Politecnico di Torino

Dipartimento di
Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio

Corso di Laurea Magistrale
in Rischi Naturali e Protezione Civile

Tesi sperimentale

Compositi cementizi fibrorinforzati con biomateriali

Relatore
Prof.ssa Rossana Bellopede
Prof. Alessandro P. Fantilli
Ph. D. Lorena Zichella

Candidata
Santina Vadalà
270136

Anno Accademico 2021–2022

"Gutta cavat lapidem, non vi sed saepe cadendo"
- Lucrezio

Ai miei genitori,
al loro amore, ai loro sacrifici.

Abstract

I crescenti problemi legati al cambiamento climatico hanno portato allo sviluppo di strategie per la sostenibilità e il monitoraggio ambientale, economico e sociale ($Agenda2030$). Recenti studi dimostrano come l'industria del cemento sia una delle maggiori fonti di inquinamento al mondo con circa 2.8 miliardi di tonnellate di anidride carbonica CO_2 rilasciata in un anno, pari al 8% delle emissioni totali. Le soluzioni per raggiungere l'obiettivo sono molteplici, tra cui, la sostituzione dell'utilizzo di carbone per riscaldare i forni (kilns) con fonti energetiche alternative come le biomasse e i rifiuti, migliorando così l'efficienza energetica. Una delle maggiori problematiche legate alle emissioni nella produzione del cemento è la fase di calcinazione. La riduzione della percentuale di clinker, o la parziale sostituzione del cemento con materie prime secondarie derivanti da altri settori sono alcune delle possibili soluzioni per raggiungere gli obiettivi di sostenibilità mantenendo inalterate le caratteristiche fisico-meccaniche del calcestruzzo.
L'obiettivo della seguente tesi è lo sviluppo di una malta, ottenuta sostituendo parzialmente il cemento con ceneri derivanti dalla combustione di biomasse legnose e utilizzando come rinforzo fibre provenienti da scarti derivanti dal settore industriale (produzione di pennelli), che fibre naturali (setole di maiale e lana). L'utilizzo di questi tipi di materiali apporta vantaggi economici legati al costo della produzione del cemento ed ambientali riducendo la quantità di rifiuti destinati alla discarica, in accordo con gli obiettivi della Comunità Europea e con il concetto di $EndOfWaste$.
La prima fase della tesi consiste nella caratterizzazione fisico-chimica delle materie prime secondarie utilizzate.
La seconda fase dello studio prevede lo sviluppo di 7 differenti di malte, di cui uno di riferimento eseguito solo con cemento e sabbia usato come riferimento per la valutazione delle variazioni delle caratteristiche fisico-meccaniche degli altri mix design. Su diversi campioni di malta si sono valutate: la resistenza a flessione, resistenza a compressione, porosità apparente e analisi del degrado mediante microscopia a scansione elettronica (SEM) e correlazione con i valori di pH. In tal modo, è stato possibile valutare la sostenibilità del composito cementizio mediante l'analisi Eco-Meccanica, correlando le caratteristiche ambientali a quelle meccaniche. È stata calcolata e la percentuale di CO_2 risparmiata durante la produzione di tale materiale, considerando i vantaggi anche a livello economico.
I risultati ottenuti sia per i provini con la sola parziale sostituzione di ceneri da biomassa (WWA) che per quelli con parziale sostituzione di cenere (WWA) e aggiunta di bio-fibre, hanno evidenziato un decremento della resistenza alla compressione e un incremento della resistenza a flessione e porosità. Nelle malte costituite da fibre derivanti dagli scarti di produzione da pennelli (misto di fibre sintetiche e naturali) si osserva un miglioramento delle caratteristiche meccaniche rispetto ai provini rinforzati con bio-fibre.

Alla luce dei risultati ottenuti, si può asserire che l'utilizzo di bio-fibre e di materie prime secondarie per la produzione di malte fibrorinforzate con bio-materiali porta vantaggi a livello economico e ambientale, diminuendo i costi legati allo smaltimento e mitigando gli impatti ambientali in linea con gli obiettivi strategici dell'*Agenda*2030.

Abstract

The increasing problems of climate change have led to the development of strategies for environmental, economic and social sustainability and monitoring (Agenda 2030). Recent studies show that the cement industry is one of the world's largest sources of pollution with approximately 2.8 billion tonnes of carbon dioxide (CO_2) released in one-year, which is equivalent to 8% of the total emissions. There are many solutions to achieve the reduction of CO_2 emission, including replacing the use of coal to heat kilns with alternative energy sources such as biomass and waste, thus improving energy efficiency. One of the biggest emission issues in cement production is the calcination phase. Reducing the percentage of clinker or partially replacing cement with secondary raw materials from other sectors are some of the possible solutions to achieve sustainability goals while maintaining the physical and mechanical characteristics of concrete. The objective of the following thesis is the development of a mortar that is obtained by partially replacing cement with ashes derived from the combustion of woody biomass and using as reinforcement fibres from industrial waste (brush production) and natural fibres (pig hair and wool). The use of these types of materials brings economic benefits related to the cost of cement production and environmental benefits by reducing the amount of waste going to landfill, in accordance with European Community objectives and the End Of Waste concept. The first phase of the thesis consists of the physical-chemical characterisation of the secondary raw materials used.

The second phase involves the development of 7 different mortars, one of which is a reference mortar made only with cement and sand used as a reference for the evaluation of variations in the physical-mechanical characteristics of the other mix designs. In this context on different mortar samples, flexural strength, compressive strength, apparent porosity, and degradation analysis by means of scanning electron microscop (SEM) and correlation with pH values were evaluated. In this way, it was possible to evaluate the sustainability of the mortars by means of Eco-Mechanical analysis, correlating the environmental and mechanical characteristics. The percentage of CO_2 saved during the production of this material was calculated and the economic benefits were also considered. The results obtained for both the specimens with only partial replacement of biomass ash (WWA) and those with partial replacement of ash (WWA) and addition of bio-fibres showed a decrease in compressive strength and an increase in flexural strength and porosity. In mortars made with fibres from brush production waste (mixture of synthetic and natural fibres), an improvement in mechanical properties was observed compared to samples reinforced with biofibres.

In light of the results obtained, could be asserted that the use of bio-fibres and secondary raw materials for the production of fibre-reinforced mortars with bio-materials, brings economic and environmental benefits, decreasing disposal costs and mitigating environmental impacts according to the strategic goals of Agenda 2030.

Indice

1 Introduzione **1**
1.1 Cenni storici sull'utilizzo del cemento 4
1.2 Biocalcestruzzo 5
1.3 Calcestruzzo fibrorinforzato 7
1.4 Cenni storici sull'utilizzo del calcestruzzo fibrorinforzato 8
1.5 La filiera del cemento 10
1.6 Strategie per la riduzione delle emissioni 12

2 Materiali e metodi **15**
2.1 Ceneri di rifiuto di legno (WWA) 15
2.1.1 Normativa di riferimento 17
2.1.2 Caratterizzazione fisica 18
2.1.2.1 Analisi granulometrica 19
2.1.2.2 Contenuto d'acqua 21
2.1.2.3 Densità e fabbisogno di acqua delle particelle . . 23
2.1.2.4 Finezza 25
2.1.2.5 Conducibilità elettrica 26
2.1.3 Caratterizzazione chimica 27
2.1.3.1 Perdita media dell'accensione al fuoco (LOI) . . . 27
2.1.3.2 Valutazione del pH 28
2.1.3.3 Test di diffrazione dei raggi X (DRX) 29
2.1.3.4 Analisi al microscopio elettronico (SEM) 32
2.1.3.5 Spettrometria Raman 34
2.2 Bio-fibre 36
2.2.1 Normativa di riferimento 38
2.2.2 Setole di maiale 39
2.2.3 Scarto di un azienda per le produzione di pennelli 41
2.2.4 Fibre di lana 42
2.2.5 Caratterizzazione fisica 43
2.2.5.1 Dimensioni delle fibre naturali di origine animale 43
2.2.5.2 Assorbimento delle fibre naturali di origine animale 43
2.2.5.3 Degrado delle fibre naturali di origine animale . . 44
2.2.6 Caratterizzazione chimica 44
2.2.6.1 Analisi al microscopio elettronico (SEM) 44
2.3 Bio-malte indurite 45

2.3.1 Caratterizzazione meccanica 46
2.3.1.1 Resistenza a flessione 46
2.3.1.2 Resistenza a compressione 48
2.3.2 Caratterizzazione fisica 50
2.3.2.1 Porosità aperta 50
2.3.3 Caratterizzazione chimica 51
2.3.3.1 Analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM) 51
2.3.3.2 Valutazione del pH 51
2.3.3.3 Test di diffrazione dei raggi X (DRX) 52

3 Caratterizzazione fisica e chimica dei materiali 53
3.1 Ceneri di rifiuto di legno (WWA) 53
3.1.1 Caratterizzazione fisica 53
3.1.1.1 Analisi granulometrica 53
3.1.1.2 Contenuto di umidità 54
3.1.1.3 Densità e fabbisogno di acqua delle particelle . . 54
3.1.1.4 Finezza 56
3.1.1.5 Conducibilità elettrica 56
3.1.2 Caratterizzazione chimica 57
3.1.2.1 Perdita media dell'accensione al fuoco (LOI) . . . 57
3.1.2.2 Valutazione del pH 58
3.1.2.3 Diffrattometria a raggi X (DRX) 59
3.1.2.4 Analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM) 60
3.1.2.5 Spettrometria Raman 64
3.2 Setole di maiale allevamento familiare 65
3.2.1 Caratterizzazione fisica 65
3.2.1.1 Dimensioni delle setole di maiale 65
3.2.1.2 Assorbimento delle setole di maiale 66
3.2.1.3 Degrado delle setole di maiale 67
3.2.2 Caratterizzazione chimica 70
3.2.2.1 Analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM) 70
3.3 Setole di maiale di scarto 71
3.3.1 Caratterizzazione fisica 71
3.3.1.1 Dimensioni delle setole di scarto 71
3.3.1.2 Assorbimento delle setole di scarto 73
3.3.2 Caratterizzazione chimica 74
3.3.2.1 Analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM) 74
3.4 Fibre di lana 75
3.4.1 Caratterizzazione fisica 75
3.4.1.1 Assorbimento delle fibre di lana 75
3.4.1.2 Degrado delle fibre di lana 76
3.4.2 Caratterizzazione chimica 78
3.4.2.1 Analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM) 78

4 Preparazione dei mix design **79**
4.1 Normativa di riferimento 79
4.2 Matrice cementizia 80
4.2.1 Cemento 80
4.2.2 Ceneri di rifiuto di legno (WWA) 82
4.2.3 Fibre di origine naturale 83
4.2.3.1 Setole di maiale 83
4.2.3.2 Fibre di lana 83
4.2.4 Aggregati 84
4.2.5 Acqua 85
4.3 Confezionamento dei provini 86
4.3.1 Preparazione della malta 87
4.3.2 Formatura dei provini 89
4.3.3 Stagionatura dei provini 91

5 Risultati **92**
5.1 Normativa di riferimento 92
5.2 Resistenza alla flessione 93
5.2.1 Valutazione della duttilità delle bio-malte fibrorinforzate . 95
5.3 Resistenza alla compressione 98
5.4 Caratterizzazione fisica 100
5.4.1 Porosità 100
5.5 Caratterizzazione chimica 102
5.5.1 Analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM) . . . 102
5.5.2 Valutazione del pH 107

6 Sostenibilità e fattibilità economica **108**
6.1 Edilizia sostenibile 108
6.2 Normativa di riferimento 109
6.3 Politiche europee e nazionali per lo sviluppo della sostenibilità ambientale nell'industria del cemento 111
6.4 Valutazione del ciclo di vita del cemento 112
6.4.1 Life Cycle Assessment (LCA) 112
6.4.2 Embodied Energy 114
6.4.3 Certificazione Eviromental Product Declaration (EPD) . . 115
6.4.4 Criteri Minimi Ambientali (CAM) 115
6.4.5 Best Available Techniques (BAT) 117
6.5 Analisi Ecologica-Meccanica 118
6.5.1 Indice Ecologico (EI) 120
6.5.2 Indice Meccanico (MI) 121
6.5.3 Analisi EMI per le diverse tipologie di bio-malta 122
6.5.3.1 Determinazione dell'Indice Ecologico (EI) 122
6.5.3.2 Determinazione dell'Indice Meccanico (MI) . . . 124
6.5.3.3 Valutazione dell'Indice Eco-Meccanico 126
6.6 Valutazione emissioni di CO_2 della bio-malta 128

6.7 Valutazione economica qualitativa della bio-malta 131

7 Conclusioni **132**

A Appendice **135**

A.0.1 Analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM) . . . 136

A.0.1.1 Analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM) per le ceneri di legno 136

A.0.1.2 Analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM) per le bio-malte 142

A.0.2 Test di diffrazione ai raggi X (DRX) 144

A.0.3 Resistenza a flessione 145

A.0.4 Resistenza a compressione 148

Bibliografia **152**

Elenco delle tabelle

2.1 Curva granulometrica delle ceneri di rifiuto di legno (WWA) . . . 19

3.1 Pesate per la valutazione della densità e del fabbisogno di acqua delle ceneri di rifiuto di legno (WWA) 54
3.2 Densità e assorbimento di acqua delle ceneri di rifiuto di legno (WWA) 55
3.3 Conducibilità elettrica del rifiuto di ceneri di legno (WWA) 56
3.4 Perdita media dell'accensione al fuoco (LOI) 57
3.5 Valutazione del pH delle ceneri di rifiuto di legno (WWA) 58
3.6 Caratterizzazione dimensionali e densimetriche delle setole di maiale (provenienza Calabria) 65
3.7 Assorbimento d'acqua delle setole di maiale (provenienza Calabria) 66
3.8 Percentuale di degradazione stimata con perdita di peso delle setole di maiale immerse in una soluzione di acqua distillata e NaOH con pH variabile tra 11 e 12 (provenienza Calabria) 67
3.9 Percentuale di degradazione stimata con perdita di peso delle setole di maiale immerse in una soluzione di acqua distillata e NaOH con pH 10 e 13 (provenienza Calabria) 68
3.10 Caratterizzazione dimensionali e densimetriche delle setole di maiale "bianche" (provenienza azienda di pennelli) 72
3.11 Caratterizzazione dimensionali e densimetriche delle setole di maiale "nere" (provenienza azienda di pennelli) 72
3.12 Caratterizzazione dimensionali e densimetriche delle setole "arancioni" (provenienza azienda di pennelli) 72
3.13 Caratterizzazione dimensionali e densimetriche delle setole "viola" (provenienza azienda di pennelli) 72
3.14 Assorbimento setole provenienza azienda di pennelli 73
3.15 Assorbimento d'acqua delle fibre di lana 75
3.16 Valutazione del degrado delle fibre di lana immerse in una soluzione con pH variabile tra 11 e 12 76
3.17 Valutazione del degrado delle fibre di lana immerse in una soluzione con pH 10 e 13 77

4.1 Composizione chimica cemento Portland 80
4.2 Granulometria di una sabbia CEN, definita dalla UNI EN 196-1 . 84
4.3 Mix design 86

5.1 Valutazione del pH dei campioni di malta 107

6.1 Quantitativo di ciascun componente per la produzione di un metro cubo di conglomerato cementizio. 122
6.2 Carbon footprint dei diversi componenti le malte confezionate . . 123
6.3 Valori EI e del rapporto EI_{sup}/EI per ciascuna malta 124
6.4 Valori MI e del rapporto MI/MI_{inf} per ciascuna bio-malta in termini di parametri di resistenza 124
6.5 Valori MI e del rapporto MI/MI_{inf} per ciascuna bio-malta in termini di parametri di duttilità 125
6.6 Valori di emissioni di CO_2 in atmosfera del cemento e della bio-malta 129
6.7 Valutazione economica qualitativa 131

Elenco delle figure

1.1 Tasso di sostituzione delle risorse naturali (Fonte: Rapporto di Sostenibilità 2020, Federbeton, 2021) 3
1.2 Cemento eco-friendly (Fonte: Ciudad Trendy) 5
1.3 Consumi mondiali di cemento (Fonte: Rapporto di filiera 2020, Federbeton, 2021 10
1.4 Consumi di cemento in Italia (Fonte: Rapporto di filiera 2020, Federbeton e stime ATECAP, 2021) 11
1.5 Strategie di de-carbonizzazione (Fonte: Feberbeton, 2021) 12
1.6 Leve di de-carbonizzazione (Fonte: Feberbeton, 2021) 13

