

# GEOPOLIMERI COMPOSITI PER APPLICAZIONI TERMO-STRUTTURALI

*A. Natali Murri, E. Papa , E. Landi, V. Medri*

*CNR-ISSMC*

# PROCESSI DI GEOPOLIMERIZZAZIONE





# PROCESSI DI GEOPOLIMERIZZAZIONE

LA GEOPOLIMERIZZAZIONE PRODUCE MATERIALI CERAMICI CONSOLIDATI PER VIA CHIMICA, con proprietà intermedie tra i ceramici tradizionali e i cementi idraulici

## CERAMICI

- COMPATTAZIONE DI POLVERI/SINTERIZZAZIONE
- LEGAMI IONICO-COVALENTI
- POLICRISTALLINI
- DENSI
- RESISTENTI AL CALORE E ALLA CORROSIONE



## CEMENTI IDRAULICI

- CONSOLIDAMENTO RAPIDO A RT
- LEGAMI A IDROGENO (VAN DER WAALS)
- AMORFI/SEMICRISTALLINI
- POROSI
- SCARSA RESISTENZA ALLA CORROSIONE

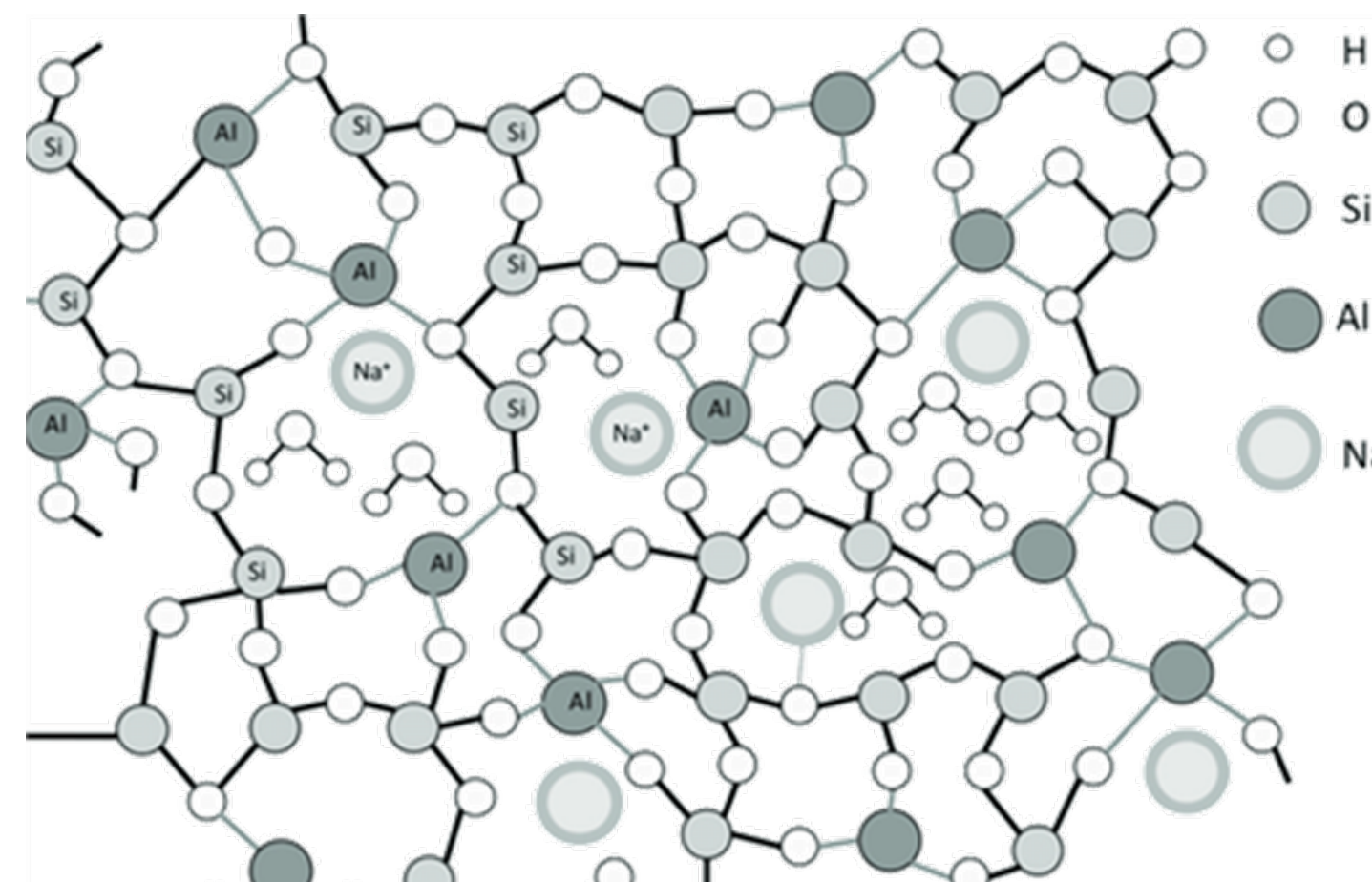


# PROCESSI DI GEOPOLIMERIZZAZIONE

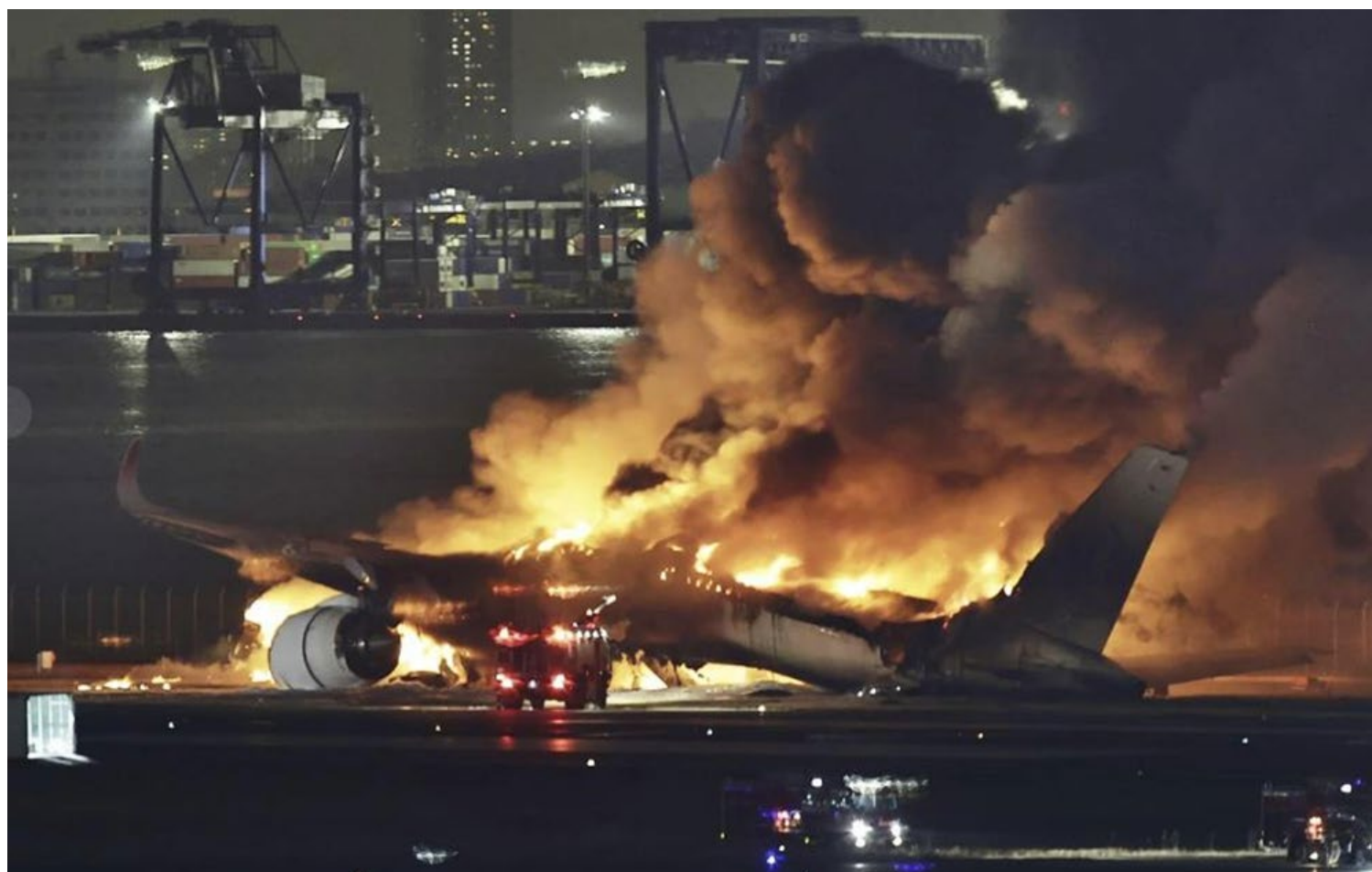
I **POLIMERI INORGANICI** sono costituiti da **reticoli tetraedrici** di **silicati e alluminati** disposti in modo casuale, con l'inclusione di cationi che bilanciano la carica come **Na<sup>+</sup> o K<sup>+</sup>**, che conferiscono loro le caratteristiche di amorfismo ai raggi X tipiche di un vetro.

