

Fig. 1 - Tecniche per realizzare o modificare la porosità

La reazione tra una polvere di natura alluminosilicatica (metacaolino, scorie d'altoforno, ceneri volanti, pozzolane ecc.) con una soluzione acquosa alcalina produce un materiale alluminosilicatico alcalino amorfo o semicristallino chiamato "geopolimero" [1]. Il prefisso "geo" indica che questi materiali, frutto di una "geosintesi", mimano i materiali di natura geologica, per esempio le argille [2]. "Polimero" si riferisce al fatto che i geopolimeri sono polisialati, abbreviazione di poli(silico-osso-alluminato) o $(-Si-O-Al-O-)_n$. La struttura dei sialati è costituita da tetraedri alternati SiO_4 e AlO_4 , uniti per condivisione degli ossigeni interstiziali. All'interno della struttura sono presenti ioni positivi (Na^+ , K^+ ecc.) che bilanciano la carica negativa degli ioni Al^{3+} in coordinazione tetraedrica con gli ossigeni [2]. In analogia con le zeoliti, la matrice geopolimerica formata da anelli Si-O-Al-O ha proprietà di scambio ionico [3]. Pertanto, i geopolimeri possono essere considerati la controparte amorfa o i precursori di zeoliti cristalline.

I geopolimeri sono inoltre ceramiche consolidate per via alcalina (*alkali bonded ceramics*, ABCs [4]) e nella loro acezione applicativa sono materiali compositi e nanostrutturati: la matrice geopolimerica intrinsecamente mesoporosa è costituita da nano-precipitati tra i 5 e gli 80 nm [5] e funge da legante per le cariche che funzionalizzano il materiale. In base alla loro composizione, i geopolimeri possono resistere fino a 1200 °C, poiché al massimo sinterizzano, fondono o espandono, ma non esplodono poiché non contengono acqua strutturale, diversamente dai cementi idraulici. Costituiscono quindi una famiglia di materiali con proprietà variabili, in base alla formulazione, tra quelle caratteristiche di ceramiche, cementi, zeoliti o refrattari. Un aspetto molto interessante è il processo a bassa temperatura ($T \leq 80$ °C) in mezzo acquoso che, oltre ad essere molto versatile e poco energivoro, permette di realizzare materiali porosi in un intervallo dimensionale tra nanometri e millimetri. Sfruttando tecniche di *foaming* diretto e indiretto [6] nonché l'aggiunta di cariche (Fig. 1), si può costruire una porosità gerarchica nella quale i mesopori sono collegati direttamente a macro e ultra-macropori. Questo amplia lo spettro applicativo dei geopolimeri ad utilizzi che comprendono parti strutturali alleggerite, pannelli isolanti, scambiatori di calore, filtri e membrane, sensori di gas o chimici, materiali di supporto per la catalisi o adsorbenti. Per tutte queste applicazioni, è assolutamente necessario con-

LA POROSITÀ NEI GEOPOLIMERI

I geopolimeri sono alluminosilicati alcalini sintetici con una mesoporosità intrinseca. Sfruttando le tecniche di foaming diretto e indiretto e l'aggiunta di cariche, si può costruire una porosità gerarchica nella quale i meso-pori sono collegati direttamente a macro e ultra-macro pori.

La reazione tra una polvere di natura alluminosilicatica (metacaolino, scorie

trollare la porosità, in termini di dimensione, distribuzione, quantità e struttura dei pori (forma, morfologia ed orientamento). Questo articolo tratterà in dettaglio i metodi per realizzare e modificare la porosità nei geopolimeri.

Foaming indiretto

Il *foaming* indiretto si basa su fasi sacrificali che vengono rimosse dopo consolidamento, mediante trattamento in temperatura o lisciviazione [6]. Mentre nella tecnica di "replica" è la struttura che prende la forma della fase sacrificale, nella tecnica "templante" la fase sacrificale (o agente porizzante) crea i pori e dà loro la forma.