2.1 Schema di funzionamento tipico OCR 16
2.2 Analisi granulometrica sulle ceneri di rifiuto di legno (WWA) . . . 20
2.3 Setacciatrice meccanica 20
2.4 Essiccatore con cristalli di gel di silice 22
2.5 Immersione in acqua distillata dei picnometri per la valutazione della densità e del fabbisogno di acqua delle particelle di WWA . 23
2.6 Determinazione della finezza delle ceneri legno (WWA) 25
2.7 Conduttimetro con sonde multi-parametriche 26
2.8 Forno utilizzato per la prova di perdita all'accensione (LOI) . . . 28
2.9 Diffrattometro a Raggi X (DRX) 29
2.10 (a) messa a fuoco di Bragg-Brentano, (b) geometria del fascio parallelo con gli specchi di Göbel (b) (Fonte: digilander.libero.it . 30
2.11 Spettro tipo ottenuto mediante analisi DRX con il Metodo Rietveld 31
2.12 Stub post-metallizzazione 32
2.13 Rappresentazione schematica delle componenti base del SEM (Fonte: https://www.microbiologiaitalia.it/microscopia/il-microscopio-elettronico/) 33
2.14 Funzionamento base della spettrometria Raman (Fonte: https://www.mt.com/it/it/home/*Spectroscopy.html*) 34
2.15 Tipico spettro Raman (Fonte: http://www.fisica.unina.it/documents/12375590/13725484/$10-2019.pdf/2287a434-5ffb-431d-990b-c229482b5a73$) . 35
2.16 Classificazione delle fibre 36
2.17 Sus scrofa domesticus (Maiale) 39
2.18 Setole di maiale (allevamento familiare) 40
2.19 Setole di scarto dell'industria di pennelli di maiale 41
2.20 Ovis aries Linnaeus (pecora) 42

2.21 Schematizzazione della prova a flessione secondo la UNI 196-1:2005 46
2.22 Prova a flessione secondo la UNI EN 196-1:2005 46
2.23 Prova resistenza a flessione per i provini di malta 47
2.24 Schematizzazione della prova a compressione secondo la UNI 196-1:2005 48
2.25 Prova a compressione secondo la UNI EN 196-1:2005 48
2.26 Prova resistenza a compressione per i provini di malta 49
2.27 Analisi morfologico strutturale della bio-malta (Provino 4) 51
2.28 Componente atta all'alloggiamento del campione per analisi al DRX 52

3.1 Curva granulometrica rifiuto di cenere di legno (WWA) 53
3.2 Valutazione della densità e del fabbisogno di acqua delle ceneri di rifiuto di legno (WWA) 55
3.3 Valutazione perdita di accensione al fuoco (LOI) sulle ceneri di rifiuto di legno (WWA) 57
3.4 Valutazione perdita di accensione al fuoco (LOI) sulle ceneri di rifiuto di legno (WWA) 58
3.5 Valutazione del pH sulle ceneri di rifiuto di legno (WWA) 58
3.6 Spettro di risposta della cenere di legno 0.088mm all'analisi DRX 59
3.7 Risultati analisi al DRX mediante il metodo Rietveld sulle ceneri di rifiuto di legno (WWA) 59
3.8 Frazione 0.088 mm della WWA 61
3.9 Spettri relativi alla frazione 0.088 mm della WWA da analisi EDS al SEM 61
3.10 Frazione 0.043 mm della WWA 62
3.11 Spettri relativi alla frazione 0.043 mm della WWA da analisi EDS al SEM 62
3.12 Frazione 0.025 mm della WWA 63
3.13 Spettri relativi alla frazione 0.025 mm della WWA da analisi EDS al SEM 63
3.14 Risultati della spettrometria Raman sulle ceneri di rifiuto di legno (WWA) 64
3.15 Caratterizzazione su un campione di 24 setole di maiale (provenienza Calabria) 65
3.16 Assorbimento d'acqua delle setole di maiale (provenienza Calabria) 66
3.17 Valutazione degrado delle setole di maiale (provenienza Calabria) 67
3.18 Degrado setole di maiale stimato con perdita di peso con pH 12 (provenienza Calabria) 68
3.19 Degrado setole stimato con perdita di peso di maiale con pH variabile tra 10 e 13 (provenienza Calabria) 68
3.20 Confronto tra le setole a) setola tal quale b) setola degradata a seguito dell'esposizione ad un ambiente alcalino 69
3.21 Degradazione setole immerse in una soluzione di acqua distillata e NaOH con a) pH 10 b) pH 13 (provenienza Calabria) 69
3.22 Analisi al SEM delle setole di maiale (provenienza Calabria) . . . 70

3.23 Degradazione setole immerse in una soluzione di acqua distillata e NaOH con a) pH 10 b) pH 13 (provenienza Calabria) 70
3.24 Scarti illuminati dalla lampada UV 71
3.25 Assorbimento setole provenienza azienda di pennelli 73
3.26 Analisi al SEM delle setole naturali (provenienti da scarti della filiera dei pennelli) 74
3.27 Analisi al SEM delle setole artificiali PET e PBT (provenienti da scarti della filiera dei pennelli) 74
3.28 Assorbimento fibre di lana 75
3.29 Degrado fibre di lana con pH variabile tra 11 e 12 76
3.30 Degrado fibre di lana con pH 10 e 13 77
3.31 Analisi al SEM delle fibre di lana 78
3.32 Vista al SEM delle fibre di lana con relativo spettro 78

4.1 Confronto curva granulometrica tra ceneri di legno e cemento. . . 82
4.2 Fibre di lana 83
4.3 Sabbia standard CEN 84
4.4 Schematizzazione dei provini prismatici aventi base b=40mm, altezza h=40mm e lunghezza l=160mm 86
4.5 Fase di pesatura mediante l'ausilio di una bilancia di precisione . 87
4.6 Fase di miscelazione 88
4.7 Fase di miscelazione 89
4.8 Formatura dei provini 89
4.9 Formatura dei provini 90
4.10 Conservazione dei provini per 24 ore 90
4.11 Scasseratura dei provini dopo 24 ore dalla miscelazione 91
4.12 Stagionatura dei provini in acqua per un tempo pari a 28 giorni . 91

5.1 Prova resistenza a flessione per i provini di bio-malta 93
5.2 Prova resistenza a flessione per i provini di bio-malta 93
5.3 Risultato prova a flessione 94
5.4 a) grafico carico-deformazione (P- σ); b) ramo discendente o di softening; c) semplificazione bilineare del ramo discendente (softening) 95
5.5 Valori di resistenza post-fessurazione delle bio-malte 96
5.6 Valori del lavoro di frattura G_F delle bio-malte 97
5.7 Prova resistenza a compressione per i provini di malta 98
5.8 Risultati delle prove a compressione per le differenti malte 98
5.9 Porosità delle bio-malte indurite 100
5.10 Correlazione tra la porosità e la resistenza a compressione delle bio-malte indurite 101
5.11 Correlazione tra la porosità e la resistenza a flessione delle bio-malte indurite 101
5.12 Campione 1 costituito da malta con cemento di tipo Portland CEM I 52.5R 102

5.13 Campione 2 costituito da malta con cemento di tipo Portland CEM I 52.5R e ceneri di rifiuto di legno (WWA) 103
5.14 Cristalli di Portlandite $Ca(OH)_2$ nel campione 1 costituito da malta con cemento di tipo Portland CEM I 52.5R 103
5.15 Cristalli di Portlandite $Ca(OH)_2$ nel capione costituito da malta con cemento di tipo Portland CEM I 52.5R e ceneri di rifiuto di legno (WWA) 104
5.16 Spazi vuoti lasciati dalle bio-fibre all'interno dei campioni rinforzati 105
5.17 Risultati analisi al DRX sul Provino 3 106
5.18 a) provino 5 (CEM I + scarti azienda di pennelli) b) (CEM I + WWA + scarti azienda di pennelli) 106

6.1 Vantaggi del Green Deal europeo (Fonte: Sito ufficiale Unione Europea, 2019) 111
6.2 Schematizzazione del ciclo di vita di un prodotto/servizio/processo (Fonte: GBC Italia, 2021) 112
6.3 Obiettivi del GPP (Fonte: Ingenio, 2020) 116
6.4 Panoramica generale di un processo di produzione del cemento . . 117
6.5 Diagramma adimensionale per la valutazione dell'indice Eco-Meccanico 119
6.6 Grafico adimensionale dell'analisi eco-meccanica per le bio-malte in termini di resistenza alla flessione 126
6.7 Grafico adimensionale dell'analisi eco-meccanica per le bio-malte in termini di resistenza alla compressione 126
6.8 Grafico adimensionale dell'analisi eco-meccanica per le bio-malte in termini di A_F solo per Provino 5 e Provino 6 127
6.9 Grafico adimensionale dell'analisi eco-meccanica per le bio-malte in termini di G_F solo per Provino 5 e Provino 6 127
6.10 Schematizzazione del ciclo di vita del cemento (Fonte: Diano Cementi, 2019) 128
6.11 Produzione di cemento in Italia (Fonte: Federbeton, 2021) 129
6.12 Confronto produzione e valori di emissioni di CO_2 in atmosfera del cemento e della bio-malta 130

A.1 Analisi al SEM sulla WWA di 2.36 mm 136
A.2 Analisi al SEM sulla WWA di 2.36 mm 137
A.3 Analisi al SEM sulla WWA di 1.18 mm 138
A.4 Analisi al SEM sulla WWA di 0.60 mm 139
A.5 Analisi al SEM sulla WWA di 0.60 mm 140
A.6 Analisi al SEM sulla WWA di 0.043 mm 141
A.7 Analisi al SEM sul Provino 1 142
A.8 Analisi al SEM sul Provino 2 143
A.9 Analisi al SEM sul Provino 3 143
A.10 Analisi al SEM sul Provino 4 144
A.11 Analisi al DRX (metodo RIR) sulle ceneri di 0.088 mm 144
A.12 Grafico carico-deformazione (P-σ) resistenza a flessione del Provino 1 145

A.13 Grafico carico-deformazione (P-σ) resistenza a flessione del Provino 2 145
A.14 Grafico carico-deformazione (P-σ) resistenza a flessione del Provino 3 146
A.15 Grafico carico-deformazione (P-σ) resistenza a flessione del Provino 4 146
A.16 Grafico carico-deformazione (P-σ) resistenza a flessione del Provino 5 147
A.17 Grafico carico-deformazione (P-σ) resistenza a flessione del Provino 6 147
A.18 Grafico carico-deformazione (P-σ) resistenza a flessione del Provino 7 148
A.19 Grafico carico-deformazione (P-σ) resistenza a compressione del Provino 1 148
A.20 Grafico carico-deformazione (P-σ) resistenza a compressione del Provino 2 149
A.21 Grafico carico-deformazione (P-σ) resistenza a compressione del Provino 3 149
A.22 Grafico carico-deformazione (P-σ) resistenza a compressione del Provino 4 150
A.23 Grafico carico-deformazione (P-σ) resistenza a compressione del Provino 5 150
A.24 Grafico carico-deformazione (P-σ) resistenza a compressione del Provino 6 151
A.25 Grafico carico-deformazione (P-σ) resistenza a compressione del Provino 7 151

Capitolo 1

Introduzione

Il calcestruzzo noto anche come conglomerato cementizio è un materiale di origine artificiale, risultato di una miscela eterogenea costituita da acqua, cemento, aggregato e additivi [1]. L'aggregato è costituito da una miscela di ghiaia e sabbia di varie dimensioni. Quando l'acqua viene aggiunta al cemento, avviene una reazione chimica che provoca l'indurimento dell'impasto. [2] Grazie alla facilità di produzione, nonché alle buone prestazioni meccaniche che garantisce, esso trova tantissime applicazioni nell'ambito dell'edilizia ed è il materiale più utilizzato nelle costruzioni (oltre 10 miliardi di tonnellate l'anno).
Il cemento è il legante che tiene insieme la sabbia e la ghiaia nel calcestruzzo, il cui principale costituente è il clinker, ottenuto dalla cottura di argilla e calcare in una fornace ad una temperatura di circa 1400°C; durante tale processo (reazione chimica di calcinazione) si produce anidride carbonica che finisce in atmosfera; si stima che per la produzione di una tonnellata di cemento si produce un equivalente di circa una tonnellata di CO2 [3], rendendo questo materiale tutt'altro che eco-friendly. (Figura 1.2)

L'industria mondiale del cemento inquina più di intere nazioni come la Cina e gli Stati Uniti, con circa 2,8 miliardi di tonnellate di anidride carbonica rilasciate nell'atmosfera in un anno, pari all'8% delle emissioni totali pari a tre volte le emissioni prodotte dall'aviazione.[4] Con il previsto boom dell'edilizia nei prossimi anni, legato all'espansione delle aree urbane in molti paesi soprattutto asiatici, la produzione di cemento dovrebbe aumentare del 25% al 2030 in confronto ai livelli odierni con conseguente aumento delle emissioni di anidride carbonica.
Nel 2020, le aziende associate alla Global Cement and Concrete Association si sono unite come leader nel settore per impegnarsi a produrre calcestruzzo carbon neutral entro il 2050, in linea con gli obiettivi climatici globali, accelerando le riduzioni di CO2. Per raggiungere questo obiettivo, come si legge nel analisi di Carbon Brief [5], si può partire dal tipo di combustibile impiegato per riscaldare ad altissime temperature i forni (kilns) in cui avviene il processo di calcinazione, cercando per esempio di rimpiazzare il carbone con fonti alternative, come le biomasse e i rifiuti e migliorandone l'efficienza energetica.

Tuttavia, la maggior produzione di emissioni deriva dalla calcinazione; al fine di ridurre queste emissioni è possibile pensare di diminuire la percentuale di clincker con materiali a minore intensità di carbonio [6]. Può essere ottenuto sostituendo parzialmente il cemento nel calcestruzzo con materiali che sono per lo più derivanti da altri settori come sottoprodotti indesiderati cercando di non alterare le caratteristiche che contraddistinguono il calcestruzzo. Diversi studi hanno dimostrato come le ceneri di rifiuti di legno (WWA) un sottoprodotto generato dall'incenerimento dei rifiuti di legno per la produzione di energia e calore, siano una valida opzione sostenibile per la produzione di calcestruzzo. [7] Sebbene la combustione dei rifiuti di legno sia considerata carbon neutral, grandi quantità di WWA hanno effetti negativi sull'ambiente. L'utilizzo di WWA per sostituire parzialmente il cemento può ridurre quindi le emissioni di CO2 e risolvere il problema della carenza di risorse naturali [8].

I moderni materiali da costruzione devono essere caratterizzati da un'elevata resistenza e durabilità a causa dei carichi che possono subire durante il suo ciclo di vita, questa stabilita da rigorose norme dettate dalle agenzie di standardizzazione [9]. Il calcestruzzo essendo un materiale fragile che ha una resistenza a flessione inferiore ma è utilizzato in molti elementi che lavorano a flessione comprese le travi [10]. Per tale ragione l'utilizzo di fibre naturali potrebbe conferire una maggiore resistenza a flessione al conglomerato cementizio [11], in questo lavoro di tesi si è scelto di utilizzare come fibre di origine animale di rinforzo: setole di maiale e fibre di lana. I materiali fibrosi sintetici convenzionali migliorano le prestazioni del calcestruzzo, ma derivano da risorse naturali non rinnovabili e costose. Inoltre, non sono biodegradabili e, una volta smaltiti, generano rifiuti e un impatto ambientale negativo. Al contrario, le fibre naturali sono più economiche, convenienti, rinnovabili e quindi rappresentano una fonte sostenibile di fibre per FRC [12, 13]. L'industria del calcestruzzo, quando utilizza fibre riciclate, contribuisce a ridurne l'impatto ambientale, i flussi di rifiuti e lo smaltimento dei rifiuti nelle discariche.
Precedenti lavori hanno dimostrato che vari tipi di fibre recuperate da diversi flussi di rifiuti sono adatte alla produzione di cemento armato e sono meno costose delle fibre non riciclate. [14] Questo uso a cascata dei rifiuti per la produzione di FRC supporta le strategie di "chiusura del ciclo" per l'attuazione di pratiche di economia circolare [15]. Infatti, l'utilizzo di sottoprodotti e rifiuti come input per il rinforzo del calcestruzzo estenderebbe il valore delle risorse, contribuendo anche alla creazione di nuove opportunità di business [16].