Essendo polimeri inorganici privi di acqua nella struttura,

- TOLLERANO ALTE TEMPERATURE
- SONO INCOMBUSTIBILI
- NON EMETTONO GAS O FUMI
- NON ESPLODONO



# GEPOLIMERI COMPOSITI PER APPLICAZIONI TERMOSTRUTTURALI



- VULNERABILITÀ AL **FUOCO** DELLA MAGGIOR PARTE DEI MATERIALI COMPOSITI RINFORZATI CON FIBRE POLIMERICHE
- PROBLEMI DI **SICUREZZA** (ESALAZIONE DI FUMI TOSSICI DURANTE GLI INCENDI)
- BILANCIAMENTO TRA RESISTENZA AL FUOCO E **PRESTAZIONI STRUTTURALI** (AD ESEMPIO, SOLUZIONI RITARDANTI DI FIAMMA INORGANICHE)

ESISTE UNA SOLUZIONE CHE GARANTISCA PRESTAZIONI MECCANICHE E RESISTENZA AL FUOCO?

..POSSIBILMENTE A BASSO COSTO?

..E SICURA?

..E SOSTENIBILE?



# GEPOLIMERI COMPOSITI PER APPLICAZIONI TERMOSTRUTTURALI



++ FACILITA' DI PRODUZIONE

PMC

PROCESSO SEMPLICE E A BASSO COSTO,  
COMPATIBILE CON L'INDUSTRIA

BASSA RESISTENZA AD ALTE TEMPERATURE

COMPOSITI  
GEPOLIMERICI

++ RESISTENZA TERMICA

CMC

ELEVATA REFRATTARIETÀ ED ECCELLENTE STABILITÀ  
TERMICA

ELEVATI COSTI DI PRODUZIONE CONSUMO DI ENERGIA E  
TEMPO



COMPOSITI FIBRORINFORZATI GEPOLIMERICI

consentono la creazione di strutture geometriche complesse con proprietà quasi completamente personalizzabili

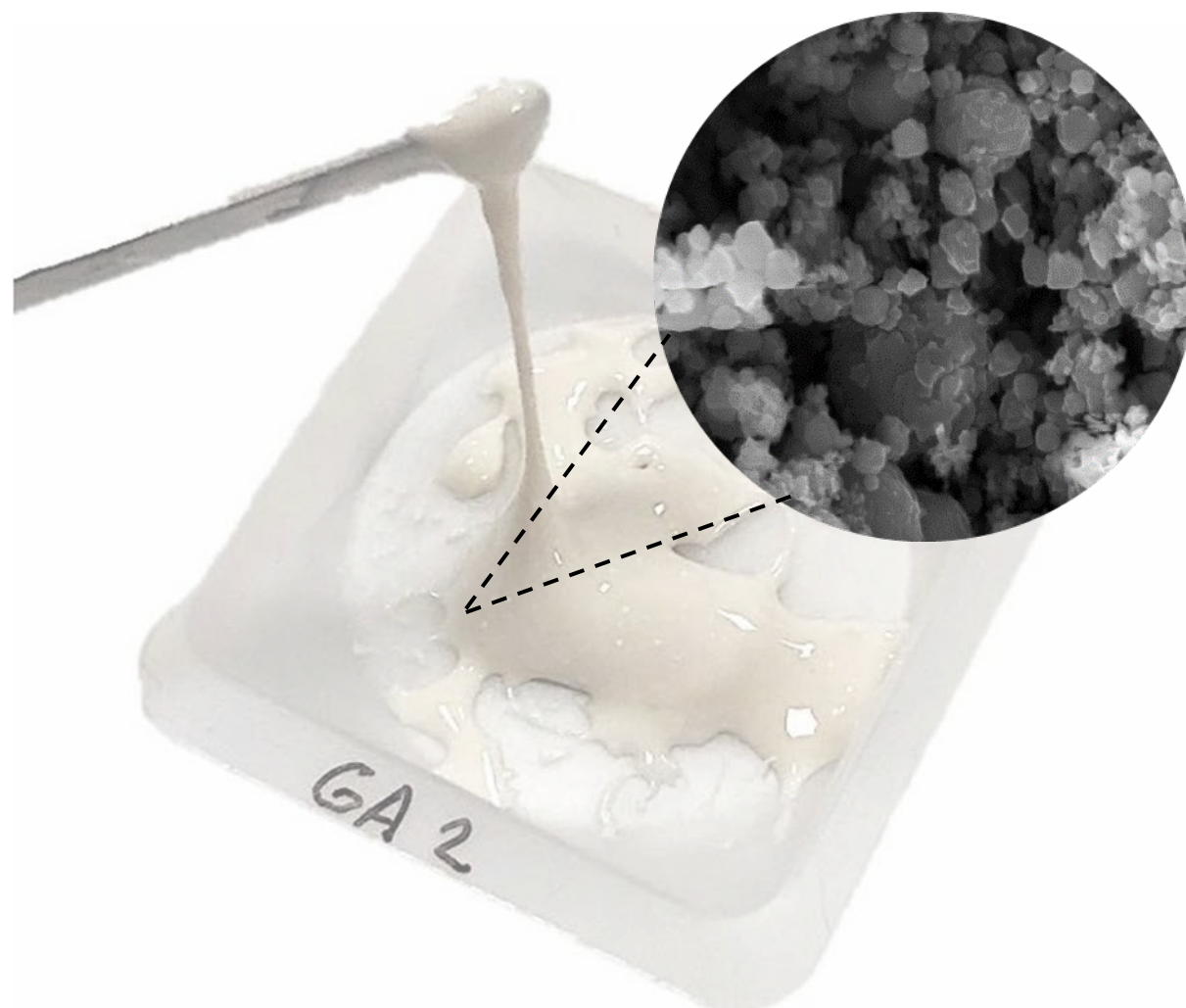
CNR-ISSMC sviluppa:

Barriere termiche e taglia-fuoco;  
Compositi isolanti termici e acustici;  
Intercapedini autoportanti;  
Rivestimenti compositi per alta temperatura;  
Compositi per lo smorzamento di vibrazioni...



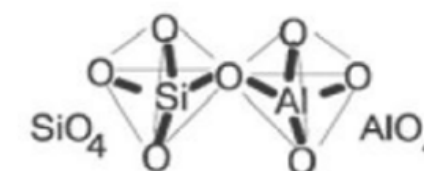
MONOPOLIO: ~ 500 €/ Kg  
(TRASPORTI/AEROSPAZIO)

# GEPOLIMERI COMPOSITI PER APPLICAZIONI TERMOSTRUTTURALI



Le proprietà dei polimeri inorganici, tra cui **reologia**, **lavorabilità** e **tempo di presa**, sono determinate principalmente dal loro **rapporto Si:Al**

Poly(sialate)  
(-Si-O-Al-O-)



Poly(sialate-siloxo)  
(-Si-O-Al-O-Si-O-)



Poly(sialate-disiloxo)  
(-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-)