Nella sintesi dei geopolimeri (geopolimerizzazione), pur non permanendo nella struttura finale, l'acqua svolge un ruolo fondamentale, fornendo il mezzo per la dissoluzione degli alluminosilicati, il trasferimento dei vari ioni, l'idrolisi dei composti di Al^{3+} e Si^{4+} e la policondensazione di specie idrossi-alluminato e idrossi-silicato. Il processo di geopolimerizzazione può essere diviso in due stadi: 1) dissoluzione-idrolisi alcalina, e 2) idrolisi-policondensazione [7].

Durante la fase di policondensazione, l'acqua, non entrando in struttura, agisce come un agente porizzante creando un impedimento sterico nella matrice geopolimerica che si sta consolidando. La mesoporosità intrinseca della matrice geopolimerica viene pertanto influenzata dalla quantità d'acqua presente nell'impasto ovvero dalla diluizione iniziale della soluzione alcalina

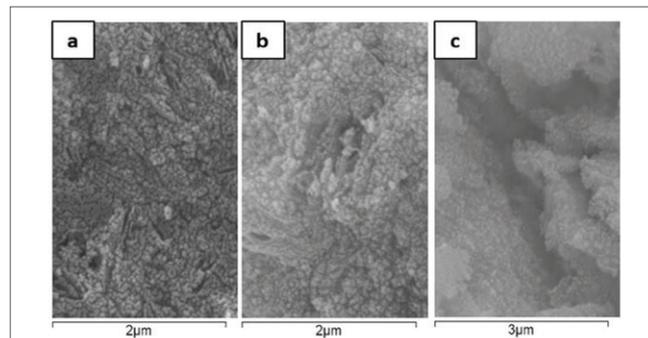


Fig. 2 - Variazione della microstruttura e della mesoporosità intrinseca della matrice K-PSS in base al rapporto molare $H_2O:K_2O$ nella soluzione alcalina attivatrice: 10 (a), 13.5 (b), 23 (c) [8]



	Porosità totale, vol %	Forma dei pori	Dimensioni dei pori, μm	S _{BET} m ² /g
Matrici K-PSS	30-55	meso-macroporosità interconnessa	0,01-0,54	15-100
Ice-templating	50-85	ultra-macropori lamellari	10-10000	4-50
Foaming diretto	70-85	ultra-macropori sferici	50-5000	1-100

Tab. 1 - Intervalli indicativi di porosità percentuale, dimensioni medie dei pori e superfici specifiche di matrici geopolimeriche o di geopolimeri prodotti mediante *ice-templating* e *foaming* diretto

(Fig. 2); maggiore è la diluizione e maggiore sono la quantità e la dimensione media dei pori, mentre minore è la superficie specifica del materiale [8]. L'eliminazione finale dell'acqua dal sistema di reazione avviene per semplice evaporazione.

In Tab. 1 sono riportati gli intervalli indicativi di porosità percentuale, dimensione dei pori e superficie specifica di matrici geopolimeriche e geopolimeri porosi preparati con differenti tecniche da metacaolino e di-silicato di potassio, con rapporto atomico Si:Al = 2:1 (K-PSS [2]).

Il *freeze casting* è un particolare tipo di tecnica templante e si basa sul congelamento di un impasto colato in uno stampo, con successiva sublimazione del mezzo liquido solidificato in un liofilizzatore. Quando il mezzo liquido è acqua, la tecnica prende il nome di *ice-templating* [9]: i cristalli di ghiaccio formati durante il congelamento dell'acqua fungono da templanti dei pori. Se il congelamento è unidirezionale si ottengono architetture porose anisotrope con ultra-macropori lamellari (Tab. 1). L'impasto geopolimerico è un sistema reattivo sol-gel mediato da una soluzione alcalina acquosa. Durante l'*ice-templating*, il mezzo di reazione congela e la geopolimerizzazione si interrompe [10].

Prima del congelamento è necessario innescare la geopolimerizzazione attraverso uno stadio di maturazione senza consolidamento dell'impasto. Viene poi aggiunta all'impasto "maturo" la quantità di acqua necessaria alla crescita delle lamelle di ghiaccio durante il congelamento unidirezionale e dopo sublimazione, il materiale viene lavato per eliminare eventuali tracce di silicato non reagito. Con questo metodo [10] sono stati ottenuti monoliti lamellari (Fig. 3) con diametro da 1 a 5 cm e altezza da 2 a 7 cm, e moduli 15x15 cm con spessore di 3 cm.