Nel contesto europeo, l'industria del calcestruzzo ha un grande potenziale nel supportare gli obiettivi dell'economia circolare dell'Unione Europea. Nella strategia europea, oltre a migliorare l'efficienza delle risorse, i rifiuti sono da considerarsi una fonte alternativa di materia prima [17]. Da questo punto di vista, il riciclaggio e il riutilizzo dei rifiuti possono essere adattati con successo all'industria del calcestruzzo con conseguenti risvolti positivi anche sull'ambiente.(Figura 1.1)

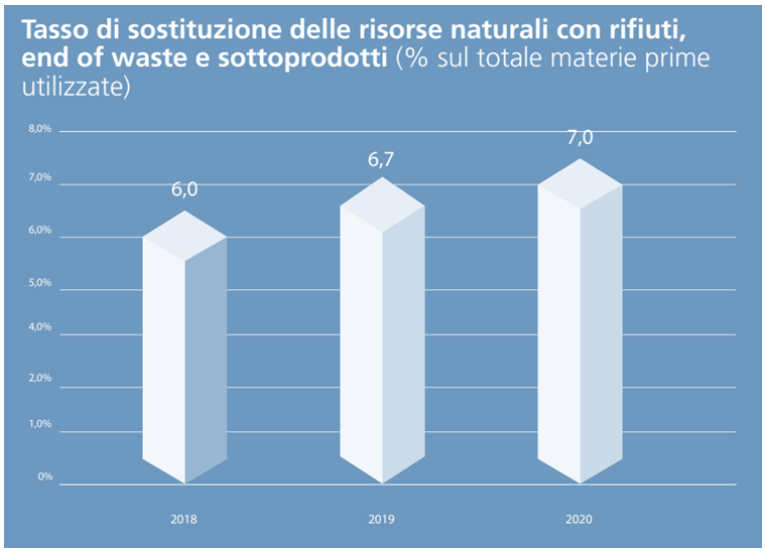


Figura 1.1: Tasso di sostituzione delle risorse naturali (Fonte: Rapporto di Sostenibilità 2020, Federbeton, 2021)

Obiettivi di questo lavoro di tesi sono:

- Utilizzo delle ceneri di rifiuto del legno (WWA) come parziale sostituzione del cemento al fine di ridurre le emissioni di CO2 in atmosfera,
- Utilizzo di fibre di origine animale e scarti industriali nel conglomerato cementizio, allo scopo di migliorare la resistenza a flessione dello stesso; nello specifico setole di maiale e fibre di lana,
- Valutare il comportamento della bio-malta confezionata in termini di resistenza a compressione e flessione,
- Valutazione economica e sostenibile per la produzione del bio-malta.

1.1 Cenni storici sull'utilizzo del cemento

Le origini del cemento sono molto antiche, con il passare dei secoli si è vista una progressiva e continua trasformazione delle caratteristiche chimico-fisiche dei legati utilizzati nelle costruzioni, con conseguenti mutamenti nel comportamento meccanica degli stessi.[18] L'utilizzo di leganti ottenuti dalla cattura della pietra ha origini antichissime, questa pratica era già molto diffusa in Siria, Fenicia, Cipro e Grecia fin dal VI secolo a.C.
Ma ancor prima, i primi ad utilizzare leganti furono gli Egizi utilizzando la malta di gesso, ovviamente la differenza tra il cemento di oggi e la soluzione utilizzata dagli Egizi è tanta.
In epoca romana come legante veniva utilizzata prevalentemente la calce aerea, pertanto l'indurimento del calcestruzzo avveniva con molta lentezza. Dal I secolo a.C gli stessi Romani iniziarono a sostituire la sabbia che costituiva la malta con la pozzolana. Una è vera e propria rivoluzione nella realizzazione delle opere murarie, infatti il comportamento della pozzolana faceva sì che la malta facesse presa ed indurisse anche in acqua, senza stare a contatto con l'aria, consentendo la produzione di leganti ad alta resistenza per l'epoca ed a rapido indurimento.
Durante il Medioevo la tecnologia legata alla pozzolana venne abbandonata a favore di altri tipi di leganti come il grassello di calce.
Solo nel XIV secolo in poi, periodo durante il quale vennero tradotti i testi latini di Plinio il Vecchio e di Vitruvio, si riusci a scoprire il segreto del modo di costruire dei Romani.
La prima calce idraulica così come noi la conosciamo ottenuta dalla cottura di calcare contenente una certa quantità di impurezze argillose e miscelata a della pozzolana venne utilizzata dal ingegnere britannico Jhon Smeaton, per realizzare il faro di Eddystone. Fu tale utilizzo che portò alla scoperta del moderno cemento Portland (1824) e di altri tipi di cemento mediante la sperimentazione nella cottura di calcare ed argilla a temperature sempre più elevate.
Le differenze principali tra il calcestruzzo antico e quello moderno; inizialmente sta nel fatto che nel calcestruzzo antico, il legante era costituito da calce e pozzolana o calce idraulica avente proprietà simili a quelle del cemento grazie alla presenza di alcune impurezza (silice e allumina); mentre il calcestruzzo "moderno" è costituito dal cemento Portland o da miscele di questo con scorie d'altoforno e pozzolana. Un'altra importante differenza risiede nel fatto che vi è una maggiore attenzione nella distribuzione granulometrica degli inerti utilizzati.
Attualmente, abbiamo a disposizione diverse tipologie di cemento, che differiscono tra loro a seconda dei livelli di resistenza e durevolezza, nonché per la loro composizione. Ognuno di questi è più o meno adatto ad una particolare destinazione d'uso. Generalmente, i cementi naturali sono costituiti da un composto di silicati di calcio e alluminati di calcio.

1.2 Biocalcestruzzo

Nel corso degli ultimi decenni con l'aumentare dell'attenzione nei confronti del Pianeta Terra che che ci ospita ha fatto si che vi sia una maggior attenzione verso la creazione e l'utilizzo di materie e materiali più sostenibili dal punto di vista delle emissioni ambientali, che in qualche modo vadano a contrastare i comportamenti eticamente scorretti e di sovra sfruttamento delle risorse e delle emissioni in atmosfera, aspetti poco considerati fino alla fine degli anni novanta del secolo scorso.

Figura 1.2: Cemento eco-friendly (Fonte: Ciudad Trendy)

Nel mondo delle costruzioni e dell'edilizia come già accennato nel capito precedente (1) il maggior emettitore di emissioni è il cemento, per tale motivo negli anni molti studi hanno focalizzato la loro attenzione nel cercare di progettare la migliore soluzione, ovvero andando a trovare il giusto compromesso tra un cemento che sia si sostenibile ma anche che abbia delle buone resistenze meccaniche a seconda dell'utilizzo che si debba fare. Sono innumerevoli gli studi che riportano il termine di bio-calcestruzzo, e i materiali utilizzati sono tra i più svariati dagli scarti industriali, passando per l'utilizzo di fibre di origine naturale, fino all'utilizzo di batteri con azione auto-rigenerate.

Alcune tipologie di calcestruzzo "innovativo" sono riportati di seguito, così da avere una visione globale sulle differenti tipologie attualmente presenti sul mercato:

- **Calcestruzzo trasparente**: presentato all'Expo di Shangai nel 2010, nel padiglione Italia. L'obiettivo di questo innovativo calcestruzzo è quello di ridurre l'energia necessaria per illuminare gli edifici, mediante l'utilizzo di fibre ottiche inserite nella matrice che lo fanno assomigliare quasi ad un vetro; [19]

- **Calcestruzzo fotoluminescente**: capace di assorbire l'energia proveniente dal Sole in maniera tale poterla riemetterla sotto-forma di fonte luminosa di notte con una capacità che varia da 6 a 12 ore, questa tipologia di calcestruzzo è ideale per essere utilizzata nei parchi, nelle piste ciclabili o nei parcheggi; [19]

- **Calcestruzzo drenante**: questa tipologia di calcestruzzo innovativi, in uso già da un paio di anni, permette a l'acqua di filtrare in maniera naturale in maniera tale da ridurre il rischio di impermeabilizzazione dei terreni, inoltre tale tipologia consente di ridurre l'innalzamento della temperatura del terreno mantenendo una temperatura massima di 35 gradi anche d'estate invece che di 60 gradi; [19]

- **Calcestruzzo auto-rigenerante**: mediante l'utilizzo di una proteina batterica *Bioremediase* ha viso un aumento delle resistenze meccaniche, la resistenza agli inquinanti ambientali quali cloruro e ione solfato oltre che ad avere proprietà auto-rigeneranti; [20–22]

- **Calcestruzzo con bio-aggregati (BAC)**: questa tipologia di bio-calcestruzzo viene realizzato sostituendo gli aggregati fini del calcestruzzo convenzionale con gli scarti provenienti dall'attività agroindustriale, tale sostituzione ha dimostrato una minore densità e quindi una migliore prestazione termica termica rispetto ad un calcestruzzo convenzionale, nonostante questo miglioramento però le caratteristiche meccaniche di questo bio-calcestruzzo diminuisco rispetto ad un calcestruzzo convenzionale; [23]

La finalità è sempre la stessa quella di avere un prodotto con buone caratteristiche meccaniche ma con occhio di riguardo verso l'ambiente.

1.3 Calcestruzzo fibrorinforzato

Il calcestruzzo fibrorinforzato (FRC) è un materiale composito costituito da calcestruzzo ordinario nel quale vengono aggiunti e distribuiti in maniera omogenea elementi fibrosi discontinui per rinforzare la matrice cementizia.
La presenza di fibre nel calcestruzzo, può ridurre la propagazione delle fessurazioni dovute al ritiro igrometrico grazie all'azione di cucitura. Per questo motivo i calcestruzzi fibrorinforzati sono frequentemente utilizzati per la realizzazione di pavimentazioni industriali, in questo caso le fibre si sostituiscono alle reti elettrosaldate nel contrastare la propagazione delle propagazione delle fessure.
Attualmente in commercio vi sono diverse tipologie di fibre; se queste sono costituite da materiale polimerico, il calcestruzzo fibrorinforzato viene definito Synthetic Fiber Reinforced Concrete (SNFRC). Questa tipologia è caratterizzata da una bassa resistenza al fuoco, ai raggi ultravioletti e all'ossigeno.
Le fibre strutturali, come quelle di acciaio o sintetiche (denominate macrofibre), hanno lo scopo di migliore la resistenza di una struttura. Grazie a questa elevata resistenza il loro effetto cucente è capace di arrestare e/o rallentare l'avanzamento del processo fessurativo dovuto al ritiro igrometrico e a carichi esterni, limitando l'allargamento delle aperture, e di garantire al calcestruzzo un miglioramento della resistenza a trazione anche dopo la formazione delle fessure.
La riduzione dell'ampiezza delle aperture, riduce così il rischio della penetrazione nella matrice cementizia degli agenti atmosferici con miglioramento della durabilità del materiale.
La presenza di fibre nel calcestruzzo determina inoltre, ulteriori benefici quali:

- maggiore resistenza alla fatica;
- maggiore resistenza agli urti;
- maggiore resistenza allo stress termico;
- maggiore resistenza all'abrasione.

Oltre al principale vantaggio apportato dal fibrorinforzo cioè il miglioramento della resistenza a trazione nel comportamento post-fessura del calcestruzzo, in generale le fibre strutturali possono anche essere utilizzate per sostituire parzialmente l'armatura convenzionale; aspetto molto conveniente per la riduzione dei tempi di posa, infatti le fibre possono essere introdotte nel calcestruzzo con gli inerti o durante l'impasto o in cantiere nell'autobetoniera.

1.4 Cenni storici sull'utilizzo del calcestruzzo fibrorinforzato

L'utilizzo delle fibre all'interno delle miscela cementizia ha origini molto antiche. Le prime tracce risalgono al 2500 a.C. alle città mesopotamiche, antichi reperti infatti dimostrano come le abitazioni erano realizzate con impasti di argilla e paglia, quest'ultima utilizzata come armatura "strutturale". Gli antichi Egizi utilizzavano la paglia come coesivizzante per la fabbricazione dei mattoni in argilla o in fango. Anche le civiltà Inca e Maya erano solite aggiungere fibre vegetali al loro vasellame per impedire che crepassero durante la fase di asciugatura al sole. Era pratica comune fin dall'epoca Romana addizionare ai primitivi calcestruzzi le 'fibre' spesso costituite da materiali di risulta quali paglia, fibre legnose, pelo di suino, di bovino o crine di cavallo. Tale pratica è resistita nei secoli addirittura fino agli inizi del XX secolo.
Dal XX secolo in poi, con il boom economico, queste tipologie di soluzioni vennero sostituire in un primo tempo con l'impiego di fibre d'amianto e di vetro allo scopo di rispondere alle esigenze antifessurative in modo industriale e senza il ricorso ad altri tipi di espedienti. Le fibre d'amianto, rappresentavano una buona soluzione dal punto strutturale e basso costo produttivo, vennero introdotti negli Stati Uniti nella prima metà del XX secolo; con il tempo l'impiego di queste venne abbandonato noti danni che l'applicazione dell'amianto comportava per la salute umana. Le fibre di vetro vennero anch'esse introdotte per la prima volta negli Stati Uniti negli anni '30, anche se vi sono evidenze che prodotti simili vennero utilizzati anche in Russia nello stesso periodo. A partire dagli anni ?60 del secolo scorso vennero sviluppate diverse altre tipologie di fibre che potessero sostituire o affiancare in maniera efficace quelle già presenti, che fossero producibili industrialmente, con costi contenuti e che ovviamente non comportassero effetti secondari indesiderati.
Dal dopo guerra vennero sviluppate diverse ricerche nel campo delle fibre per conglomerati cementizi o a base di calce come ad esempio l'utilizzo di fibre di acciaio, fibre di vetro, fibre vegetali, fibre sintetiche sino ad arrivare a soluzioni che prevedono l'utilizzo fibre in carbonio, basalto, alluminio o kevlar.
Tuttavia, le tipologie più utilizzate dal punto di vista industriale furono e sono tutt'oggi le fibre in acciaio e le fibre sintetiche. Le prime non sono altro che una rielaborazione semplice di un materiale in forma di filamento che è stato combinato con il calcestruzzo sin dalle sue prime applicazioni, il cemento armato. Quanto alle seconde, invece, la storia risale a metà degli anni '70, quando un ingegnere svizzero di nome Rudolf Enzler pensò di applicare i progressi fatti nello studio delle catene polimeriche al campo delle fibre per l'edilizia. Al 5° Salone delle Invenzioni di Ginevra del 1976, infatti, il "Sistema Forta-Ferro" dell'ingegner Enzler si aggiudicò la medaglia d'oro. Erano nate le prime fibre in materiale polimerico per il rinforzo del calcestruzzo. Da allora, le fibre polimeriche si sono ritagliate un posto d'eccezione nel panorama delle fibre di rinforzo per calcestruzzo.

Ovviamente, nel corso degli anni, i progressi riguardanti le fibre sintetiche non sono mancati: dalle prime fibre in polipropilene si è passati alla sperimentazione di diversi polimeri, forme, dimensioni. Alle fibre sintetiche ausiliarie si sono 'recentemente' aggiunte le fibre strutturali, capaci di conferire al calcestruzzo una resistenza residua post-fessurativa.
Per quanto riguarda il panorama Italiano, la storia delle fibre per calcestruzzo sintetiche ad uso commerciale inizia nel lontano 1982, anno in cui fu eseguita la prima malta premiscelata fibrorinforzata. Si trattava del rivestimento di un canale Enel a Villadossola (VB), eseguita con una malta cementizia tixotropica, decisamente innovativa in quanto appunto fibrorinforzata e modificata con fumi di silice, messa a punto dall'ing. Edoardo Mocco.

1.5 La filiera del cemento

Con il boom economico del dopoguerra i consumi mondiali di cemento sono notevolmente aumentati. Nel 2019, i consumi sono arrivati a 4,26 miliardi di tonnellate, di cui circa 2.46 miliardi di tonnellate ovvero il 57,7% del totale viene utilizzato nel mercato cinese (produttore e consumatore). In crescita vi è anche il mercato indiano con un aumento dei consumi de 2,8% (330 milioni di tonnellate). Nel mercato nordamericano a fare da Traino vi sono gli stati Uniti (+2,5%, un equivalente di 99, 4 miliani di tonnellate) mentre il Canada è in leggera frenata (-1,1%). Nel mercato sudamericano invece da farre da traino vi è il Brasile (+4,0%) che ha superato la soglia di 55 milioni di tonnellate di cemento consumate, invece in controtendenza vi sono il Messico e l'Argentina (-14,5%). In frenata vi sono anche i consumi del Nordafrica e della Turchia (-25%), perdendo il primato di maggior consumatore di cemento. In espansione invece, il mercato dell'area subsahariana (+3,0%). Per quanto riguarda il mercato dell'Europa occidentale è stato registrato un aumento (+1,8%) all'interno del quale si distingue il buon andamento della Spagna e della Germania con un consumo pari a 27,4 milioni di tonnellate.(Figura 1.3)

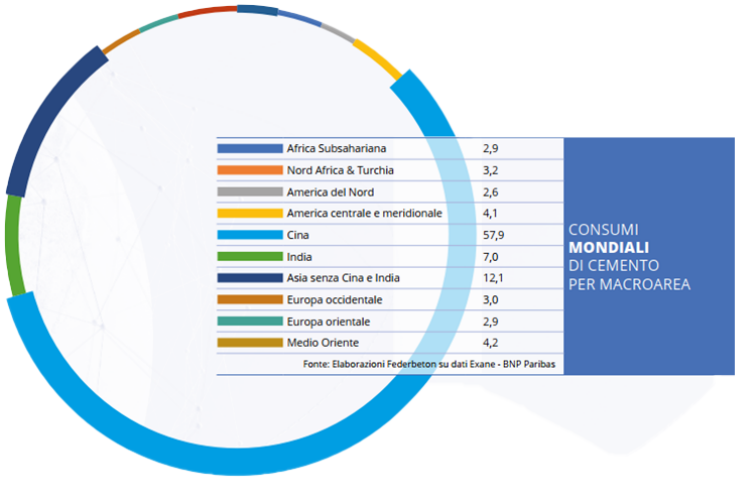


Figura 1.3: Consumi mondiali di cemento (Fonte: Rapporto di filiera 2020, Federbeton, 2021

In Italia, le imprese della filiera del cemento e del calcestruzzo per l'anno 2019 hanno mostrato valori economici in sostanziale crescita, indicatori di un recupero che era in via di rafforzamento, prima dell'arrivo della pandemia. Dalla fine di febbraio 2020, il precipitare dell'emergenza sanitaria ha determinato un forte impatto negativo sull'economia del Paese interessando duramente il comparto delle costruzioni e quindi anche della filiera del cemento colpita dalla chiusura obbligatoria degli impianti produttivi.