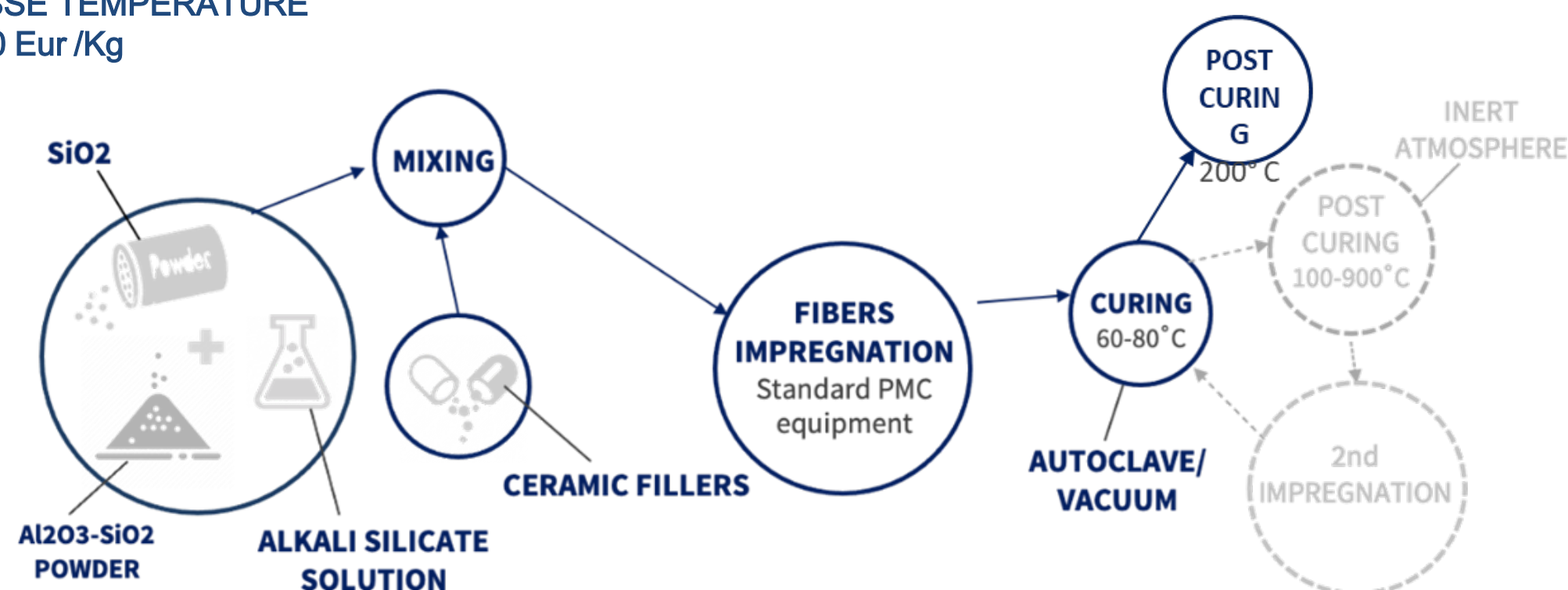


POLI(SIALATE-MULTISILOXO) Si: Al >> 3

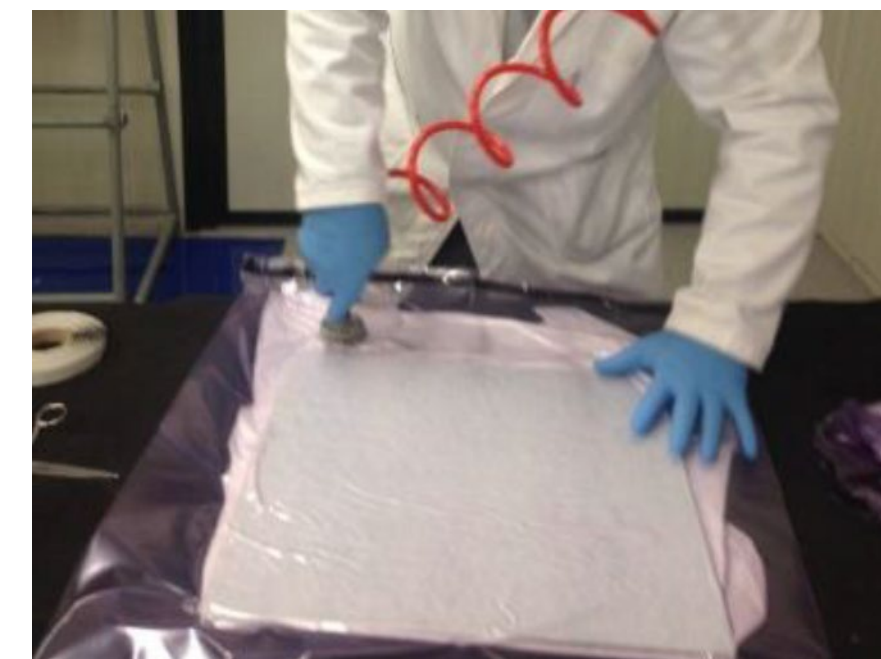
MATRICE FLAME-PROOF PER COMPONENTI COMPOSITI  
PER IL SETTORE AEROSPAZIALE/AUTOMOBILISTICO

# GEPOLIMERI COMPOSITI PER APPLICAZIONI TERMOSTRUTTURALI

- PROCESSO ONE -STEP
- MATERIALI WATER -BASED
- BASSE TEMPERATURE
- 2-10 Eur /Kg



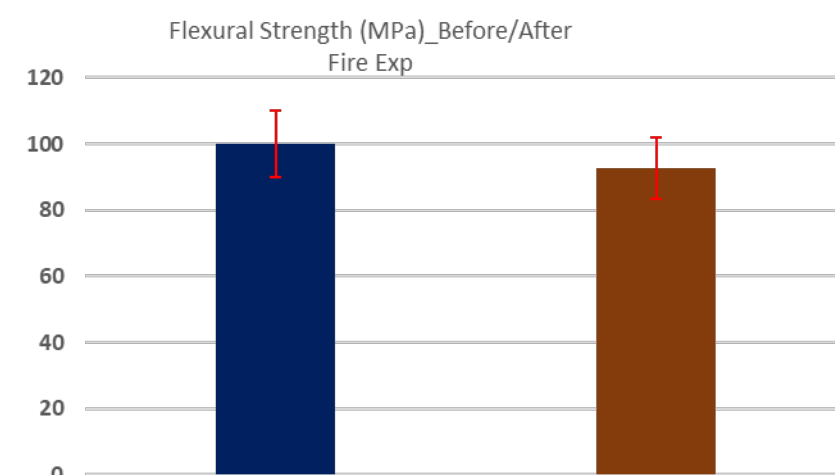
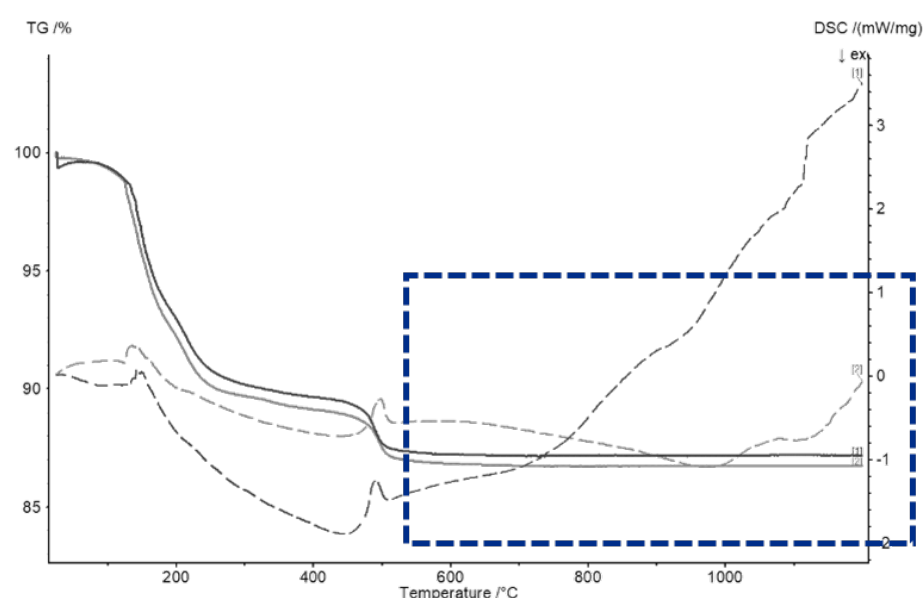
Uso delle **stesse tecnologie di processo** dei compositi a matrice polimerica (FRPs).



WO2018179019 "Flame -resistant structural composite material " del 04/10/2018. PCT/IT2018/050054 "Materiale composito strutturale resistente alla fiamma diretta" del 28/03/2018.  
Inventori: C. Bordignon, E. Landi, V. Medri, A. Natali Murri. Richiedente: C. Bordignon.



# GEOPOLIMERI COMPOSITI PER APPLICAZIONI TERMOSTRUTTURALI



- TRL 6-8
- TEMPERATURA DI SERVIZIO: 600 - 700 °C
- SCHERMI TERMICI RESISTENTI ALLA FIAMMA A 1200 °C
- FLUSSO TERMICO FINO A 120 kW/m<sup>2</sup> CON PESO RIDOTTO DI 500 g/m<sup>2</sup>

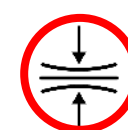
PROPRIETA' MECCANICHE	VALORE MEDIO
Resistenza a trazione (MPa) ASTM D3039	195
Modulo di Young (GPa)	38
Resistenza a taglio nel piano (MPa) ASTM D3518	18
Resistenza a compressione (MPa) ASTM D3410	34
Resistenza a flessione (MPa) ASTM C1341	70

# GEOPOLIMERI COMPOSITI PER APPLICAZIONI TERMOSTRUTTURALI

COMPOSITI TERMOSTRUTTURALI a BASE GEOPOLIMERICA: PRO & CONs



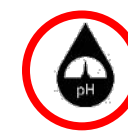
Elevata resistenza a FIAMMA DIRETTA e ALTE TEMPERATURE



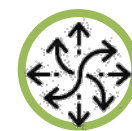
NO PREPREG



USO DI ATTREZZATURE DI PROCESSO STANDARD



GESTIONE degli attivatori alcalini



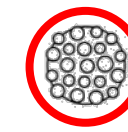
Possibilità di FUNZIONALIZZAZIONE/IBRIDAZIONE



ASSENZA di NORMATIVE specifiche



ELEVATO RAPPORTO PRESTAZIONI/COSTI



POROSITA' intrinseca e impatto sulle prestazioni



SOLVENT-FREE



Scarsa COMPATIBILITÀ con sizing /metalli



# GEOPOLIMERI COMPOSITI PER APPLICAZIONI TERMOSTRUTTURALI



# VALORIZZAZIONI DI SCARTI INDUSTRIALI MEDIANTE PROCESSI DI GEOPOLIMERIZZAZIONE

*A. Natali Murri, E. Papa , E. Landi, V. Medri*

*CNR-ISSMC*





# VALORIZZAZIONE DI SCARTI INDUSTRIALI MEDIANTE PROCESSI DI GEOPOLIMERIZZAZIONE

**RICICLO TERZIARIO:** scomposizione degli scarti nelle sue precedenti componenti grezze, successivamente trasformate in un prodotto con proprietà comparabili ai materiali originali.