A seconda della quantità di acqua aggiunta, la porosità totale e la superficie specifica variano negli intervalli riportati in Tab. 1. Continuano ad essere presenti i mesopori tipici della matrice geopolimerica con un'ampia distribuzione dimensionale tra 4 e 100 nm e massimi tra 5 e 7 nm.

Altri tipi di templanti sacrificali, come olio o fibre polimeriche (ad esempio acido polilattico, PLA), possono essere aggiunti direttamente negli impasti geopolimerici e poi rimossi dopo consolidamento per creare forme particolari dei pori. Nel caso dell'olio (emulsione templante reattiva [11]), la matrice mesoporosa contiene macropori creati dalla goccia d'olio nell'emulsione e, a seguito della reazione di saponificazione in ambiente alcalino, il templante può essere estratto con acqua calda. Invece, utilizzando fibre di PLA si ottengono pori di dimensione, proporzioni e orientamento controllati mediante estrusione dell'impasto [12]. In questo caso l'eliminazione del templante avviene per trattamento termico blando, previo attacco alcalino.

Foaming diretto

Nella tecnica di *foaming* diretto [6], un impasto semiliquido (*slurry*) viene espanso per incorporazione di gas (espansione fisica o chimica indotta da un agente schiumante), versato in stampi ed essiccato, ottenendo porosità fino

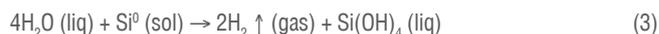
al 90%. La porosità delle schiume cellulari ottenute (Fig. 4) è multidimensionale e interconnessa, con macro e ultra-macropori sferici, con dimensioni dal micron al millimetro. Il costo è basso e la flessibilità è elevata in termini di composizione e modulazione della struttura finale. In Tab. 1 sono riportate le caratteristiche delle schiume ottenute con questo metodo.

Gli aspetti chiave del *foaming* diretto sono i meccanismi di stabilizzazione e di consolidamento: le schiume umide sono sistemi termodinamicamente instabili nei quali i processi come il drenaggio della fase liquida e la coalescenza delle bolle di gas comportano il degrado della schiuma. Le bolle di gas portano ad architetture espanse quando la viscosità dell'impasto liquido aumenta durante l'espansione con il consolidamento finale. Il collasso della struttura avviene quando la pressione del gas supera la resistenza delle pareti dei pori ovvero quando la viscosità è troppo bassa. Quando invece è troppo alta, non si ha espansione.

Gli agenti schiumanti sono tensioattivi o agenti espandenti. Poiché uno *slurry* geopolimerico contiene già diversi ioni (M⁺, Al³⁺, SiO₄²⁻) è indicato l'uso di tensioattivi non ionici [13]; il processo consiste nel mescolare lo *slurry* contenente il tensioattivo per generare schiume umide, intrappolando e stabilizzando le bolle d'aria. Invece, tra gli agenti espandenti il più comune è l'acqua ossigenata o perossido di idrogeno che è termodinamicamente instabile e si decompone (reazione 1):



Le bolle di ossigeno rimangono intrappolate all'interno dello *slurry* geopolimerico e ne espandono il volume. È possibile l'uso congiunto di H₂O₂ e tensioattivi poiché questi ultimi stabilizzano la schiuma e riducono la tendenza al collasso dei pori [14]. Un'altra tipologia di agenti espandenti è costituita dalle polveri di alluminio [14, 15] o silicio [8, 16] metallico. La reazione redox del metallo nel mezzo alcalino acquoso provoca l'evoluzione di H₂ (reazioni 2 e 3):



Queste reazioni sono esotermiche e consumano acqua. Per ottimizzare il processo devono essere considerate diverse variabili: la quantità di polvere metallica, la temperatura ed il tempo di maturazione e consolidamento, la geometria dello stampo. È necessario infatti un equilibrio cinetico tra geopolimerizzazione e reazione di ossido-riduzione, poiché quest'ultima sottrae acqua (mezzo di reazione) al sistema e, generando calore, accelera il consolidamento. Inoltre, la geometria dello stampo influisce sui cammini di sviluppo del gas e sui tempi di consolidamento ed evaporazione dell'acqua, in funzione delle superfici libere e delle relative tensioni superficiali.