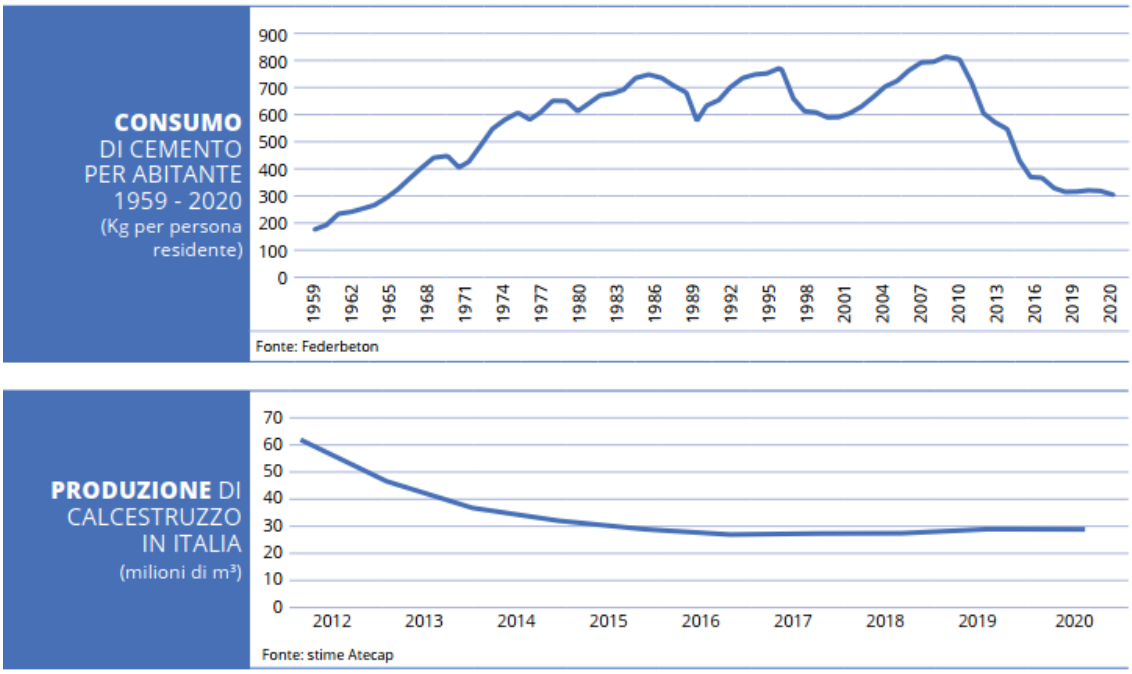


Figura 1.4: Consumi di cemento in Italia (Fonte: Rapporto di filiera 2020, Federbeton e stime ATECAP, 2021)

Gli andamenti produttivi sull'intero territorio nazionale sono differenti (Figura 1.4); vi è una diminuzione nell'area settentrionale del Paese (-8.5%) e nell'area centrale inclusa la Sardegna (-10.6%) mentre al Sud e in Sicilia vi è un leggero incremento della produzione la produzione (+1.3%). Le previsioni–ipotizzando un'evoluzione positiva dello scenario pandemico–tenuto conto anche degli incentivi per le riqualificazioni edilizie (Superbonus), della volontà di investire sul rilancio delle infrastrutture e l'avvio del PNRR (Piano Nazionale di Ripresa e Resilienza), sono per un ulteriore consolidamento della crescita dei consumi con un range compreso tra +3% e +6%.

1.6 Strategie per la riduzione delle emissioni

Se l'industria del cemento fosse un paese, sarebbe il terzo emettitore di anidride carbonica (CO2) del mondo. Circa il 50% delle emissioni sono dovute al processo della reazione chimica di dissociazione del calcare, e non possono essere eliminate aumentando l'efficienza o cambiando combustibile. Un altro 40% deriva dalla combustione di fonti fossili per riscaldare le fornaci; il rimanente 10% deriva dalle attività di estrazione dei fossili e dal loro trasporto. Pertanto, le emissioni del cemento dipendono dalle proporzioni di clinker usato per ogni tonnellata di cemento. Il tipo di combustibile e l'efficienza del sistema di produzione hanno un loro impatto[24]. Il comparto delle costruzione è un settore che guarda al futuro in una chiave sempre più sostenibile, per la mitigazione dei cambiamenti climatici e l'implementazione di modelli di economia circolare.
L'Unione Europea a fine 2019, ha lanciato il Green Deal, la strategia di crescita mirata a trasformare l'UE in una società dotata di un'economia moderna, efficiente sotto il profilo delle risorse, competitiva e carbon neutral al 2050.
Il raggiungimento di questi obiettivi ovviamente non può prescindere dalla definizione di strategie di de-carbonizzazione per i settori industriali che sono i più impattanti dal punto di vista carbonico (Figura 1.5).

Figura 1.5: Strategie di de-carbonizzazione (Fonte: Feberbeton, 2021)

A livello italiano, il settore del cemento rappresenta circa il 8,6% delle emissioni totali nazionali, il raggiungimento degli obiettivi di de-carbonizzazione pertanto passa anche per la filiera del cemento.Il mercato italiano del cemento e del calcestruzzo in accordo con gli obiettivi del Green Deal, ha come scopo quello di diventare protagonista della sfida europea verso la carbon neutrality, definendo una propria strategia di de-carbonizzazione che ha tra i punti di riferimento anche i principali indirizzi elaborati a livello internazionale, tra cui CEMBUREAU (The European Cement Association) e WBCSD (World Business Council For Soustainable Development), che prevedono una riduzione delle emissioni di CO2 del 55% al 2030 rispetto hai livelli del 1990 e di $CarbonNeutrality$ al 2050.

Il percorso verso la de-carbonizzazione tuttavia, non è privo di ostacoli, ad esso sono legati sostanziali investimenti a cui si aggiunge l'aumento dei costi di produzione.
Alcune delle strategie sviluppate sono immediatamente applicabili (Figura 1.6), come l'utilizzo di combustibili alternativi in sostituzione a quelli fossi, che permetterebbero una riduzione delle emissioni fino al 12%; altri interventi invece richiedono una fase di sviluppo, in particolare per quanto riguarda le tecnologie di cattura della CO2. Le azioni individuate da $FederbertonConfindustria$ per il raggiungimento degli obiettivi di mitigazione prevedono il ricorso a:

- gas natuale e idrogeno (-3% di emissioni);
- energia rinnovabile ed efficienza energetica (-5% di emissioni);
- produzione di cementi innovativi, mantenendo invariati gli standard di qualità e sicurezza del materiale (-10% di emissioni)
- utilizzo di materiali di sostituzione con contenuto inferiore di carbonio (-6% di emisssioni);
- implementazione di tecnologie "carbon capture" capaci di catturare la CO2 emessa dagli impianti produttivi (-43% di emissioni);
- mobilità sostenibile, approvvigionamento locale e trasporti green (-16% di emissioni);
- ottimizzazione della quantità di calcestruzzo nelle costruzioni (-5% di emissioni)

Figura 1.6: Leve di de-carbonizzazione (Fonte: Feberbeton, 2021)

Al fine di raggiungere tali obiettivi la politica interna Italiana si sta impegnando nello snellimento della burocrazia e favorendo l'aumento del livello tecnologico delle imprese, mediante lo stanziamento di fonti. Nel PNRR (Piano Nazionale di Ripresa e Resilienza - 2021), il settore della ricerca rappresenta la base fondamentale, per esso sono previsti degli stanziamenti nell'ordine dei 350 milioni di euro. Inoltre, il PNRR introduce importanti misure come il Superbonus per il settore edilizio che prevede la riqualificazione e l'adeguamento antisismico. Tuttavia, uno dei rischi che potrebbe apportare il perseguimento dell'obiettivo di decarbonizzazione è quello di perdere competitività rispetto alle industrie dei Paesi extra UE, a tal proposito, la politica UE sta valutando la possibilità di introdurre un meccanismo di adeguamento definito CBAM (Carbon Border Adjustment Mechanism) assicurando ce il prezzo delle importazione comprenda il costo del loro contenuto di carbonio, al fine di assicurare che gli obiettivi climatici europei non siano compromessi dalla delocalizzazione della produzione in paesi con politiche ambientali meno ambiziose. Il percorso per la decarbonizzazione del settore del cemento, sarà un sfida che richiede la partecipazione degli attori pubblici con strumenti idonei a supporto delle imprese in grado di cogliere le sfide della decarbonizzazione.

Come prefigurato da Federbeton, "richiederà un coordinamento con le istituzioni, finalizzato a facilitare la transizione ecologica, anche attraverso finanziamenti non riducibili al ristretto orizzonte temporale del Recovery Fund". [25]

Capitolo 2

Materiali e metodi

In questo primo capitolo verranno illustrati i materiali e le normative utilizzate per la caratterizzazione fisica e chimica dei materiali utilizzati per il confezionamento della bio-malta.

2.1 Ceneri di rifiuto di legno (WWA)

Per cenere di legno si intende uno dei prodotti della combustione (ossidazione) del legno ad opera dell'ossigeno dell'aria. Questo processo produce sostanze gassose (principalmente CO_2, NO_x), fumi (sospensioni di particelle solide in aria) e ceneri (residuo solido depositato). L'obiettivo principale della combustione del legno è quello di utilizzare il calore prodotto durante la combustione per il teleriscaldamento e/o per la produzione di energia elettrica, le ceneri prodotte durante questo processo devono essere opportunamente smaltite. Ogni anno vengono prodotte circa 75000 tonnellate di ceneri di legno.circa il 70% delle ceneri di legno prodotte viene conferito in discarica; il 20% viene applicato sulla terra come supplemento del suolo e il restante 10% è stato utilizzato per applicazioni varie [26] inclusi materiali da costruzione, recupero dei metalli e controllo dell'inquinamento [27]. Oggigiorno, le ceneri di legno sono in gran parte depositate in discariche. Ai sensi di un uso sostenibile, è auspicabile, per quanto possibile, riciclare le ceneri di legno. È quanto stabilisce l'ordinanza sulla prevenzione e lo smaltimento dei rifiuti ($OPSR$), entrata in vigore il 1° gennaio 2016.
La cenere di legno utilizzata in questo lavoro di tesi proviene da una centrale di cogenerazione alimentata (Figura 2.1) a cippato con una potenza di 1 MW elettrico e 4 MW termici situata nel comune di Busca in provincia di Cuneo (Piemonte, Italia).

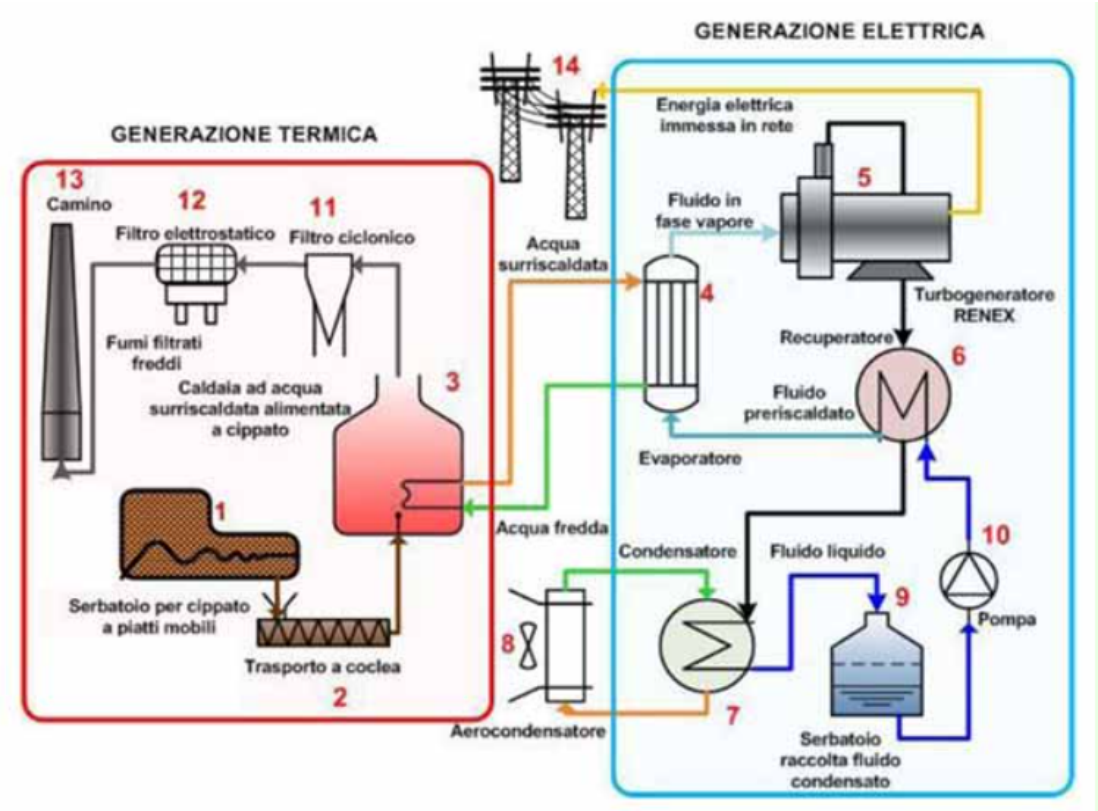


Figura 2.1: Schema di funzionamento tipico OCR

Mediante la consultazione della piattaforma web A.I.D.A (Advanced and Innovative Tool for Developing feasibility Analysis of biomass plants), messa a disposizione dall'Enea, è stato possibile valutare ed esaminare i potenziali delle biomasse ligno-cellulosiche comunali nel territorio del comune di Busca e nella provincia di Cuneo.
I quantitativi di scarti agricoli e di materiale legnoso, espressi in tonnellate di sostanza secca prodotte in un anno a livello provinciale ammontano a circa 597.986,14 t/anno. La quasi totalità delle biomasse ligno-cellulosiche sono costituite da scarti agricoli pari a circa 540.840 t prodotti in un anno, mentre la frazione derivante da legno foresta e pari a 57.092 tonnellate all'anno. La biomassa da colture energetiche e invece 53,17 tonnellate ad ettaro.
La quantità di ceneri (Biochar) in uscita dall'impianto può essere fino a 10% del materiale d'ingresso, variabile in funzione della qualità e dimensione del materiale.
Ipotizzando, quindi, che la biomassa in ingresso alla centrale sia 1 ton si avranno 100 kg di biochar, ovviamente il tutto dipende dalle caratteristiche del cippato come già detto.

2.1.1 Normativa di riferimento

Vengono di seguito riportate le principali normative di riferimento che disciplinano l'utilizzo delle ceneri come rinforzo strutturale delle matrici cementizie.