**RICICLO SECONDARIO (downcycling):** conversione degli scarti in qualità inferiore rispetto alla qualità originale;

**RICICLO PRIMARIO (upcycling):** trasformazione degli scarti in prodotti con proprietà simili o di qualità superiore;

LA GEOPOLIMERIZZAZIONE PRODUCE MATERIALI CERAMICI CONSOLIDATI PER VIA CHIMICA, con proprietà intermedie tra i ceramici tradizionali e i cementi idraulici



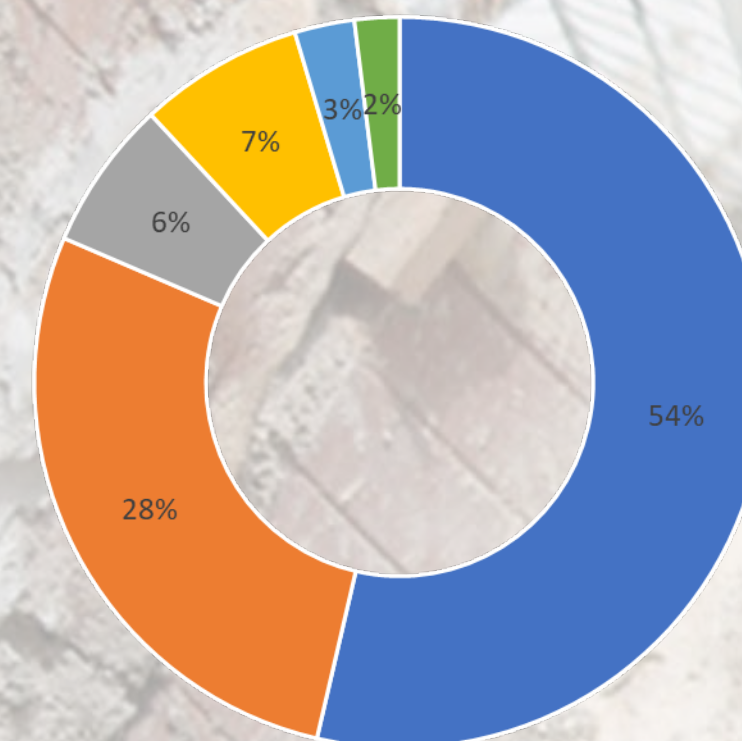


# VALORIZZAZIONE DI SCARTI INDUSTRIALI MEDIANTE PROCESSI DI GEOPOLIMERIZZAZIONE

## SCARTI INDUSTRIALI E RIFIUTI SPECIALI IN ITALIA (2022)

Totale: 161,4 milioni di tonnellate  
 Non pericolosi: 151,4 milioni di tonnellate (93,8%)  
 Pericolosi: 9,5 milioni di tonnellate (6,2%)  
 Settore principale: **Costruzioni e demolizioni (C&D)** : 50% del totale

Totale: 161,4 milioni di tonnellate  
 Non pericolosi: 151,4 milioni di tonnellate (93,8%)  
 Pericolosi: 9,5 milioni di tonnellate (6,2%)  
 Settore principale: **Costruzioni e demolizioni (C&D)** : 50% del totale

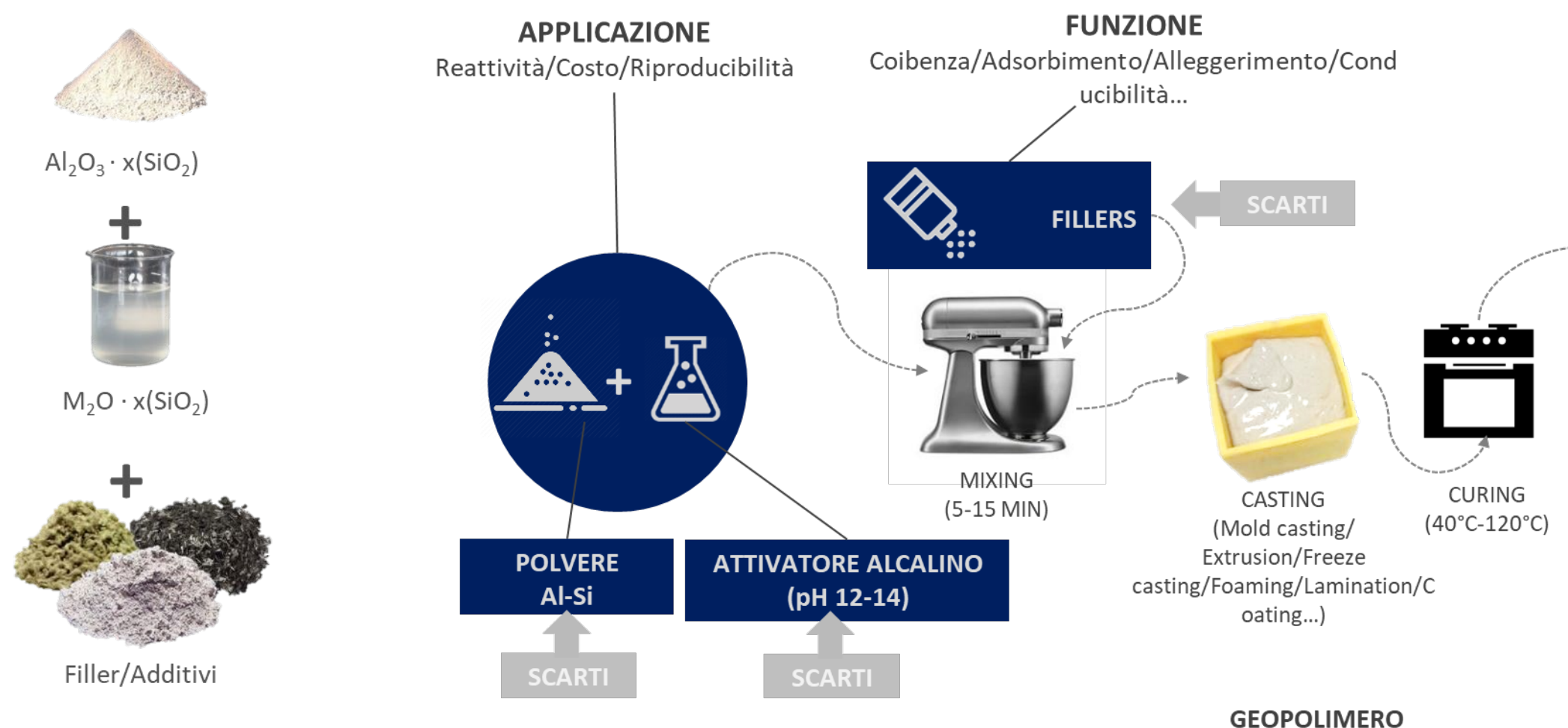


■ C&D  
 ■ Pericolosi (solventi, oli...)  
 ■ Agrifood  
 ■ Trattamento acque reflue  
 ■ Processi termici  
 ■ RSU