Fig. 3 - Monoliti lamellari ottenuti per *ice-templating*



Fig. 4 - Schiuma ottenuta per *foaming* diretto

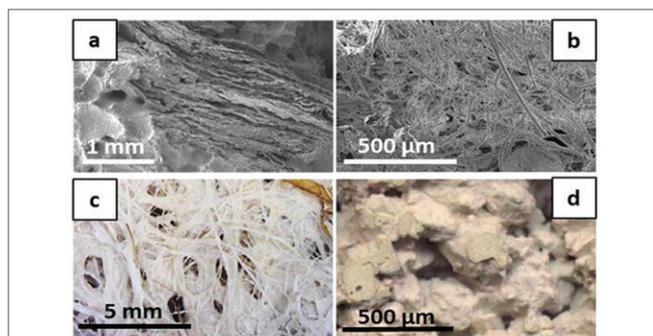


Fig. 5 - Micro-macro strutture di compositi porosi realizzati con l'aggiunta di: (a) vermiculite espansa [21], (b) lana minerale [22], (c) lana di pecora [23] e (d) frammenti di gres porcellanato [24]

Compositi

Gli impasti geopolimerici impiegati in edilizia o per applicazioni ad elevata temperatura sono sempre compositi e le cariche introdotte impartiscono la funzionalità, migliorano le prestazioni meccaniche ed evitano il ritiro dimensionale conseguente all'eliminazione dell'acqua. Le cariche possono essere metalliche, organiche o inorganiche, sia di origine naturale che di sintesi. La forma delle cariche influisce sulle proprietà meccaniche del materiale composito, mentre la loro natura chimica influenza prevalentemente le proprietà termiche e chimico-fisiche [17]. Anche la porosità dei geopolimeri può essere variata dall'aggiunta di cariche; in funzione delle cariche utilizzate, i geopolimeri ottenuti si possono suddividere in due categorie:

- *schiume composite*, quando le cariche contengono agenti espandenti, ovvero sono "reattive" in ambiente alcalino come ad esempio il fumo di silice (microsilice) [18] o il carburo di silicio [19], che contengono silicio metallico come impurezza derivante dalla sintesi. La reattività della carica in ambiente alcalino influenza la cinetica di espansione, mentre la superficie specifica della carica influenza la viscosità dello *slurry*;
- *compositi porosi*, quando le cariche inerti o parzialmente inerti nel processo di geopolimerizzazione sono aggregati leggeri come vermiculite, perlite o argilla espansa, lane minerali e naturali oppure frammenti di dimensioni grossolane (Fig. 5).

Per applicazioni termoisolanti in ambito edilizio, la conduttività termica è un parametro fondamentale in associazione con la densità del materiale. La conduttività termica delle matrici geopolimeriche a base di metacaolino è di 0,4-0,8 W/mK con densità sotto ai 1500 kg/m³, mentre nelle schiume si scende a valori inferiori a 0,2 W/mK [18] con densità attorno ai 500 kg/m³, ma utilizzando materie prime diverse dal metacaolino come la perlite [20] le conduttività si abbassano a 0,03 W/mK e le densità sono sotto i 300 kg/m³. Con i compositi porosi gli intervalli si ampliano, poiché le cariche in base alla loro natura e forma incidono sia sulla conduttività termica che sulla densità dei materiali ottenuti: è pertanto possibile ottenere materiali con alte densità ma basse conduttività termiche (Tab. 2).

Conclusioni

I geopolimeri sono alluminosilicati alcalini sintetici con mesoporosità intrinseca. Sfruttando le tecniche di *foaming* diretto o indiretto e l'aggiunta di cariche, si può ottenere una porosità gerarchica nella quale i mesopori sono collegati direttamente a macro e ultra-macro pori.