- **PD CEN/TR 15840:2009**: Valutazione della conformità delle ceneri volanti per calcestruzzo.Linee guida per l'applicazione della EN 450-2.
- **UNI EN 1097-5:2008** : Prove per determinare le proprietà meccaniche e fisiche degli aggregati - Parte 5: Determinazione del contenuto d'acqua per essiccazione in forno ventilato,
- **UNI EN 450-1:2012**: Cenere volante per calcestruzzo.Definizione, specifiche e criteri di conformità,
- **UNI EN 15933:2012**: Fanghi, rifiuti organici trattati e suolo — Determinazione del pH,
- **UNI EN 1097-6:2013**: Prove per determinare le proprietà meccaniche e fisiche degli aggregati - Parte 7: Determinazione della massa volumica del filler - Metodo con picnometro,
- **UNI EN 196-2:2013**: Metodo di prova del cemento. Parte 2: Analisi chimica del cemento,
- **UNI EN 14227-4:2013**: Miscele legate idraulicamente. Specifiche. Ceneri volanti per miscele legate idraulicamente,
- **UNI CEN/TS 15937:2013**: Fanghi, rifiuti organici trattati e suolo - Determinazione della conduttività elettrica specifica,
- **UNI EN 14997:2015**: Caratterizzazione dei rifiuti — Prova di comportamento alla lisciviazione — Influenza del pH sulla lisciviazione con controllo continuo del pH,
- **UNI EN 451-1:2017-TC**: Modifiche rilevate. Metodo di prova delle ceneri volanti,
- **UNI EN 451-2:2017**: Metodo di prova delle ceneri volanti. Determinazione del titolo mediante setacciatura a umido,
- **ASTM C618-19**: Specifiche standard per ceneri volanti di carbone e pozzolana naturale grezza o calcinata per l'uso nel calcestruzzo,
- **ASTM E1755-01:2020**: Metodo di prova standard per le ceneri nella biomassa
- **ASTM D1102-84:2021**: Metodo di prova standard per la cenere nel legno.

2.1.2 Caratterizzazione fisica

Con caratterizzazione fisica si intende l'identificazione delle proprietà fisiche dei materiali, in relazione al loro comportamento in funzione degli agenti esterni , quali calore, gravità, elettricità, ecc.
Le principali proprietà fisiche valutate per i rifiuti di cenere di legno (WWA) sono:

- analisi granulometrica;
- contenuto di umidità;
- densità;
- fabbisogno idrico;
- finezza;
- conducibilità elettrica.

2.1.2.1 Analisi granulometrica

Definire la granulometria di un sedimento, in questo caso delle ceneri di rifiuto di legno (WWA) (Figura 2.2), permette di definire le dimensioni delle particelle che lo compongono al fine di avere una prima classificazione. Nel caso specifica l'analisi granulometrica è stata eseguita facendo riferimento alla UNI EN 451-2:2017[28]. La separazione meccanica è stata eseguita utilizzando un'apposita batteria di setacci con dimensione delle maglie che diminuiscono verso il basso. I setacci sono stati impilati su una setacciatrice meccanica che mediante un azione vibrante e sussultoria, favorisce il passaggio dei granelli. Al termine ciascuna aliquota è stata pesata, insieme alla frazione presente nel contenitore di raccolta. Il risultato ottenuto viene più chiaramente reso visibile attraverso la creazione di un grafico in scala logaritmica, riportante:

- sull'asse delle ascisse, la percentuale passante [%] ovvero la percentuale di materiale più fine che passa attraverso la maglia del setaccio stesso;
- sull'asse delle ordinate, il diametro minimo [mm] della maglia del setaccio.

Al fine di dare una caratterizzazione granulometrica alle ceneri di legno (WWA) sono stati utilizzati i setacci relativi al passante (Tabella 2.1):

Tabella 2.1: Curva granulometrica delle ceneri di rifiuto di legno (WWA)

Setacci	Diametro [mm]
	16.000
	8.000
	4.750
	2.360
	1.180
	0.600
	0.351
	0.246
	0.175
	0.088
	0.043
	0.025

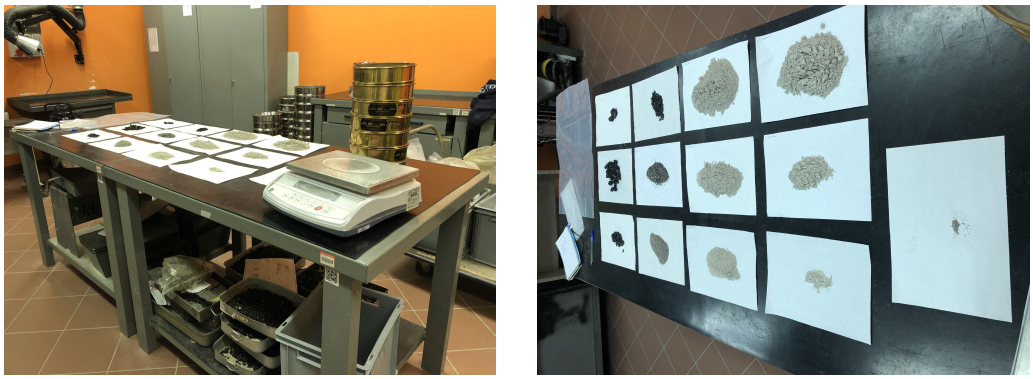


Figura 2.2: Analisi granulometrica sulle ceneri di rifiuto di legno (WWA)

L'analisi granulometrica sulle ceneri di rifiuto di legno (WWA) è stata eseguita mediante l'ausilio della seguente strumentazione:

- setacci e setacciatrice meccanica (Figura:2.3);
- bilancia di precisione $\pm 1g$;
- strumentazione addizionale (cucchiaio, vassoi, pennelli, buste di plastica con idonee chiusure ed altri).

Figura 2.3: Setacciatrice meccanica

2.1.2.2 Contenuto d'acqua

Il contenuto d'acqua indica la quantità di umidità nel campione, come percentuale del peso originale del campione (umido).
La determinazione del contenuto d'acqua delle ceneri di rifiuto di legno (WWA) è stata effettuata mediante essiccazione in a forno ventilato,in riferimento alla UNI EN 1097-5:2008 [29].

La massa minima della porzione di prova è stata preparata come da normativa sulla base delle dimensioni del setaccio [mm], come segue:

- Se $D \geq 1.0mm$, la massa minima (in chilogrammi) deve essere 0.2D;
- Se $D < 1.0mm$, la massa minima deve essere 0.2 kg.

Inizialmente è stato necessario pesare e registrare la massa dei vassoio per contenere la porzione di prova durante l'asciugatura (M_2). Dopo aver posizionato la porzione di prova umida sui vassoi occorre pesare, al fine di determinare la massa della porzione stessa (M_1) sottraendo a questa la massa dei vassoi (M_2).
In seguito i vassoi vengono essiccati in forno a (110 ± 5°C) fino a raggiungere una massa costante, ovvero finché le pesate successive all'essiccazione a distanza di almeno 1h non abbiamo differenze superiore allo 0.1%.
Al fine di stabilire se la massa costante (M_3) è stata raggiunte è stato necessario raffreddare la teglia a temperatura ambiente e successivamente pesare il vassoio contenente la porzione di prova (M_{di}) ricordando di sottrarre la massa del vassoio stesso (M_2).
Tale operazione è stata ripetuta fino a quando la differenza tra due determinazioni successive è inferiore allo 0,1% ovvero il raggiungimento della massa costante (M_3).
Il valore del contenuto d'acqua (w) è stata quindi determinato mediante la seguente formula (Equazione 2.1):

$$w = \frac{100 * (M_1 - M_3)}{M_3} \tag{2.1}$$

Dove:

- M_1 è la massa della porzione da analizzare, i grammi;
- M_3 è la massa della porzione di prova essiccata, i grammi.

La valutazione del contenuto d'acqua sulle ceneri di rifiuto di legno (WWA) è stata eseguita mediante l'ausilio della seguente strumentazione:

- crogiolo;
- forno ventilato;
- bilancia di precisione $\pm 1g$;
- essiccatore con cristalli di gel di silice (Figura: 2.4),
- strumentazione addizionale (cucchiaio, vassoi, pennelli, buste di plastica con idonee chiusure ed altri).

Figura 2.4: Essiccatore con cristalli di gel di silice

2.1.2.3 Densità e fabbisogno di acqua delle particelle

La densità di una qualsiasi sostanza è espressa dal rapporto tra la massa e il volume della sostanza stessa. Al fine di determinare tale grandezza è stato adottato il metodo del picnometro in riferimento alla UNI EN 1097-6:2013 [30].
La normativa prevede di utilizzare tre diversi picnometri, la quantità di cenere di rifiuto di legno (WWA) utilizzata è stata pari a circa 5g.
La WWA è stata immersa all'interno dell'acqua distillata inserita nel picnometro per metà del suo volume. Questi sono stati immersi in una vasca con acqua ad una temperatura di circa 22°C per 24 ore (Figura:2.5). Dopodiché, tutti e tre i picnometri sono stati messi sotto cappa per creare il sottovuoto e si è proceduto con il riempimento totale del picnometro per mezzo di acqua distillata; a questo punto si è proceduto con la determinazione della massa apparente in acqua del picnometro contenente il campione del materiale saturo (M_2). Tolta l'acqua dal picnometro, il campione di WWA è stato posto all'interno di una bacinella, facendo attenzione a distribuirlo in maniera uniforme, ed è stato esposto ad una corrente d'aria moderatamente calda per favorire l'essiccazione. Dopo essere stato raffreddato a temperatura ambiente, per verificare l'effettiva essiccazione superficiale è stato riempito uno stampo conico con parte della porzione essiccata pestellando per 25 volte. Verificata l'effettiva essiccazione, il campione è stato asciugato superficialmente con un panno umidità e si è proceduto con la determinazione della massa in aria del campione saturo a superficie asciutta (M_1).
Infine, i campioni sono stati essiccati in forno a 110°C fino al raggiungimento della massa costante (M_4).

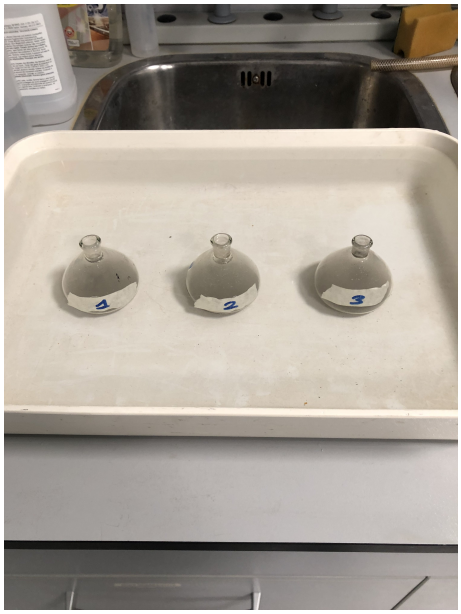


Figura 2.5: Immersione in acqua distillata dei picnometri per la valutazione della densità e del fabbisogno di acqua delle particelle di WWA

La normativa riporta inoltre, le formule necessarie alla determinazione della densità della cenere (WWA) in diverse condizioni e la determinazione del fabbisogno di acqua delle particelle (W_{a24h}).

- ρ_A: Massa volumica apparente dei granuli [g] (Equazione2.2);

$$\rho_A = \frac{M_4}{M_4 - (M_2 - M_3)} \tag{2.2}$$

- ρ_{RD}: Massa volumica dei granuli pre-essicati in stufa [g] (Equazione2.3);

$$\rho_{RD} = \frac{M_4}{M_1 - (M_2 - M_3)} \tag{2.3}$$

- ρ_{SSD}: Massa volumica dei granuli in condizioni sature a superficie asciutta [g] (Equazione2.4);

$$\rho_{SSD} = \frac{M_1}{M_1 - (M_2 - M_3)} \tag{2.4}$$

- W_{a24h}:Fabbisogno d'acqua dei granuli [%] (Equazione2.5).

$$W_{a24h} = \frac{100 * (M_1 - M_4)}{M_4} \tag{2.5}$$

La valutazione della densità e fabbisogno di acqua delle ceneri di rifiuto di legno (WWA) è stata eseguita mediante l'ausilio della seguente strumentazione:

- picnometri;
- forno ventilato;
- bilancia di precisione $\pm 1g$;
- essiccatore con cristalli di gel di silice (Figura: 2.4),
- cappa sottovuoto;
- strumentazione addizionale (cucchiaio, vassoi, panno assorbente ed altri).

2.1.2.4 Finezza

La finezza delle ceneri (WWA) è stata determinata mediante l'applicazione della UNI EN 450-1:2017 [31], ed è espressa come proporzione in massa in percentuale della cenere trattenuta quando setacciata su un setaccio con maglie di 0,045 mm. Il campione è stato determinato mediante setacciatura ad umido secondo la UNI EN 451-2:2017 [28] e secondo normativa deve rientrare nei limiti delle categorie di seguito specificate:

- **Categoria N**: il campione non deve superare il 40% in massa e non deve variare di oltre ± 10 punti percentuali dal valore dichiarato, ;
- **Categoria S**: il campione non deve superare il 12% in massa.
  I limiti di variazione del titolo di ± 10 punti percentuali non sono applicabili.

La valutazione della finezza delle ceneri di rifiuto di legno (WWA) (Figura 2.6) è stata eseguita mediante l'ausilio della seguente strumentazione:

- setacci e setacciatrice meccanica (Figura:2.3);
- bilancia di precisione $\pm 1g$;
- strumentazione addizionale (cucchiaio, vassoi, pennelli, buste di plastica con idonee chiusure ed altri).

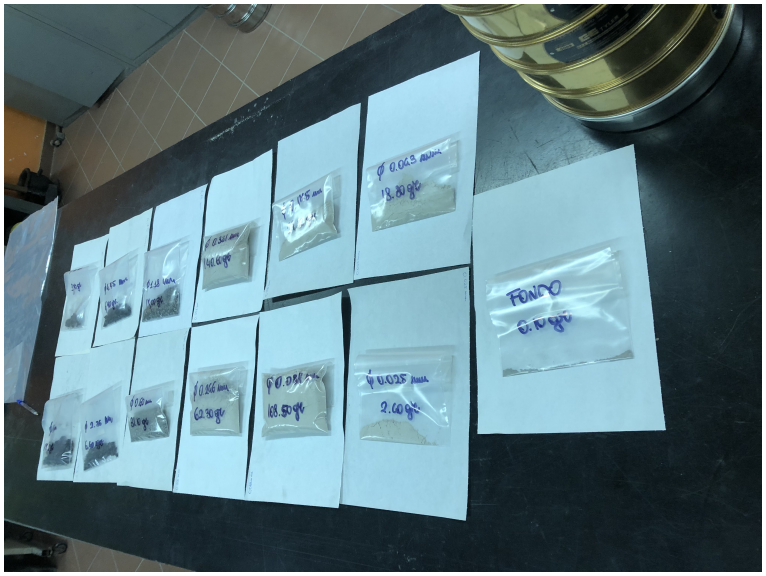


Figura 2.6: Determinazione della finezza delle ceneri legno (WWA)

2.1.2.5 Conducibilità elettrica

La perdita all'accensione è stata determinata secondo i principi del metodo descritti nella UNI EN 15937:2013. [32]
La conducibilità elettrica è stata misurata in una sospensione con rapporto solido/liquido 1:2,5 usando acqua distillata (dH_2O) e nello specifico 100g di ceneri di rifiuto di legno (WWA) mediante l'ausilio della seguente strumentazione:

- bilancia di precisione $\pm 1g$;
- conduttimetro con sonde multi-parametriche (Figura:2.7);
- strumentazione addizionale (cucchiaio, beker ed altri).

Figura 2.7: Conduttimetro con sonde multi-parametriche

2.1.3 Caratterizzazione chimica

2.1.3.1 Perdita media dell'accensione al fuoco (LOI)

La perdita all'accensione è stata determinata secondo i principi del metodo descritti nella UNI EN 196-2:2013. [33]
In un crogiolo precedentemente pesato e tarato è stato riposto (1.00 ± 0.05)g di cenere di rifiuto di legno (WWA). Il crogiolo coperto è stato riposto all'interno di un forno elettrico controllato a (950 ± 25)°C.
Dopo aver riscaldato per 5 minuti è stata tolto il coperchio del crogiolo e l'alloggiamento del crogiolo stesso all'interno del forno è continuata per altri 10 minuti; passati questi il crogiolo è stato raffreddato a temperatura ambiente all'interno dell'essiccatore.
Tale operazione è stata ripetuta fino a quando la differenza tra due determinazioni successive è inferiore allo 0,1% ovvero il raggiungimento della massa costante.
La normativa riporta inoltre la formula che permette di valutare la perdita osservata in percentuale (Equazione 2.6):

$$w = \frac{100 * (M_1 - M)}{M_1} \tag{2.6}$$

Dove:

- M è la massa della porzione di prova, i grammi;
- M_1 è la massa della porzione di prova essiccata, i grammi.

In seguito alla determinazione della percentuale di perdita la UNI EN 450-1:2012 [31] definisce le diverse categorie all'interno delle quali possono ricadere le ceneri per poter essere utilizzate nel calcestruzzi:

- **Categoria A**: non superiore al 5.0% in massa;
- **Categoria B**: non superiore al 7.0% in massa;
- **Categoria C**: non superiore al 9.0% in massa.