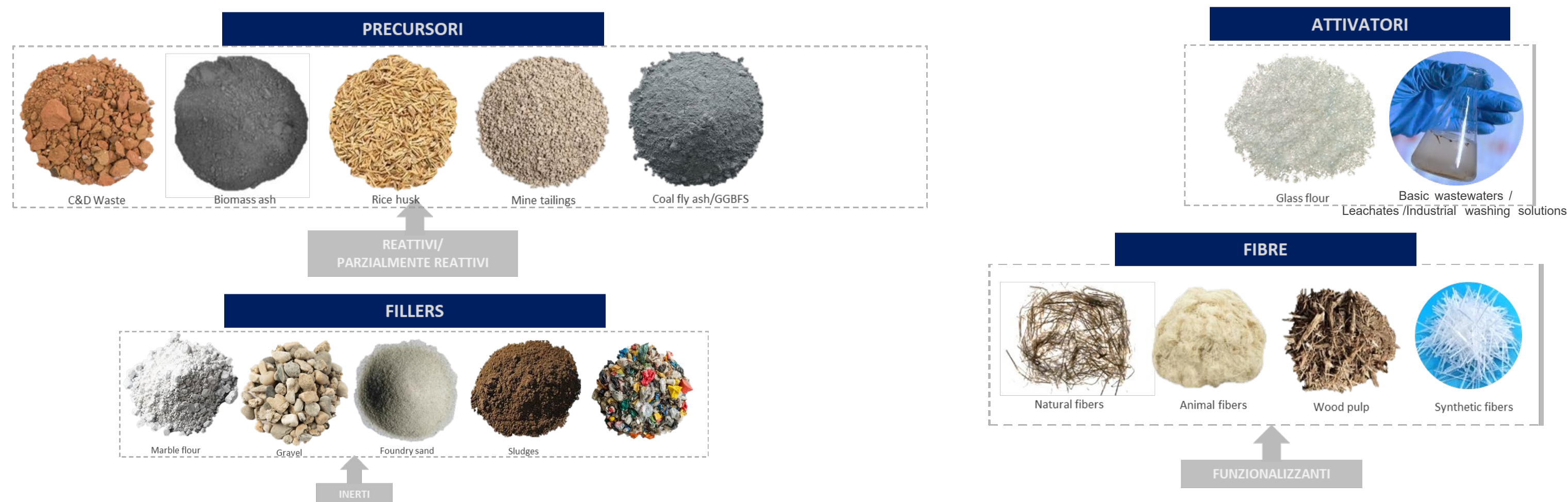
# VALORIZZAZIONE DI SCARTI INDUSTRIALI MEDIANTE PROCESSI DI GEOPOLIMERIZZAZIONE

## SINTESI di GEOPOLIMERI:



# VALORIZZAZIONE DI SCARTI INDUSTRIALI MEDIANTE PROCESSI DI GEOPOLIMERIZZAZIONE

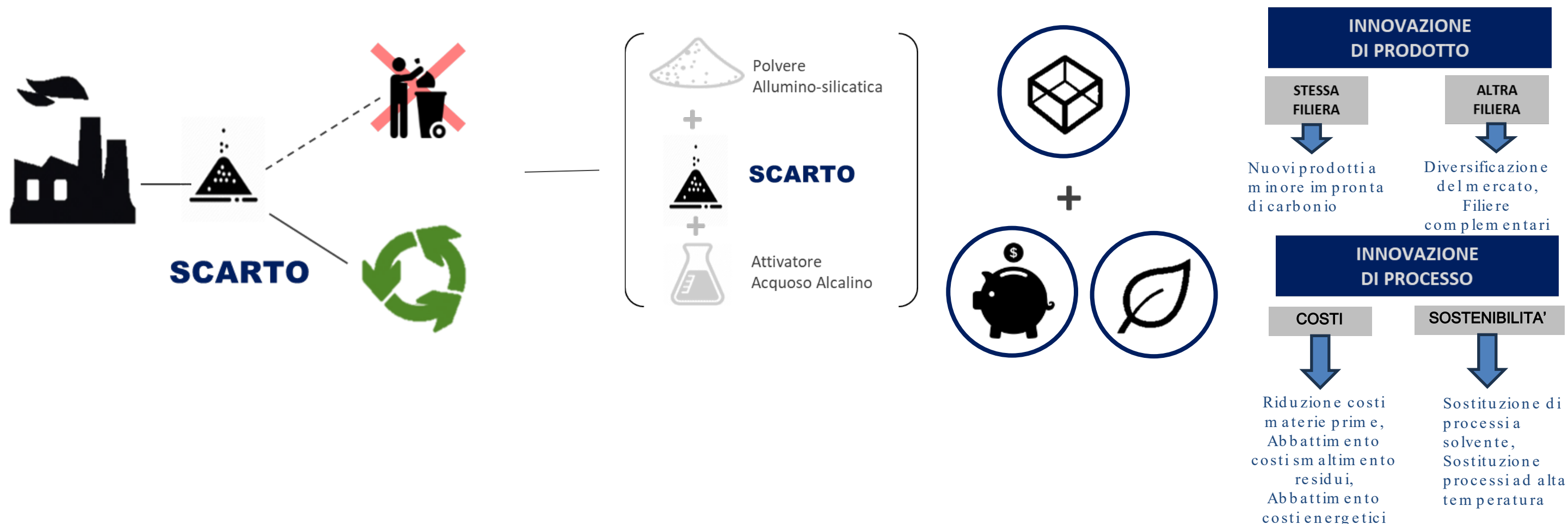
I GEOPOLIMERI possono essere prodotti anche a partire da **PRECURSORI ALLUMINO -SILICATICI DI SCARTO** ,  
o variamente funzionalizzati mediante l'inclusione di **FILLERS INERTI DI SCARTO** .





# VALORIZZAZIONE DI SCARTI INDUSTRIALI MEDIANTE PROCESSI DI GEOPOLIMERIZZAZIONE

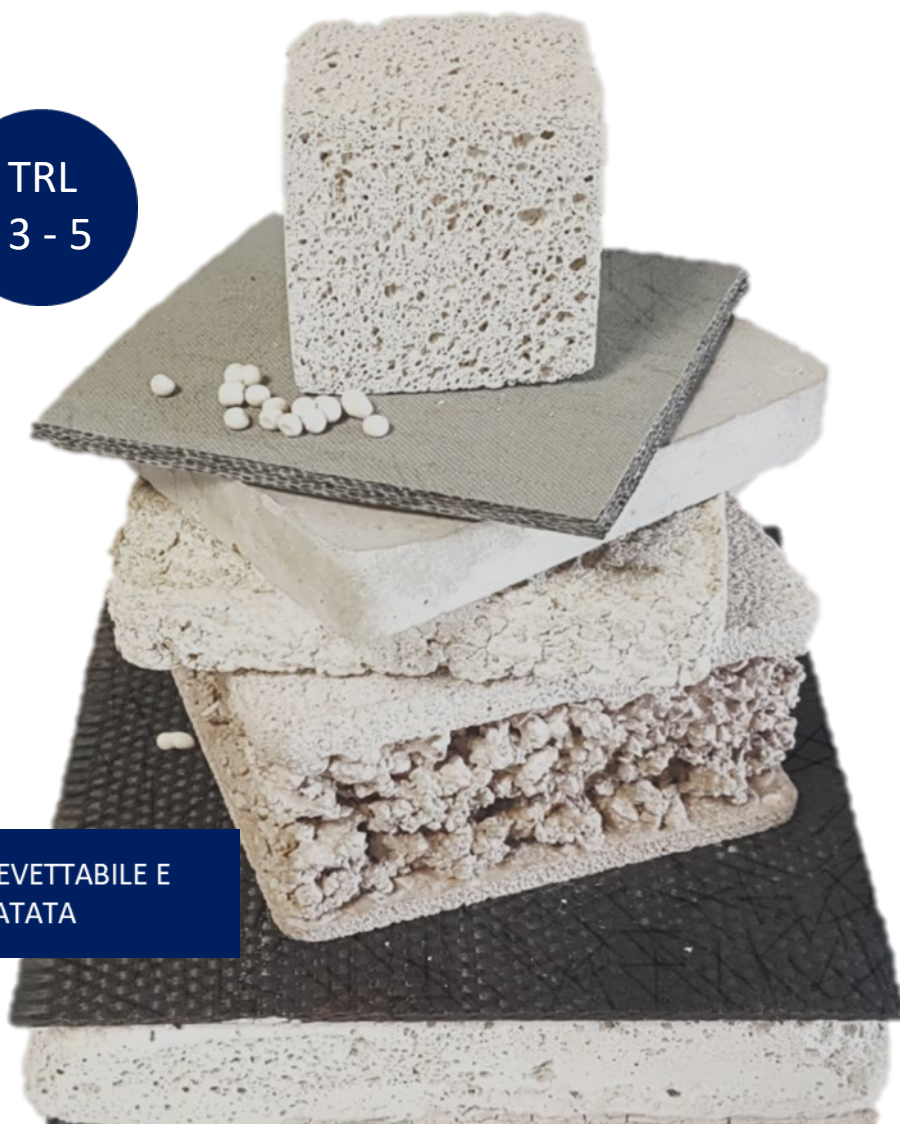
La tecnologia dei GEOPOLIMERI consente la produzione di un'ampia gamma di MATERIALI E COMPOSITI  
per applicazioni a bassa e alta tecnologia , da utilizzare in DIVERSI SETTORI INDUSTRIALI .



