROSI A PARTIRE DA METACAOLINO E CENERI DI LOLLA DI RISO

Materiali Utilizzati: La Lolla di Riso utilizzata in questo lavoro è stata gentilmente fornita dall'azienda PASSIU (Oristano); il metacaolino (MK, CAS number: 15123-81-6) è stato acquistato da Ceske Lupkove Zavody a.s., Repubblica Ceca; l'idrossido di sodio (NaOH, MW= 40 g/mol) è stato acquistato dalla Sigma-Aldrich; la soluzione di silicato di sodio al 35% (Na_2SiO_3 , $d=1.346$ g/mL, MW= 122.06 g/mol) e la Polvere di Alluminio (Al, MW = 26.98 g/mol, CAS: 7429-90-5 CAS Number: 7429-90-5) sono stati acquistati dalla ditta Merck.

Metodi: La lolla di riso è stata incenerita in muffola, con una rampa di temperatura della durata di 3 ore, da T ambiente a 900 °C, seguita da un'isoterma a 900 °C per 2 ore.

Il MK e la polvere di Al sono stati utilizzati così come ricevuti, senza ulteriori modificazioni.

La soluzione attivante alcalina (AAS) è stata ottenuta combinando in rapporto 1:1 (v) una soluzione 8M di NaOH e la soluzione di silicato di sodio, seguendo il seguente procedimento.

Preparazione della soluzione di NaOH 8M: *ATTENZIONE! La soluzione di NaOH è altamente corrosiva per cui durante le fasi di preparazione ed utilizzo si devono indossare gli appositi dispositivi di protezione individuale (guanti, camice, occhiali).* In un contenitore resistente alla corrosione (vetro, HDPE, PP) si trasferisce 1 L di acqua distillata, si pesano 320 g (8 moli) di NaOH e si aggiungono gradatamente al contenitore; si agita vigorosamente fino a completa dissoluzione della stessa. NB: la dissoluzione di NaOH produce molto calore, per cui potrebbe essere necessario raffreddare il contenitore mettendolo in un bagno di ghiaccio o acqua fredda. La soluzione deve essere conservata in un contenitore chiuso.

Preparazione della soluzione attivante (AAS): La soluzione attivante si ottiene mescolando uguali volumi di NaOH e soluzione di silicato di sodio. Per preparare 1 litro di AAS, 500 ml di soluzione 8M di NaOH vengono aggiunti a 500 ml soluzione di silicato di sodio. La soluzione deve essere conservata in un contenitore chiuso e resistente alla corrosione.

Preparazione dei geopolimeri contenenti RHA e polvere di Al: La quantità desiderata di MK, RHA e polvere di Al viene posta in un beaker. A questa miscela solida viene aggiunta la desiderata quantità di AAS e il tutto

viene miscelato vigorosamente, nel più breve tempo possibile al fine di ottenere una pasta viscosa e omogenea, che viene trasferita in stampi di silicone adatti (in questo caso, cubi di dimensioni 3cm x 3cm x 3cm).

I geopolimeri vengono conservati evitando il contatto con l'aria per le prime 48 ore a T ambiente e poi lasciati all'aria per 28 giorni.

Composizioni: vengono sintetizzati differenti geopolimeri contenenti RHA al 10, 20 e 40 wt.% rispetto al peso totale della massa solida (MK + RHA). Inoltre, viene mantenuta costante a 1:1 (p) la quantità di AAS rispetto al peso della miscela solida (MK + RHA) e inoltre viene aggiunta la polvere di Al (0.04%wt, 0.06%wt e 0.08%wt rispetto al peso totale della massa solida MK + RHA), al fine di ottenere i materiali porosi.

Tabella 3. Campioni di geopolimero porosi contenenti ceneri volanti.

<i>Nome Campione</i>	FA (wt.%)^a	Al (wt.%)^a
002RHA10	10	0.02
004RHA10		0.04
008RHA10		0.08
002RHA20	20	0.02
004RHA20		0.04
008RHA20		0.08
002RHA40	40	0.02
004RHA40		0.04
008RHA40		0.08

^a rispetto al peso totale della miscela solida MK + RHA.

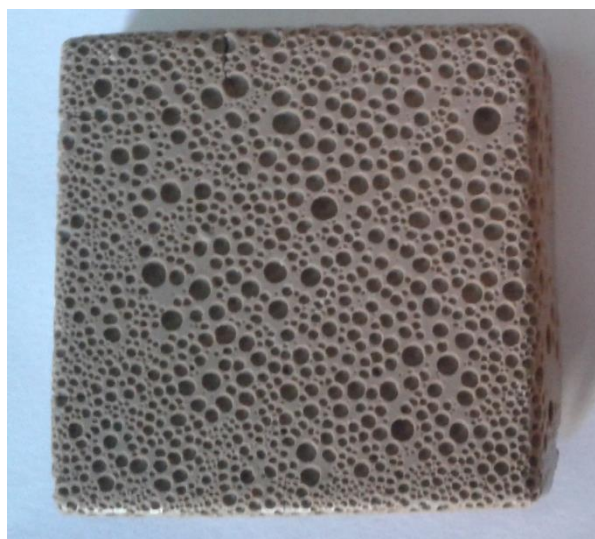


Figura 4. Esempio di geopolimero poroso ottenuto seguendo il presente protocollo.