Lo scopo di questo requisito è limitare il residuo di carbonio incombusto nelle ceneri.

La valutazione della media all'accensione al fuoco (LOI) delle ceneri di rifiuto di legno (WWA) è stata eseguita mediante l'ausilio della seguente strumentazione:

- forno elettrico (Figura 2.8);
- bilancia di precisione $\pm 1g$;
- essiccatore con cristalli di gel di silice (Figura: 2.4),
- strumentazione addizionale (cucchiaio, crogiolo, guanti, pinza ed altri).

Figura 2.8: Forno utilizzato per la prova di perdita all'accensione (LOI)

2.1.3.2 Valutazione del pH

Il pH è stato determinato secondo i metodi descritti dal UNI EN 15933:2012 [34] e dal UNI EN 14997:2015 [35].
Il pH è stato misurato in una sospensione con rapporto solido/liquido 1:2,5 in acqua distillata con un elettrodo pH dopo 1 ora di agitazione.
Nello specifico sono stati utilizzati 100g di ceneri di rifiuto di legno (WWA).

La valutazione del pH delle ceneri di rifiuto di legno (WWA) è stata eseguita mediante l'ausilio della seguente strumentazione:

- bilancia di precisione $\pm 1g$;
- pH-metro;
- strumentazione addizionale (cucchiaio, beker ed altri).

2.1.3.3 Test di diffrazione dei raggi X (DRX)

Il diffrattometro a raggi X (XRD - X-ray diffraction) utilizzato è un modello Rigaku Gigerflex (Figura 2.9).

Figura 2.9: Diffrattometro a Raggi X (DRX)

Un diffrattometro a raggi X produce radiazioni o energia nelle frequenze dei raggi X, in base alla tipologia di materiale da analizzare, questa tecnica si divide in:

- diffrazione su cristallo singolo (SC-XRD), in grado di fornire informazioni tridimensionali sulla natura elettronica e dei moti termici di ogni atomo, tuttavia questa tecnica è difficile da applicare poiché non è facile ottenere singoli cristalli e per questo viene poco utilizzata;
- diffrazione di polveri (XRPD), molto più diffusa perché permette di quantificare le varie componenti di un campione solido e ricavare così informazioni sulla struttura cristallina e la dimensione dei cristalli.

La struttura cristallina di un materiale può essere definita come una porzione di spazio che contiene un sistema periodico, costituito da atomi equidistanti e paralleli che genera il cristallo, definito anche cella elementare.

Quindi, una radiazione di raggi X che interagisce con un cristallo interagisce essenzialmente con un elevato numero di discontinuità agenti come reticolo di diffrazione, in cui ogni atomo diventa una sorgente secondaria di radiazione, si ha così un processo di scattering elastico.

Il materiale analizzato è stato finemente macinato con l'ausilio di un mortaio, alloggiato all'interno di un porta campione e investito da un fascio di raggi X monocromatici.
Tipicamente i diffrattrometri si basano sullo schema di Bragg-Brentano (Figura 2.10), che consiste nel mantenere fissa la sorgente ai raggi X, cambiando contemporaneamente l'angolo incidente e quello di rivelazione (θ-θ, con sorgente mobile e campione fisso o viceversa).

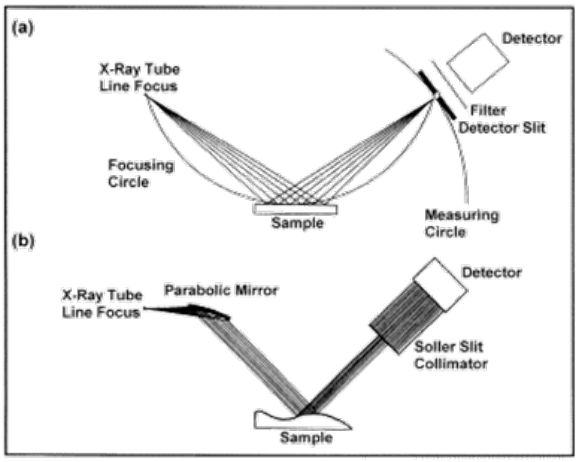


Figura 2.10: (a) messa a fuoco di Bragg-Brentano, (b) geometria del fascio parallelo con gli specchi di Göbel (b) (Fonte: digilander.libero.it

Il diffrattometro di polveri (XRPD) misura l'intensità diffratte solo per distanze radiali, secondo la legge di Bragg (Equazione 2.7):

$$d_{hkl} = \frac{2 \cdot \sin(\theta)}{\lambda} \tag{2.7}$$

Dove:

- d è la distanza tra due piani cristallini appartenenti alla stessa "famiglia";
- θ è l'angolo di incidenza;
- λ è la lunghezza dell'onda monocromatica del fascio incidente di raggi X con la superficie del campione solido.

Tutte le riflessioni equivalenti per simmetria si sovrappongono completamente producendo uno spettro di diffrazione che costituisce l'impronta digitale del materiale; consentendo l'identificazione di un materiale incognito mediante il confronto con una libreria di spettri di sostanze note.

L'analisi sullo spettro (Figura 2.11) può essere effettuata mediante due metodi quantitativi:

- Metodo Reference Internsity Ratio (RIR), che tiene conto del rapporto tra le altezze dei picchi e fornisce una maggiore accuratezza se si usano le intensità integrate (area/tempo di conteggio);
- Metodo Rietveld, basato sulla minimizzazione della differenza tra uno spettro di polveri misurato ed uno calcolato, mediante il metodo dei minimi quadrati.

In questo lavoro di tesi si è preferito adottare il Metodo Rietveld perché più significativo vista la tipologia del materiale analizzato.
Il principale limite del metodo delle polveri (XRPD) nell'analisi strutturale deriva dalla necessità di ricostruire geometricamente la mutua rete tridimensionale a partire da dati unidimensionali.

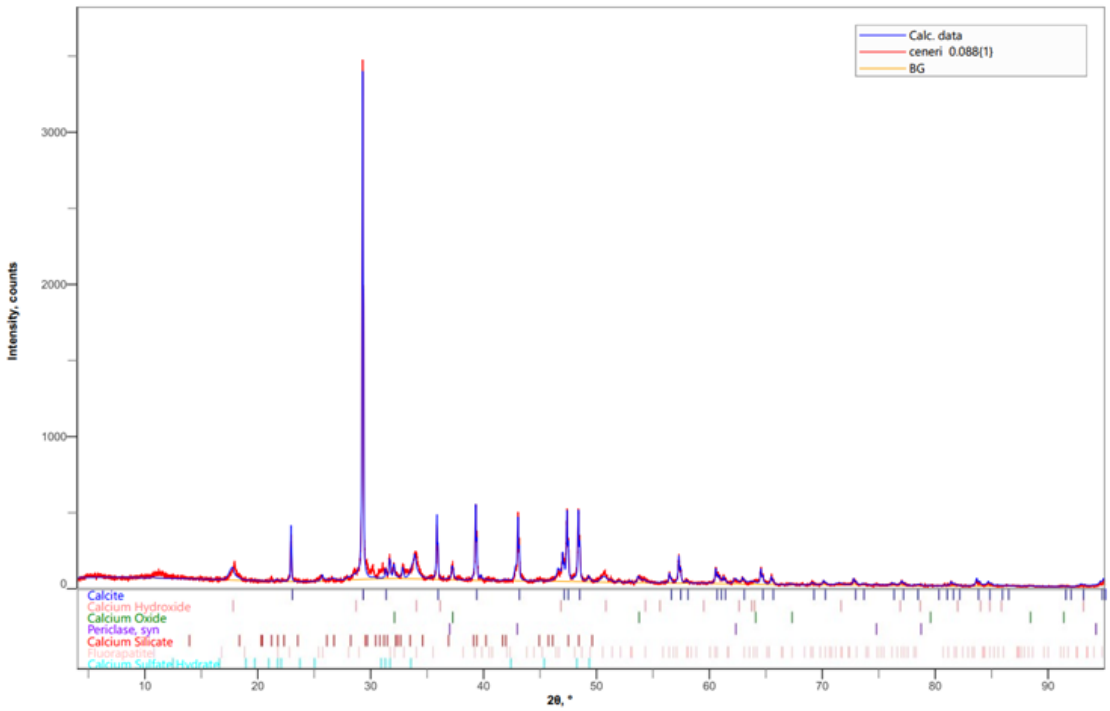


Figura 2.11: Spettro tipo ottenuto mediante analisi DRX con il Metodo Rietveld

2.1.3.4 Analisi al microscopio elettronico (SEM)

Il SEM, microscopio elettronico a scansione, è uno strumento mediante il quale è possibile effettuare indagini distruttive grazie all'interazione tra un fascio di elettroni e il campione, oggetto dell'indagine. Questo tipo di analisi ci permettere di ottenere informazioni di tipo morfologico e strutturale, oltre che informazioni relative alla natura chimica del campione analizzato.
Il campione analizzato è stato opportunamente preparato, incollandolo su degli stub con resine epossidiche e metallizzandolo (Figura 2.12), con un film di oro di spessore noto (25mm), in maniera tale da rendere la superficie più conduttiva.
Il microscopio elettronico è un tipo di microscopio che sfrutta, come sorgente di radiazioni, gli elettroni. Gli elettroni hanno una lunghezza d´onda di gran lunga minore rispetto a quella dei fotoni e dato che il potere di risoluzione di un microscopio è inversamente proporzionale alla lunghezza d´onda della radiazione che utilizza, usando elettroni si raggiunge una risoluzione parecchi ordini di grandezza superiore.

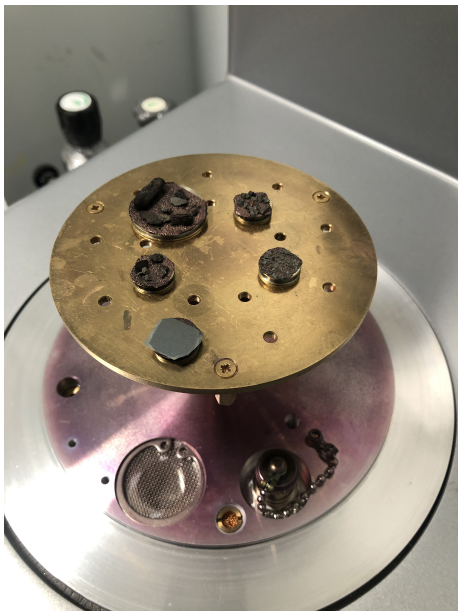


Figura 2.12: Stub post-metallizzazione

L'intera colonna di elettroni deve essere sotto vuoto per proteggerla da contaminazioni, vibrazioni o rumore. Il vuoto consente di ottenere un'immagine ad alta risoluzione inoltre aumenta anche la capacità da parte dei detector presenti nel SEM elettronici di raccogliere i segnali generati (elettroni secondari e raggi X) (Figura 2.13).

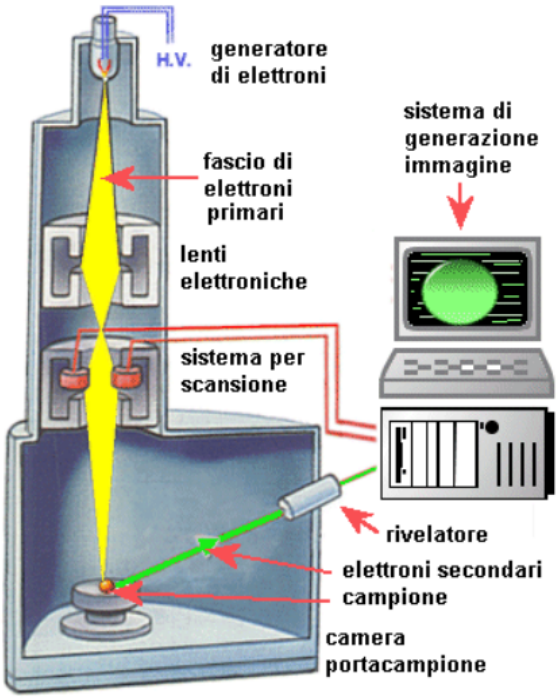


Figura 1- Schema generale di funzionamento di un SEM

Figura 2.13: Rappresentazione schematica delle componenti base del SEM (Fonte: https://www.microbiologiaitalia.it/microscopia/il-microscopio-elettronico/)

L'analisi chimica elementare viene realizzata misurando l'energia e la distribuzione dell'intensità dei raggi X generati dal fascio elettronico sul campione utilizzando un rilevatore a dispersione di energia EDS (spettrometria per dispersione di energia). [36] Le analisi possono essere :

- analisi qualitative, permettono la visualizzazione dello spettro di emissione; consentendo l'individuazione dei diversi elementi e relative proporzioni, che compongono il provino;
- analisi semi-qualitative forniscono una mappa semiquantitativa della distribuzione dell'elemento sulla superficie del campione. Più mappe relative a diversi elementi possono essere opportunamente combinate per discriminare le diverse fasi;
- analisi quantitative permettono di valutare le concentrazioni degli elementi che compongono il campione in esame;
- analisi morfoscopiche.

In questo lavoro di tesi le prove maggiormente effettuate sono state di tipo qualitativo e morfoscopiche.

2.1.3.5 Spettrometria Raman

La spettrometria Raman è una tecnica molto utile per identificare una sostanza, monitorare processi di cristallizzazione e individuare i meccanismi di reazione e la cinetica. Le informazioni restituite da una spettroscopia Raman si ottengono mediante un processo di diffusione o scattering della luce fornendo uno spettro caratteristico delle specifiche vibrazioni di una molecola ossia di definire la sua "impronta digitale", in maniera tale da comprendere meglio una reazione.
Il principio di funzionamento è semplice (Figura 2.14), su una area del campione viene fatta incidere una radiazione, un microscopio raccoglie la luce diffusa che viene analizzata dallo spettrometro.

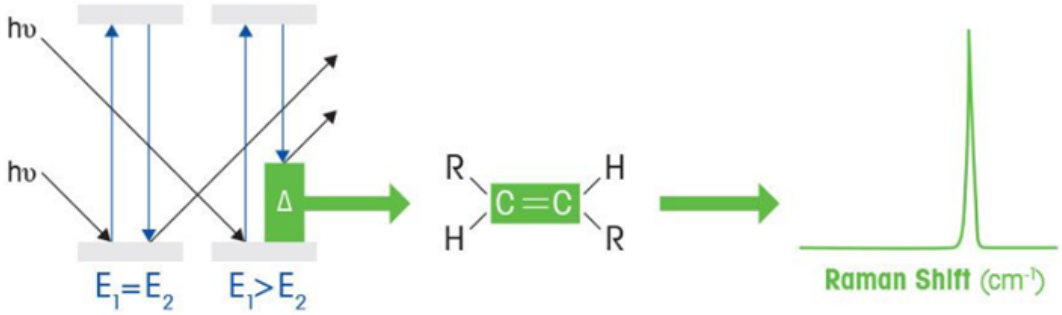


Figura 2.14: Funzionamento base della spettrometria Raman (Fonte: https://www.mt.com/it/it/home/applications/L1$_{A}utoChem_{A}pplications/Raman-Spectroscopy.html$)

La spettrometria Raman consiste nell'analisi dell'interazione della luce con le molecole di gas, di liquido o di un solido; durante tale iterazione parte di energia elettromagnetica viene scambiata con l'eccitazione o con la distruzione di un fonone del reticolo o della molecola irradiata. Il cristallo sul quale la radiazione incide inizia a vibrare ad un energia più alta o più bassa rispetto allo stato iniziale. Questa differenza nell'energia vibrazionale prende il nome di diffusione di anelastica, o effetto Raman.
Una quantità molto piccola di questi fotoni dopo la diffusione ha una frequenza diversa da quella del fotone incidente.

E' possibile distinguere 3 tipi differenti di scattering di Raman (Figura 2.15) a seconda dello stato finale a cui transita la molecola:

- scattering di Rayleight, quando il fotone emesso ha la stessa energia del fotone incidente, ossia lo stato finale ha la stessa energia di quello finale;
- scattering di Stokes, il fotone è emesso con minore energia, ossia lo stato finale ha maggiore energia di quello finale;
- scattering di Anti-Stokes, quando il fotone è emesso con maggiore energia, ossia lo stato finale ha minore energia di quello finale.