# VALORIZZAZIONE DI SCARTI INDUSTRIALI MEDIANTE PROCESSI DI GEOPOLIMERIZZAZIONE

TRL  
3 - 5

TECNOLOGIA BREVETTABILE E  
BREVETTATA



**TRL 1-3**

**VALUTAZIONE DI  
FATTIBILITA'**

Analisi delle materie prime  
seconde/scarti/sottoprodotti e  
valutazione di reattività in  
processi geopolimerici

**TRL 3-5**

**SPERIMENTAZIONE LAB-  
SCALE**

Valutazione del sistema di  
attivazione chimica ottimale.  
Produzione a piccola scala e  
valutazione delle proprietà dei  
materiali ottenuti

**TRL 5-6**

**VALIDAZIONE  
TECNOLOGIA**

Validazione del processo lab-  
scale e ripetibilità dei risultati.  
Valutazione delle proprietà in  
ambiente significativo e a lungo  
termine.

**TRL 8-9**

**PRODUZIONE PILOTA e  
CERTIFICAZIONE**

Validazione del processo  
industrializzato, produzione su  
scala significativa e  
ottimizzazione

**TRL 7**

**SCALE-UP di PROCESSO**

Integrazione del processo di  
geopolimerizzazione nella linea  
di produzione esistente.

# VALORIZZAZIONE DI SCARTI INDUSTRIALI MEDIANTE PROCESSI DI GEOPOLIMERIZZAZIONE



BASSE TEMPERATURE  
di consolidamento



Processo NEAR -NET-SHAPING



ELEVATA VERSATILITA'  
a seconda della composizione



SOSTENIBILITA'  
Processo a base acquosa



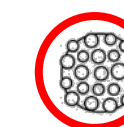
VARIABILITA' delle materie prime



GESTIONE degli attivatori alcalini



ASSENZA di NORMATIVE specifiche



POROSITA' intrinseca e impatto sulle prestazioni



# PROCESSI DI GEOPOLIMERIZZAZIONE



# ADSORBENTI A BASE GEOPOLIMERICA PER LA SEPARAZIONE E RIMOZIONE DI INQUINANTI IN FASE GASSOSA

*A. Natali Murri, E. Papa , E. Landi, V. Medri*

*CNR-ISSMC*





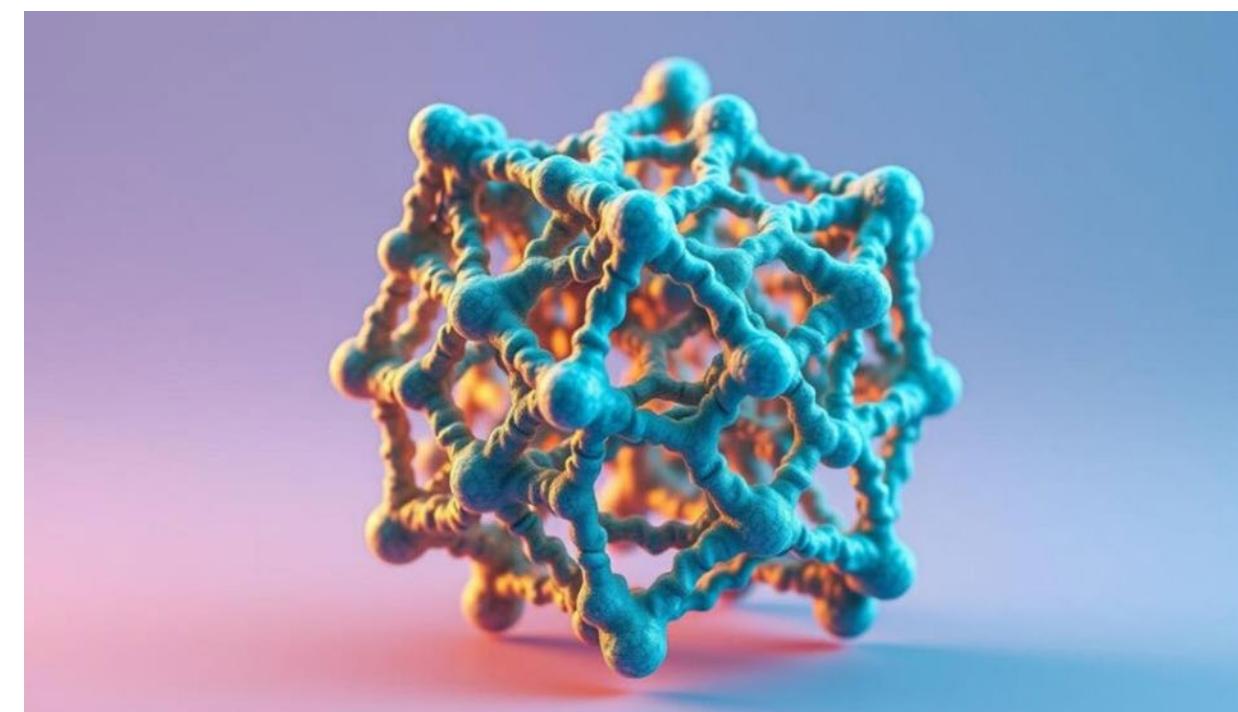
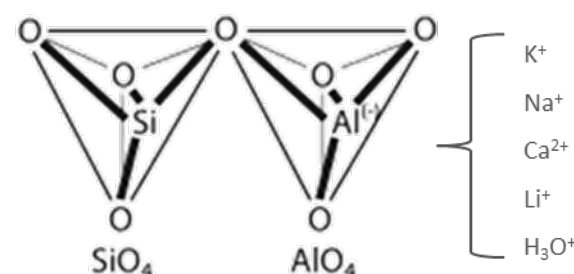
# VALORIZZAZIONE DI SCARTI INDUSTRIALI MEDIANTE PROCESSI DI GEOPOLIMERIZZAZIONE

La microstruttura di una matrice geopolimerica è  
**intrinsecamente mesoporosa** poiché è costituita  
da nanoparticelle separate da pori.

I geopolimeri possono essere considerati la controparte amorfa o il precursore  
delle zeoliti cristalline.

[Davidovits, J. Thermal Analysis 1991]

IONIC EXCHANGE  
CAPACITY





# ADSORBENTI A BASE GEOPOLIMERICA PER LA SEPARAZIONE E RIMOZIONE DI INQUINANTI IN FASE GASSOSA

L'adsorbimento è un processo di separazione in cui determinati componenti di una fase gassosa o liquida vengono trasferiti selettivamente sulla superficie di un adsorbente solido.

## ADSORBENTI:

Il solido deve avere un'area superficiale o un volume di micropori ragionevolmente elevato.

Il solido deve avere una rete di pori relativamente ampia per il trasporto delle molecole verso l'interno.

Trattamento delle acque reflue e rimozione dei coloranti cationici: scambio ionico



Adsorbimento di CO<sub>2</sub> e separazione dei gas: adsorbimento fisico

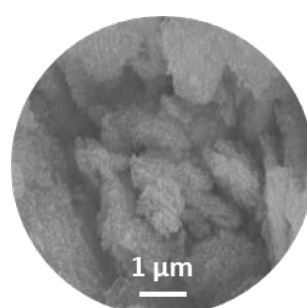
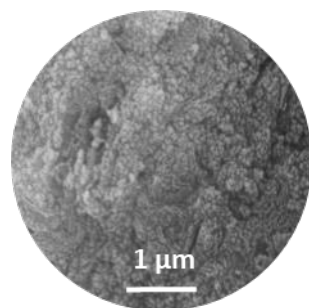
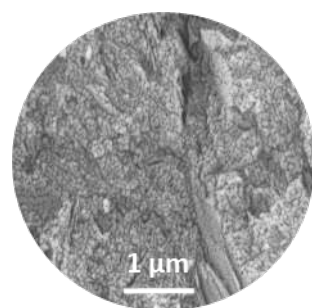


MEMBRANE  
ASSORBENTI SOLIDE  
POROSE E  
COMPOSITE/IBRIDE  
PER LA SEPARAZIONE  
DEI GAS

# ADSORBENTI A BASE GEOPOLIMERICA PER LA SEPARAZIONE E RIMOZIONE DI INQUINANTI IN FASE GASSOSA

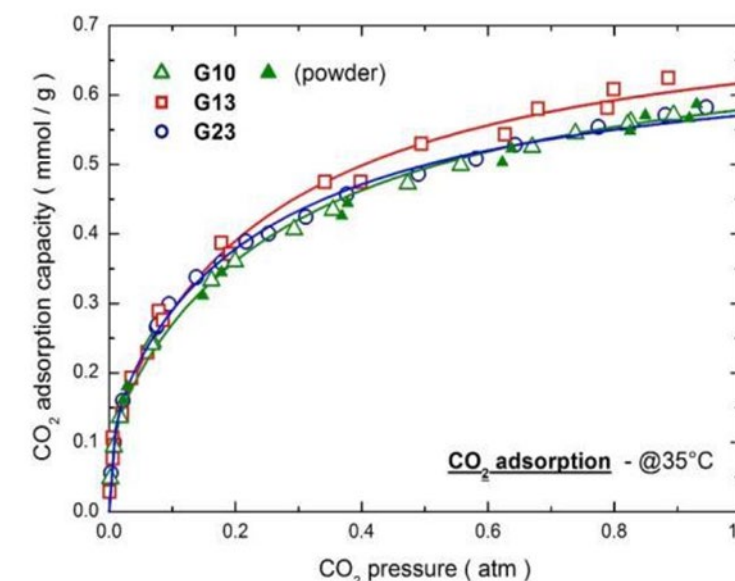
Metacaolino + K-silicato

POLI(SIALATE-SILOXO): Si: Al= 2



FORMULAZIONE	G10 H <sub>2</sub> O:K <sub>2</sub> O=10	G13 H <sub>2</sub> O:K <sub>2</sub> O=13.5	G23 H <sub>2</sub> O:K <sub>2</sub> O=23
POROSITY (%)	34	42	57
AVERAGE PORE DIAMETER* (μm)	0.02	0.04	0.07
S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	32	50	22