Per quanto riguarda il *foaming* indiretto, variando la quantità di acqua nell'impasto si modifica la porosità intrinseca delle matrici, mentre utilizzando la tecnica dell'*ice-templating* si ottengono porosità lamellari unidirezionali. È

Carica	Densità, kg/cm ³	Conduttività termica, W/mK
Vermiculite espansa [21]	750-850	0,2
Lana minerale [22]	200	0,08
Lana naturale [23]	1000	0,2
Frammenti di gres porcellanato [24]	1000	0,7

Tab. 2 - Densità e conduttività termica di alcuni compositi porosi

possibile inoltre controllare la dimensione, la geometria e l'orientazione dei pori utilizzando templanti sacrificali di forme opportune anche di natura organica. Con il metodo del *foaming* diretto si ottengono ultra-macropori sferici a patto di una ottimizzazione e di uno stretto controllo di tutti i parametri di processo. Sempre con questo metodo si possono ottenere schiume composite utilizzando cariche "reattive" in ambiente alcalino, ovvero contenenti tracce di metalli che reagiscono sviluppando gas.

Infine, l'aggiunta di cariche inerti o parzialmente inerti alla geopolimerizzazione rende possibile realizzare compositi porosi per applicazioni specifiche a seconda delle funzionalità indotte dalle cariche stesse.

BIBLIOGRAFIA

- [1] J. Davidovits, *J. Thermal Anal.*, 1991, **37**, 1633.
- [2] J. Davidovits, *Geopolymers Chemistry and Applications*, Institut Geopolymere, Saint Quentin (F), 2008.
- [3] O. Bortnovsky *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, **91**, 3052.
- [4] M. Gordon *et al.*, *Ceram. Trans.*, 2006, **175**, 215.
- [5] W.M. Kriven *et al.*, *Ceram. Trans.*, 2003, **153**, 227.
- [6] R. Studart *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89**, 1771.
- [7] P. Duxon *et al.*, *J. Mater. Sci.*, 2007, **42**, 2917.
- [8] E. Landi *et al.*, *Appl. Clay Sci.*, 2013, **73**, 56.
- [9] S. Deville, *Adv. Eng. Mater.*, 2008, **10**, 155.
- [10] E. Papa *et al.*, *Micropor Mesopor. Mat.*, 2015, **215**, 206.
- [11] D. Medpelli *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2014, **97**, 70.
- [12] K. Okada *et al.*, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2011, **31**, 461.
- [13] M. Strozi Cilla *et al.*, *Ceram. Int.*, 2014, **40**, 5723.
- [14] G. Masi *et al.*, *Ceram. Int.*, 2014, **40**, 13891.
- [15] E. Kamseu *et al.*, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2012, **32**, 1593.
- [16] V. Medri *et al.*, *Ceram. Int.*, 2013, **39**, 7657.
- [17] V. Medri, in *Geopolimeri Polimeri Inorganici Chimicamente Attivati*, ICerS, Bologna (I), 2014, p. 149.
- [18] E. Prud'Homme *et al.*, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2010, **30**, 1641.
- [19] V. Medri, A. Ruffini, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2011, **32**, 1907.
- [20] V. Vaou, D. Parias, *Miner. Eng.*, 2010, **23**, 1146.
- [21] V. Medri *et al.*, *Mater. & Des.*, 2015, **85**, 266.
- [22] V. Medri *et al.*, *Ceram. Int.*, 2014, **40**, 10131.
- [23] E. Landi *et al.*, Brevetto Italiano per Modello di Utilità MI2014U000387.
- [24] V. Medri, E. Landi, *Ceram. Int.*, 2014, **40**, 307.

Porosity in Geopolymers

Geopolymers are synthetic alkali-aluminosilicates with an intrinsic mesoporosity. Exploiting either indirect or direct foaming techniques and filler addition, a hierarchical porosity in which meso-pores are directly connected to macro- and ultra-macro pores can be obtained.