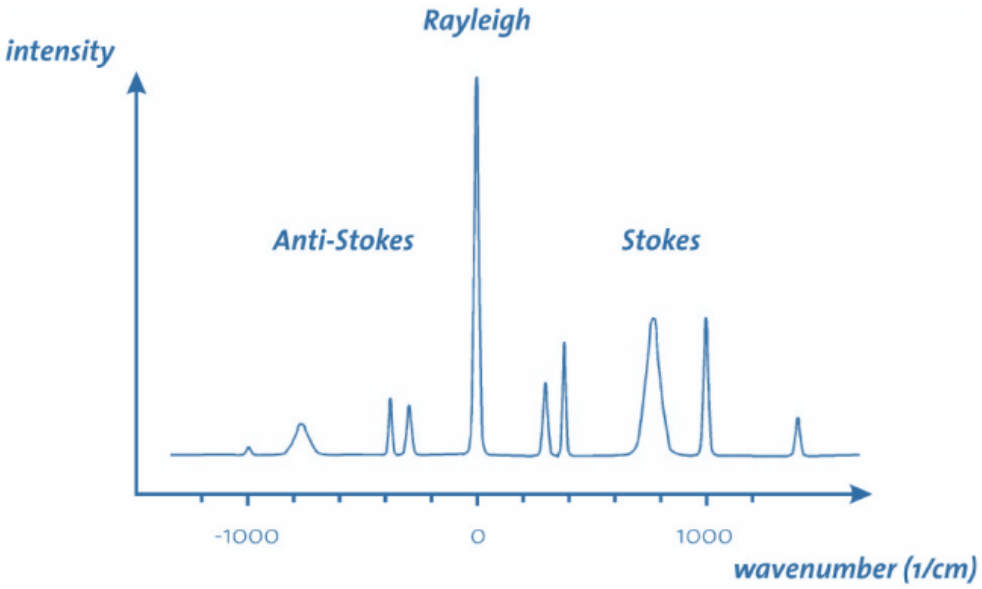


Figura 2.15: Tipico spettro Raman (Fonte: http://www.fisica.unina.it/documents/12375590/13725484/2903$_D$%2527$AvanzoA_1$6$-$10 $-$ 2019.pdf/2287a434 $-$ 5ffb $-$ 431d $-$ 990b $-$ c229482b5a73)

Nella definizione di un materiale è fondamentale la posizione dei picchi e la loro relativa distanza, sulla base dei quali è possibile determinare la composizione del materiale ignoto.
Dopo l'acquisizione dello spettro, questo viene analizzato come un "filmato molecolare" che fornisce le più importanti informazioni che caratterizzano il materiale mediante software di analisi specifici.

2.2 Bio-fibre

Le fibre naturali costituiscono una risorsa rinnovabile e sono disponibili in quasi tutto il mondo [37], tra queste vi sono anche le fibre di origine animale (Figura 2.16).
Come già detto nei precedenti paragrafi (1.3, 1.4), l'utilizzo delle fibre naturali nei materiali a base cementizia risale all'antichità. Le fibre di origini naturale come le fibre di lino, iuta, sisal, cocco e bambù nell'ultimo decennio sono state ampiamente utilizzate come rinforzo al fine di superare le carenze intrinseche nei conglomerati cementizi. [38] [39], [40] in particolare nelle applicazioni civili non strutturali a esempio come isolante, ma limitati rispetto alle fibre convenzionali. [41] [42] [43]
Sono numerose le caratteristiche che rendono l'utilizzo di tali fibre una buona alternativa all'utilizzo di rinforzi convenzionali (fibre di acciaio e le fibre polimeriche[44] [45] [46]) come il basso impatto ambientale, la biodegradabilità, il basso costo, la bassa densità. [47] [48] [49]
L'aggiunta delle fibre naturali inoltre migliora la resistenza a flessione, la tenacità alla frattura, la resistenza all'abbrasione, ritardando la fessurazione e riducendo l'ampiezza della fessura. [50] L'aggiunta di fibre nei materiali a base di cemento dipende da diversi fattori come la forza della matrice, il tipo di fibra, il modulo di elasticità della fibra, il rapporto di aspetto della fibra, l'orientamento della fibra e la dimensione dell'aggregato. [51]

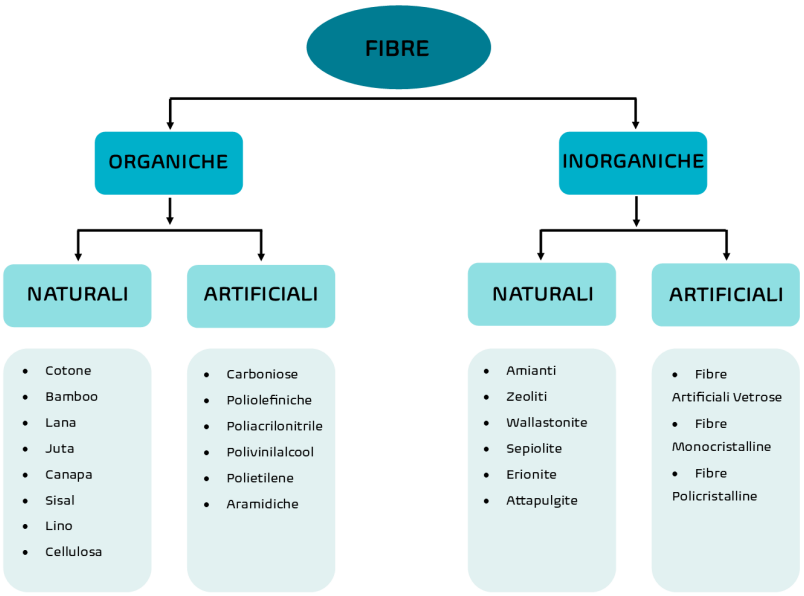


Figura 2.16: Classificazione delle fibre

Le fibre di origine animale possono essere suddivise in due categorie quelle:

- che si ricavano dal bulbo pilifero animale, come la lana di pecora, di alpaca, di vigogna, di cammello e le setole di maiale;
- ottenute per secrezione dai bozzoli di lepidotteri (baco da seta) o acari, come la seta e il bisso.

Queste sono costituite da sostanze proteiche, molecole provate da carbonio (C), Idrogeno (I), Ossigeno (O), azoto (N) e zolfo (S). La struttura della fibra e il suo aspetto dipendono dal posizionamento delle molecole di cui queste fibre sono costituite, da cui dipendono anche le sue qualità e caratteristiche meccaniche. [52] [53]
Le caratteristiche principali sono:

- igroscopicità, ovvero capacità di assorbire umidità;
- resistenza al calore, le fibre animali, come quelle vegetali, non fondono ma si decompongono;
- lenta combustione, le fibre animali bruciano lentamente e hanno più difficoltà rispetto a quelle vegetali di infiammarsi;
- proprietà coibentanti;
- buona tenacità, definita anche allungamento alla rottura, che dipende dal grado di cristallizzazione delle fibre.

2.2.1 Normativa di riferimento

Vengono di seguito riportate le principali normative di riferimento che disciplinano l'utilizzo delle fibre come rinforzo strutturale delle matrici cementizie.

- **UNI EN 11039-1-2:2003**: Calcestruzzo rinforzato con fibre d'acciaio; Parte I: Definizioni, classificazione e designazione; Parte II: Metodo di prova per la determinazione della resistenza di prima fessurazione e degli indici di duttilità;
- **UNI EN 14889-1-2:2006**: Fibre per calcestruzzo - Parte I: Fibre di acciaio; Parte II: Fibre polimeriche - Definizioni, specificazioni e conformità;
- **UNI EN 14721:2007**: Metodo di prova per calcestruzzo con fibre metalliche - Misurazione del contenuto di fibre nel calcestruzzo fresco e nel calcestruzzo indurito;
- **CEN EN 14651: 2007**: Metodo di prova per calcestruzzo con fibre metalliche - Misurazione della resistenza a trazione per flessione [limite di proporzionalità (LOP), resistenza residua];
- **CEN EN 1992-1-1:2004/A1:2014**:Eurocodice 2: Progettazione di strutture in calcestruzzo - Parte 1-1: Regole generali e regole per gli edifici;
- **UNI EN 206:2016**: Calcestruzzo: specificazione, prestazione, produzione e conformità;
- **NTC 2018** : Materiali e prodotti ad uso strutturale - Calcestruzzo fibrorinforzato (FRC).

2.2.2 Setole di maiale

Le setole non sono altro che i peli, che coprono il corpo, il dorso di alcuni animali, in particolare quelli maiale crescono sopra la schiena dell'animale (Figura 2.17). Il loro principale utilizzo dopo un opportuno trattamento (pulitura, sbiancamento) è per la produzione di pennelli, spazzole e altri simili.

L'utilizzo delle setole di maiale all'interno delle malte fibrorinforzate potrebbe essere una conveniente soluzione al fine di migliorare le proprietà meccanica e la durabilità dei materiali a base d cemento (CBM), oltre che essere un'ottima soluzione al fine di mitigare i problemi ambientali legati allo smaltimento di questi nell'industria della carne suina in accordo con il concetto di End Of Waste. [50] Infatti, la produzione mondiale della carne suina è di circa 325 milioni di tonnellate l'anno nel 2019. In Europa ogni anno vengono prodotte circa 890.000 tonnellate di rifiuti suini e i costi di gestione di questi raggiungono i 20,7 milioni di euro l'anno.[54]
In questo lavoro di tesi sono state utilizzate due tipologie differenti di setole di maiale provenienti da due comparti differenti:

- la prima tipologia proviene dalla filiera alimentare, nel caso specifico da un allevamento familiare,
- la seconda tipologia proviene dalla filiera industriale, nello specifico dagli scarti di un'industria per la produzione di pennelli.

Figura 2.17: Sus scrofa domesticus (Maiale)

L'allevamento familiare da cui provengono i rifiuti di setole di maiale è situato in provincia di Reggio Calabria (Italia) (Figura 2.18).

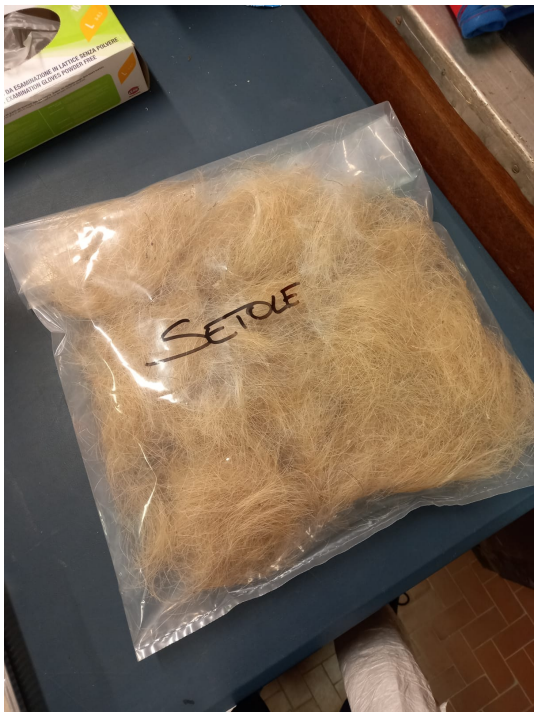


Figura 2.18: Setole di maiale (allevamento familiare)

2.2.3 Scarto di un azienda per le produzione di pennelli

Le setole provenienti dagli scarti di un' azienda per la produzione di pennelli (Figura 2.19) oltre alla presenza di setole di maiale sia bianche che nere provenienti dalla Cina, presentano al loro interno dei filamenti sintetici altamente performanti: filamenti "BOARTEX", appositamente progettati e registrati dall'azienda stessa. Questi presentano diverse forme e dimensioni: tondo pieno, tondo pieno conico, a fiore pieno e a fiore pieno conico per garantire un carico/scarico della vernice ottimale, mentre le microparticelle estruse sui filamenti assicurano una maggiore tenuta della vernice.
I filamenti sintetici di tipo:

- polietilene tereftalato $C_10H_8O_4$ (PET), ha una struttura molecolare altamente simmetrica e un certo grado di orientamento del cristallo, quindi presentano proprietà di formatura e film, oltre che un'eccellente resistenza chimica e proprietà di barriera, buona solidità, rigidità, resistenza all'usura e all'abrasione.

- polibutilene tereftalato $C_12H_12O_4$ (PBT), un materiale termoplastico semi cristallino appartenente anche esso alla famiglia dei poliesteri. Il PBT differisce chimicamente dal PET dal numero di gruppi $-CH_2$.

Le caratteristiche meccaniche dei due materiali sono simili ma leggermente inferiori per il PBT. Entrambi i materiali sono soggetti a degradazione idrolitica ma il PBT ha un basso assorbimento di umidità. A temperature elevate il PET è molto sensibile all'umidità. [55]

Figura 2.19: Setole di scarto dell'industria di pennelli di maiale

2.2.4 Fibre di lana

La lana deriva dal vello di ovini, come pecore e capre oppure altri mammiferi al 100% biodegradabile (Figura 2.20).
La fibra di lana ha proprietà simili qualunque sia l'origine della pecora con una struttura proteica costituita da carbonio (50 wt.%), idrogeno (7 wt.%), ossigeno (22 wt.%), azoto (16 wt.%) e zolfo (5% in peso.[56] Il principale utilizzo delle fibre di lana fin dall'antichità è stato quello in ambito tessile infatti, dati relativi alla produzione annua di lana di pecora riportano che circa il 90% delle circa 1,2 milioni di tonnellate prodotte viene utilizzata dall'industria tessile dopo opportuni trattamenti. [53]
Ogni fibra di lana è ricca di cheratina e può raggiungere una lunghezza compresa tra i 40 e i 350 mm.
In ambito edilizio, le fibre di lana vengono soprattutto utilizzate come isolante termico e acustico o in composizione con diverse matrici. [57]

Figura 2.20: Ovis aries Linnaeus (pecora)

2.2.5 Caratterizzazione fisica

Con caratterizzazione fisica si intende l'identificazione delle proprietà fisiche dei materiali, in relazione al loro comportamento in funzione degli agenti esterni , quali calore, gravità, elettricità, ecc.
Le principali proprietà fisiche valutate per le fibre utilizzate in questo lavoro di tesi sono:

- dimensioni delle fibre naturali di origine animale;
- assorbimento delle fibre naturali di origine animale e sintetiche;
- degrado delle fibre naturali di origine animale.

2.2.5.1 Dimensioni delle fibre naturali di origine animale

La caratterizzazione dimensione delle setole di maiale è stata eseguita in modo manuale mediante l'utilizzo della seguente strumentazione:

- righello;
- bilancia di precisione;
- microscopio per la valutazione del diametro
- strumentazione addizionale (vetrini, nastro adesivo ed altri).

In questo modo è stato possibile valutare in maniera approssimata l'area, il volume di un campione rappresentativo pari a 25 setole delle setole di maiale utilizzate nella preparazione del provino.

2.2.5.2 Assorbimento delle fibre naturali di origine animale

La valutazione del grado di assorbimento delle fibre naturali di origine animale (setole e fibre di lana) è stata valutata mediante totale immersione di una certa quantità di fibre (circa 1.50 g) in acqua distillata dH_2O.
La valutazione dell'assorbimento delle fibre naturali è stata fatta con l'ausilio della seguente strumentazione:

- beker graduato;
- bilancia di precisione;
- acqua distillata dH_2O;
- strumentazione addizionale.

2.2.5.3 Degrado delle fibre naturali di origine animale

Il degrado delle fibre naturali di origini animali è stata valutata mediante l'immersione di queste in una soluzione di acqua distillata e idrossido di sodio ($NaOH$), per un certo tempo (3, 7 e 28 giorni) a valori di pH compresi tra 10 e 13, in maniera tale da replicare l'ambiente alcalino che si crea durante la reazione di calcinazione. La valutazione dell'assorbimento delle fibre naturali è stata eseguita con l'ausilio della seguente strumentazione:

- beker graduato;
- bilancia di precisione;
- acqua distillata dH_2O;
- idossido di sodio ($NaOH$);
- pH- metro;
- strumentazione addizionale.

In contemporanea, è stato valutato il pH delle stesse fibre.

2.2.6 Caratterizzazione chimica

2.2.6.1 Analisi al microscopio elettronico (SEM)

Il SEM, microscopio elettronico a scansione, è uno strumento mediante il quale è possibile effettuare indagini di tipo non distruttivo grazie all'interazione tra un fascio di elettroni e il campione, oggetto dell'indagine. Questo tipo di analisi ci permettere di ottenere informazioni di tipo morfologico e strutturale, oltre che informazioni relative alla natura chimica del campione analizzato.
Questo tipo di analisi chimica viene realizzata misurando l'energia e la distribuzione dell'intensità dei raggi X generati dal fascio elettronico sul campione utilizzando un rilevatore a dispersione di energia EDS (spettrometria per dispersione di energia).[36]
Una descrizione più approfondita della strumentazione viene riportata al paragrafo 2.1.3.4

2.3 Bio-malte indurite

Di seguito vengono riportante le prove effettuate per la determinazione delle proprietà meccaniche, fisiche e chimiche sulle bio-malte indurite.