[M. Minelli, V. Medri et al., CES 148 (2016) 267-274]  
[E. Landi et al., Appl. Clay Sci. 73 (2013) 56-64]



I geopolimeri a base di K-PSS hanno mostrato una capacità di adsorbimento di CO<sub>2</sub> di ~0,6 mmol/g a 1 bar, come altri adsorbenti solidi, sebbene inferiore alla maggior parte delle zeoliti o dei MOF più performanti,

MA

La selettività in capacità è molto più elevata di quella della maggior parte dei materiali adsorbenti impiegati per i processi di cattura della CO<sub>2</sub> (zeoliti, carboni attivi o MOF).



# ADSORBENTI A BASE GEOPOLIMERICA PER LA SEPARAZIONE E RIMOZIONE DI INQUINANTI IN FASE GASSOSA

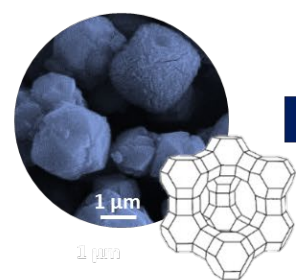
## GEOPOLIMERI COMPOSITI

Metacolino + K/Na-Silicato Si:Al= 1.2, 2.0

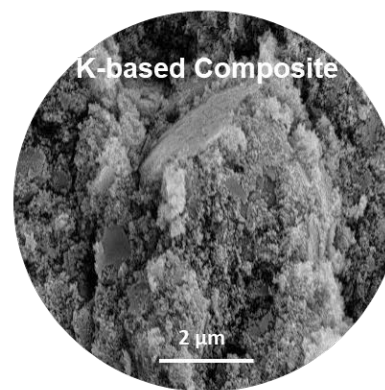
K-based geopolymer matrix  
Si/Al=2



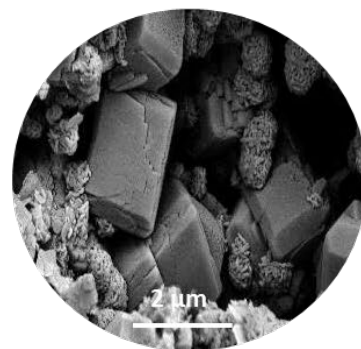
Zeolite Na13X filler  
(22-36 wt.%)



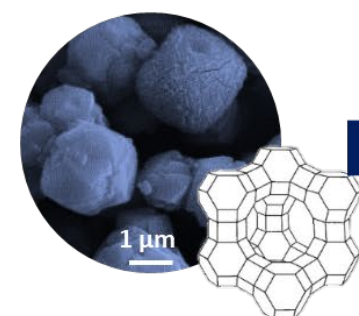
K-based Composite



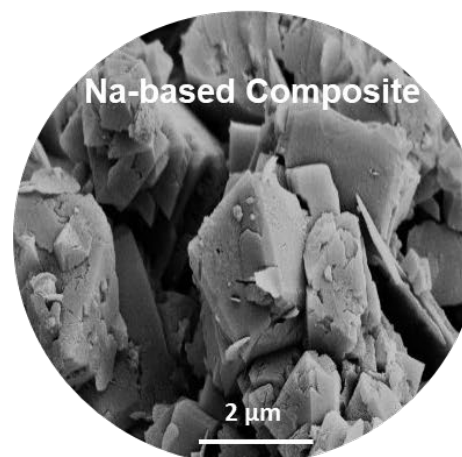
Na-based geopolymer matrix  
Si/Al=1.2



Zeolite Na13X  
filler (27 wt.%)



Na-based Composite



Si:Al=2

Bassa capacità di CO<sub>2</sub>  
Selettività alla CO<sub>2</sub> alta

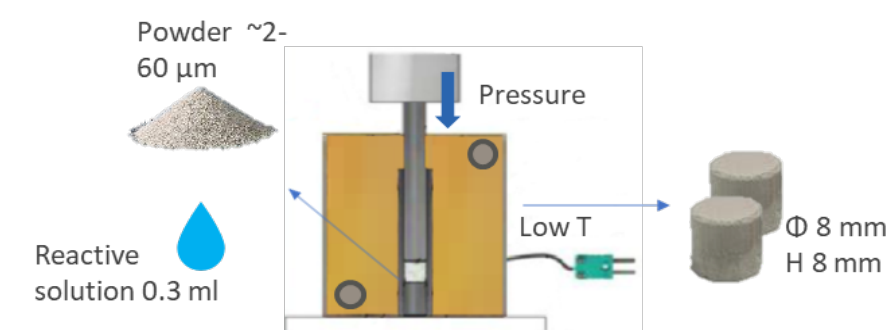
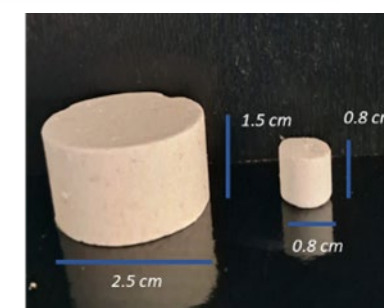
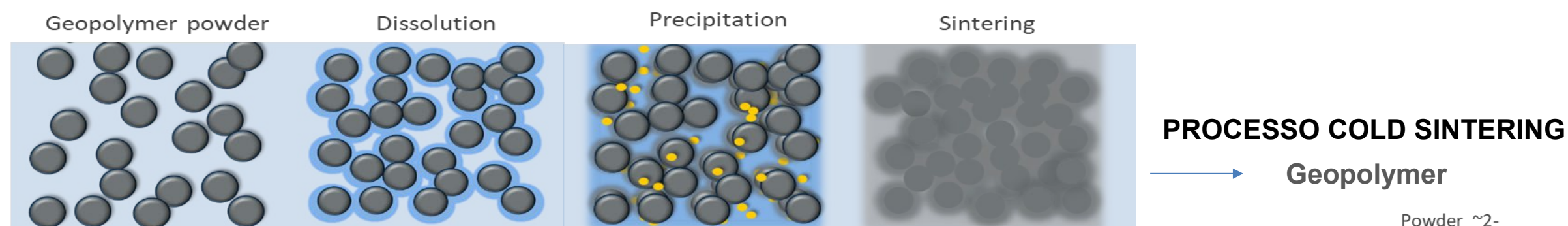
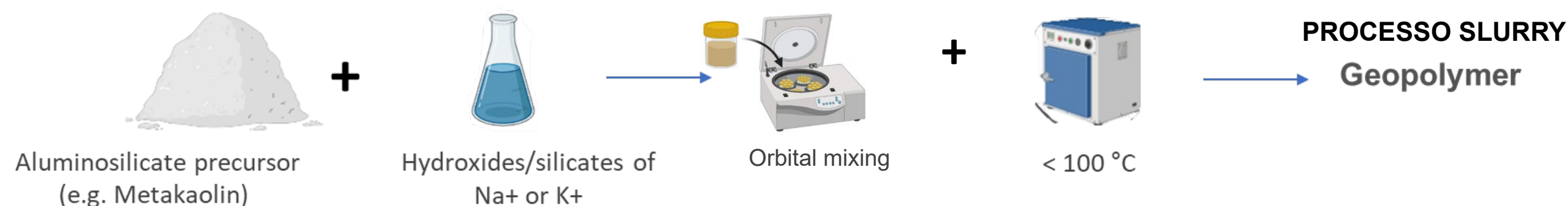
Na13X +  
Zeolite

5% wt.  
10% wt.  
20% wt.  
30% wt.

G2 Powd.  
Geopolymer

[E. Papa et al., J. Clean. Prod. 171 (2018) 76-84]

# ADSORBENTI A BASE GEOPOLIMERICA PER LA SEPARAZIONE E RIMOZIONE DI INQUINANTI IN FASE GASSOSA



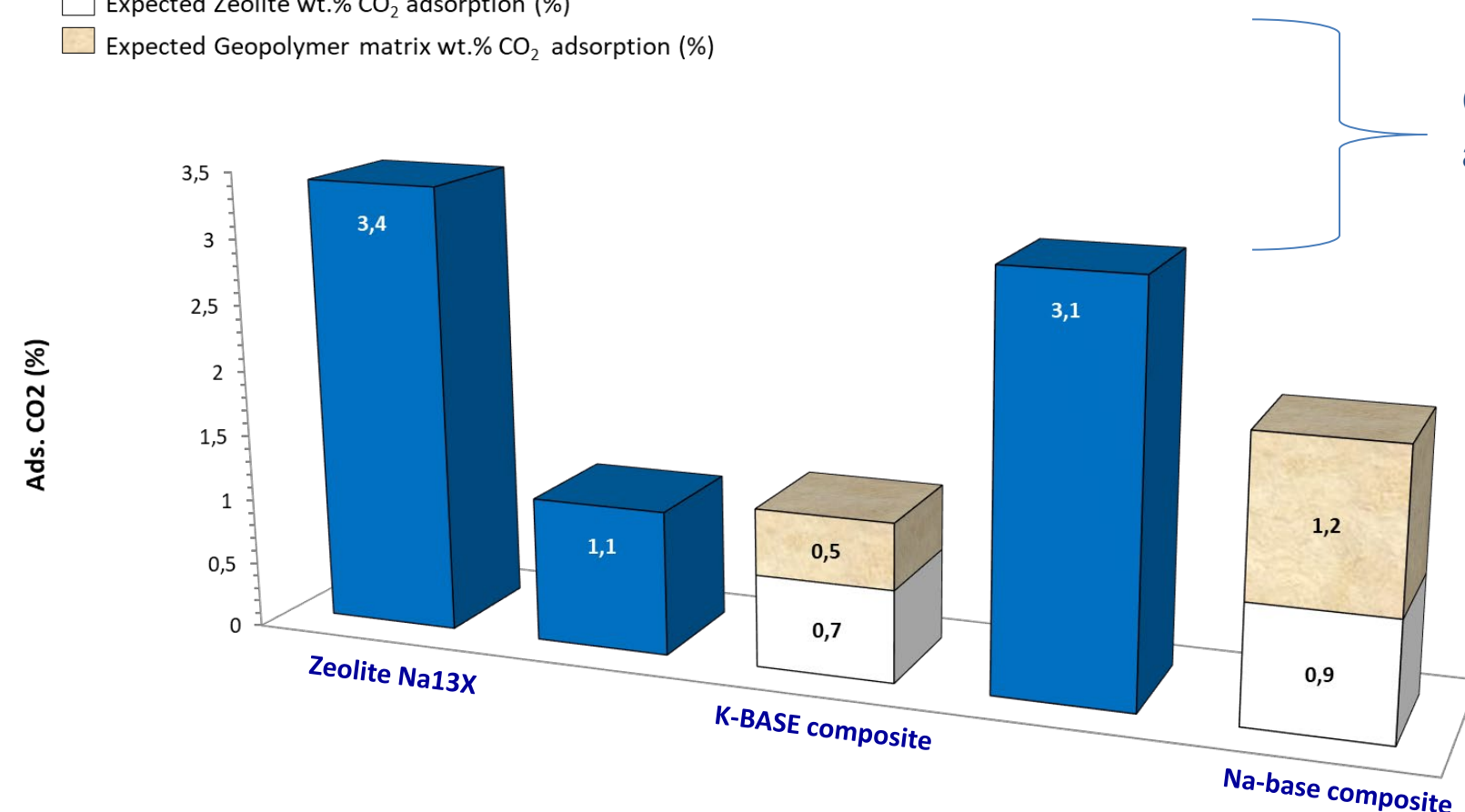
[E. Papa et al., J. Clean. Prod. 171 (2018) 76-84]



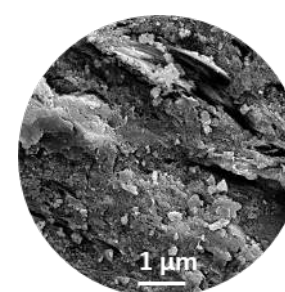
# ADSORBENTI A BASE GEOPOLIMERICA PER LA SEPARAZIONE E RIMOZIONE DI INQUINANTI IN FASE GASSOSA

## GEOPOLIMERI COMPOSITI - PERFORMANCE

- Thermogravimetric CO<sub>2</sub> Adsorption (%)
- Expected Zeolite wt.% CO<sub>2</sub> adsorption (%)
- Expected Geopolymer matrix wt.% CO<sub>2</sub> adsorption (%)

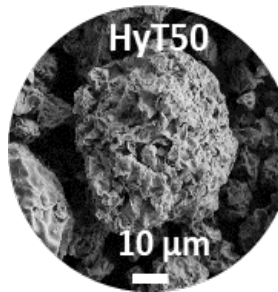


Geopolymer Matrix (K-PSS)



0,9

Hydrotalcite filler 28-37 wt. %



Mg:Al=1.4

Composito a base di Na: effetto sinergico tra la matrice geopolimerica (formazione di zeolite A) e la zeolite Na13X (riempitivo)

Capacità di adsorbimento di CO<sub>2</sub> migliorata: superiore del 50% rispetto al valore atteso

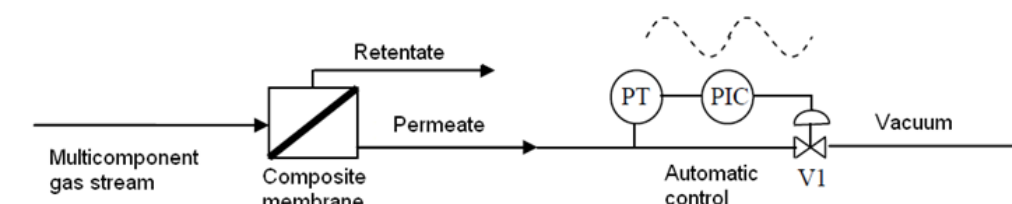
Per ampliare l'utilizzo di questi materiali ad una più ampia gamma di applicazioni nel campo dell'adsorbimento di CO<sub>2</sub>, anche a temperature più elevate (200 °C) →

# ADSORBENTI A BASE GEOPOLIMERICA PER LA SEPARAZIONE E RIMOZIONE DI INQUINANTI IN FASE GASSOSA

Values of CO<sub>2</sub> adsorption capacity at 0.1 bar and 1 bar, and the CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity, for reference 10/90 and 50/50 mixtures at 1 bar, respectively.

Values of CO <sub>2</sub> adsorption capacity at 0.1 bar and 1 bar, and the CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> and CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> selectivity, for reference 10/90 and 50/50 mixtures at 1 bar, respectively.					
adsorbent	CO <sub>2</sub> capacity		selectivity at 1 bar		ref.
	0.1 bar	1 bar	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	
K-G <sub>2</sub> (G13)	0.27	0.58	130	20	Minelli et al. 2018
Na-G <sub>1,2</sub>	0.60	1.7	44	16	Minelli et al. 2018
K-G <sub>2</sub> -Z1	0.59	1.1	120	22	Minelli et al. 2018
K-G <sub>2</sub> -Z2	0.75	1.6	120	21	Minelli et al. 2018
Na-G <sub>1,2</sub> -Z	1.1	2.5	61	21	Minelli et al. 2018
Na13X	1.4	3.5	99	19	Minelli et al. 2018
NaA	2.1	4.2	59	9.7	Harper et al. 1969
MOF-177	0.16	1.5	11	2.0	Saha et al. 2010
Mg <sub>2</sub> -(dobdc)	5.0	7.7	72	16	Herm et al. 2012 Mason et al. 2011
CPO-27-Ni	2.7	5.8	38	9	Yu et al. 2013
ZIF-8	0.087	0.84	8.8	3.0	Hayman et al. 2013
activated carbon	0.18	1.1	8.2	1.4	Esteves et al. 2008
silicalite	0.25	1.2	17	3.2	Dunneet al. 1996
PIM-1	0.14	1.1	15	2.2	Li et al. 2014

## GEOPOLIMERI COMPOSITI VS ADSORBENTI TRADIZIONALI



TECNOLOGIA BREVETTABILE E BREVETTATA

Brevetto 102015000037715 "Processo ed impianto a potenziale alternato per separazione di gas con membrane capacitive" 23/07/2015





**VALENTINA MEDRI, PhD**  
Ricercatore



**ELENA LANDI, PhD**  
Dirigente di Ricerca



**FRANCESCO MICCIO, PhD**  
Dirigente di Ricerca



**ELETTRA PÀPA, PhD**  
Ricercatore



**ANNALISA NATALI MURRI, PhD**  
Ricercatore



**INFO: Dott.ssa Annalisa Natali Murri**  
[annalisa.natalimurri@issmc.cnr.it](mailto:annalisa.natalimurri@issmc.cnr.it)

<https://www.issmc.cnr.it/>  
<https://promott.cnr.it> (schede 45, 46, 73)