2.3.1 Caratterizzazione meccanica

2.3.1.1 Resistenza a flessione

La resistenza a flessione della malta è stata eseguita su i provini prismatici ottenuti dalla prova a flessione (Figura 2.22, Figura 2.23).
Come riportato in normativa UNI EN 196:1 [58], la prova è stata eseguita sui tre provini per ciascun mix-design sviluppato in questo lavoro di tesi per un totale di ventuno provini.

La prova a flessione su tre punti viene eseguita alloggiando il provino all'interno di un supporto metallico per l'inflessione del provino, costituito da due appoggi in acciaio nella parte inferiore posti ad un interasse pari a 100mm, il terzo appoggio di carico è posizionato nella parte superiore, in posizione centrale rispetto agli altri due. Come è possibile vedere nell'immagine a fianco. La prova è stata eseguita in condizioni di controllo di carico con una velocità di sollecitazione pari a 0.10mm/min, la cui in maniera tale da aumentare uniformemente il carico per tutta la durata fino a rottura. (2.21)

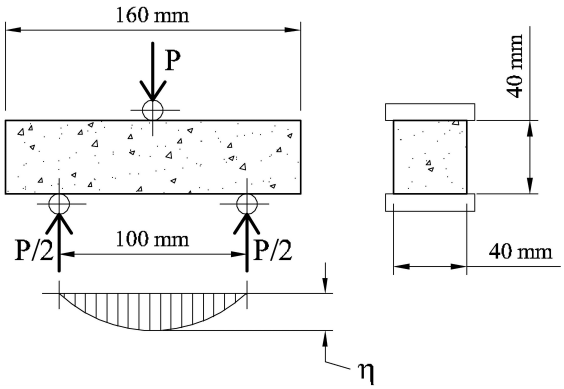


Figura 2.21: Schematizzazione della prova a flessione secondo la UNI 196-1:2005

Figura 2.22: Prova a flessione secondo la UNI EN 196-1:2005

I risultati delle prove alla flessione vengono rielaborati in funzione della resistenza a flessione valutata per i ventuno prismi, calcolata come segue (Equazione 2.8):

$$f_f = \frac{1.5 \cdot F_f \cdot l}{b^3} \tag{2.8}$$

dove:

- f_f è la resistenza alla flessione, in N/mm^2 o in MPa;
- F_f è il carico massimo a rottura, in N;
- b è il lato della sezione quadrata del prisma, in mm;
- l è la distanza tra i supporti, in mm (pari a 100mm).

Figura 2.23: Prova resistenza a flessione per i provini di malta

Noti i valori parziali per le sette diverse miscele, si calcola il valore medio di resistenza a compressione per ciascun mix-design (Equazione 2.9).

$$f_{fm} = \sum_{n=i} \frac{f_{fi}}{i} \tag{2.9}$$

2.3.1.2 Resistenza a compressione

La resistenza a compressione della malta è stata eseguita su i semiprismi ottenuti dalla prova a flessione. (Figura 2.25, Figura 2.26)
Come riportato in normativa UNI EN 196:1 [58], la prova è stata eseguita sui tre provini per ciascun mix-design sviluppato in questo lavoro di tesi per un totale di ventuno provini.

I singoli semi-prismi sono stati alloggiati all'interno dell'apposito supporto metallico, il quale ha funzione di ripartire il carico di prova in corrispondenza della parte centrale del provino esaminato su un area pari a 40x40mm (Figura 2.24). La prova è stata eseguita in condizioni di controllo di carico con una velocità di sollecitazione pari a 500 N/s in maniera tale da aumentare uniformemente il carico per tutta la durata fino a rottura.

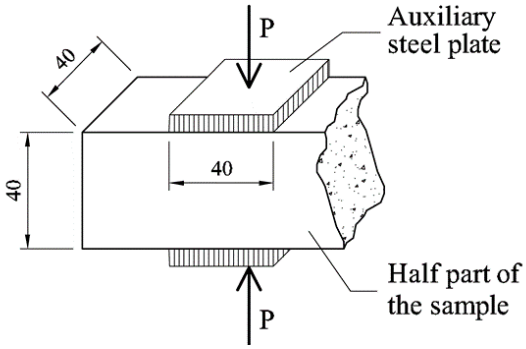


Figura 2.24: Schematizzazione della prova a compressione secondo la UNI 196-1:2005

Figura 2.25: Prova a compressione secondo la UNI EN 196-1:2005

I risultati delle prove a compressione vengono rielaborati in funzione della resistenza a compressione valutata per i ventuno semi-prismi ottenuti dalla prova di resistenza a flessione, calcolata come segue (Equazione 2.10):

$$f_c = \frac{F_c}{A_c} \tag{2.10}$$

dove:

- f_c è la resistenza a compressione, in N/mm^2 o in MPa;
- F_c è il carico massimo a rottura, in N;
- A_c è l'area a contatto con le piastre (40 mm x 40 mm), in mm^2.

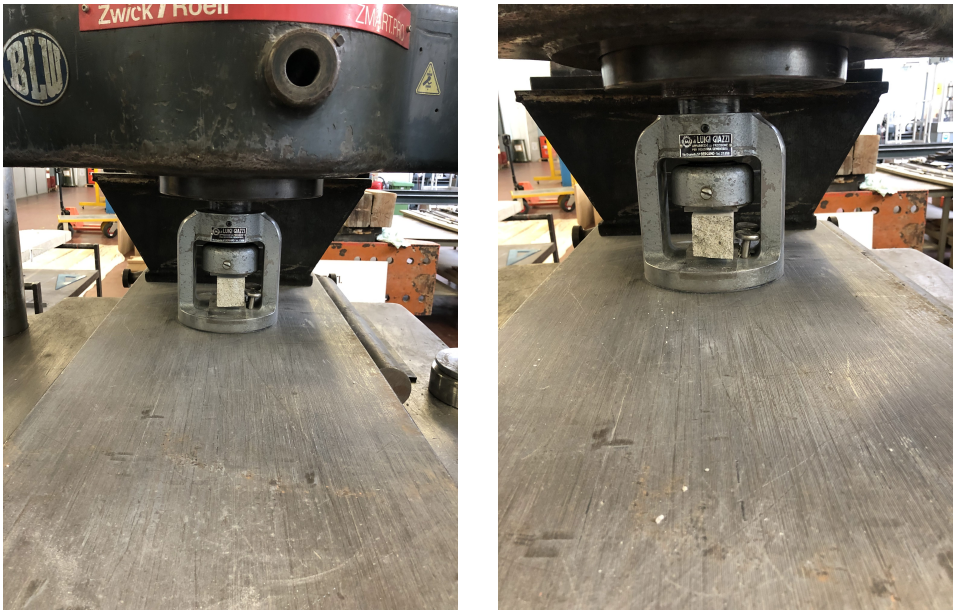


Figura 2.26: Prova resistenza a compressione per i provini di malta

Noti i valori parziali per le sette diverse miscele, si calcola il valore medio di resistenza a compressione per ciascun mix-design (Equazione 2.11).

$$f_{cm} = \sum_{n=i} \frac{f_{ci}}{i} \tag{2.11}$$

2.3.2 Caratterizzazione fisica

2.3.2.1 Porosità aperta

Secondo quanto proposto da R.Rajamma et al. [59] ed in conformità alla normativa relativa ai metodi di prova sulla pietra naturale UNI EN 1936:2006[60].
I provini sono stati immersi in acqua per 48 ore. Rimossi dall'acqua, è stato registrato il loro peso a superficie asciutta (con un panno). I provini sono stati quindi, essiccati in forno ad una temperatura di 105 ± 5°C fino al raggiungimento di una massa costante, dopodiché sono stati nuovamente pesati.
La porosità viene quindi valutata utilizzando la seguente equazione (Equazione **??**):

$$w_i = \frac{m_1 - m_3}{m_1 - m_2} \tag{2.12}$$

dove:

- m_1 è il peso del campione saturo a superficie asciutta;
- m_2 è il peso del campione saturo immerso in acqua, i grammi;
- m_3 è il peso del campione a seguito del essiccamento, i grammi.

La valutazione della porosità aperta è stata eseguita mediante l'ausilio della seguente strumentazione:

- bilancia di precisione e ad immersione;
- acqua distillata dH_2O;
- forno ventilato;
- strumentazione addizionale (vassoio, panno ed altri).

2.3.3 Caratterizzazione chimica

2.3.3.1 Analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM)

La valutazione delle bio-malte indurite al microscopio elettronico a scansione (SEM) ha come obiettivo quello di dare una valutazione oggettiva dal punto di vista morfologico e strutturale (2.27); oltre, che dare una valutazione dal punto di vista chimico sulla matrice cementizia stessa.
Una descrizione più approfondita della strumentazione viene riportata al paragrafo 2.1.3.4

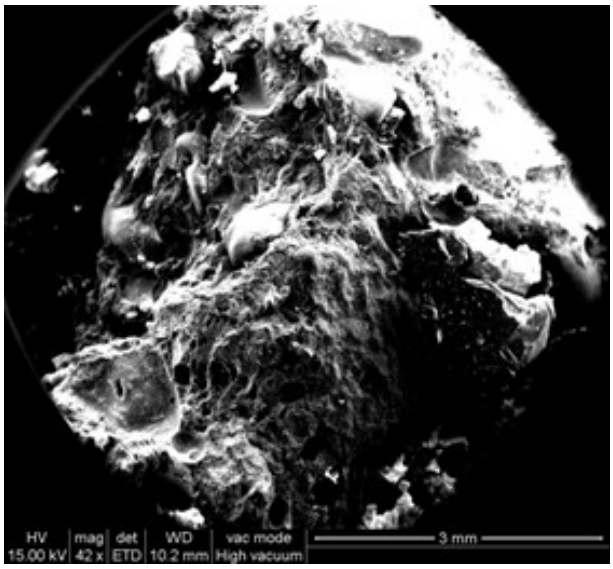


Figura 2.27: Analisi morfologico strutturale della bio-malta (Provino 4)

2.3.3.2 Valutazione del pH

Il pH è stato determinato secondo i metodi descritti dal UNI EN 15933:2012 [34] e dal UNI EN 14997:2015 [35].
Nello specifico sono stati utilizzati 100g di ceneri di rifiuto di legno (WWA).

La valutazione del pH delle ceneri di rifiuto di legno (WWA) è stata eseguita mediante l'ausilio della seguente strumentazione:

- bilancia di precisione $\pm 1g$;
- pH-metro;
- strumentazione addizionale (cucchiaio, beker ed altri).

2.3.3.3 Test di diffrazione dei raggi X (DRX)

Il diffrattometro a raggi X (DRX) (Figura 2.28) è uno strumento che ci permette di valutare la struttura cristallina del materiale grazie alle proprietà delle onde mediante l'analisi di uno spettro i diffrazione che costituisce l'impronta digitale del materiale; consentendo l'identificazione di un materiale incognito mediante il confronto con una libreria di spettri di sostanze note.
Una descrizione più approfondita della strumentazione viene riportata al paragrafo 2.1.3.3

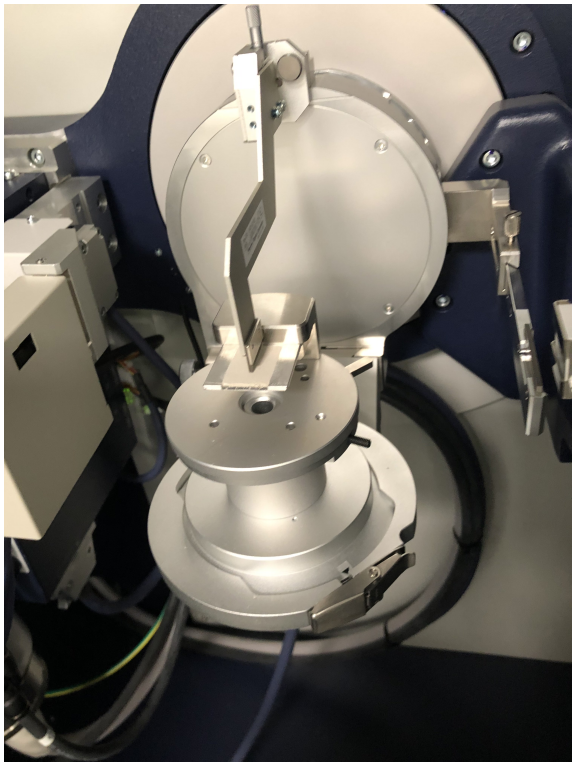


Figura 2.28: Componente atta all'alloggiamento del campione per analisi al DRX

Capitolo 3

Caratterizzazione fisica e chimica dei materiali

In questo terzo capitolo verranno illustrati i risultati relativi alla caratterizzazione fisica e chimica dei materiali utilizzati per il confezionamento della bio-malta.

3.1 Ceneri di rifiuto di legno (WWA)

3.1.1 Caratterizzazione fisica

3.1.1.1 Analisi granulometrica

Dall'analisi granulometrica descritta nel paragrafo 2.1.2.1, le ceneri di rifiuto di legno (WWA) utilizzate in questo lavoro di tesi risultano essere costituite in prevalenza da particelle medio-fini. Caratteristiche, che rendono la cenere un valido potenziale sostituto del cemento dal punto di vista granulometrico e non richiedo ulteriori lavorazioni come ad esempio la macinazione.
I risultati ottenuti dall'analisi granulometrica sono riportati nel grafico seguente (Figura 3.1).

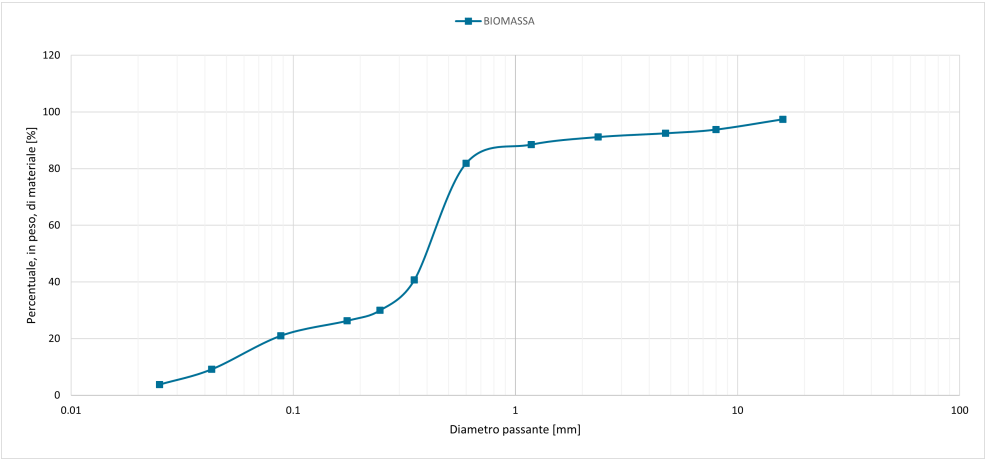


Figura 3.1: Curva granulometrica rifiuto di cenere di legno (WWA)

3.1.1.2 Contenuto di umidità

Seguendo la procedura di prova descritta nel paragrafo 2.1.2.2.
Il contenuto di umidità relativo alle cenere di legno (WWA) è risultata pari al **31%**.

3.1.1.3 Densità e fabbisogno di acqua delle particelle

La densità e il fabbisogno di acqua delle cenere di legno (WWA) è stata valutata seguendo la procedura descritta al paragrafo 2.1.2.3 (3.2).

Le pesate ottenuto sono riportate nella Tabella 3.1:

Tabella 3.1: Pesate per la valutazione della densità e del fabbisogno di acqua delle ceneri di rifiuto di legno (WWA)

	Campione 1	**Campione 2**	**Campione 3**
M_1	49.89	50.20	48.27
M_2	171.13	170.51	171.86
M_3	144.97	144.46	145.79
M_4	43.10	43.57	41.77

- M_1: Massa in aria del campione saturo a superficie asciutta [g];
- M_2: Massa apparente in acqua del picnometro contenente il campione di cenere (WWA) saturo [g];
- M_3: Massa di acqua del picnometro vuoto [g];
- M_4: Massa in aria del campione essiccato [g].

Figura 3.2: Valutazione della densità e del fabbisogno di acqua delle ceneri di rifiuto di legno (WWA)

I risultati ottenuti sono riportati nella tabella 3.2.

Tabella 3.2: Densità e assorbimento di acqua delle ceneri di rifiuto di legno (WWA)

	Campione 1	**Campione 2**	**Campione 3**	**Media**
ρ_A	2.54	2.49	2.66	**2.56**
ρ_{RD}	1.83	1.80	1.88	**1.83**
ρ_{SSD}	2.10	2.08	2.17	**2.12**
W_{a24h}	15.75	15.22	15.56	**15.51**

dove:

- ρ_A è la massa volumica apparente dei granuli [g];
- ρ_{RD} è la massa volumica dei granuli pre-essicati in stufa [g];
- ρ_{SSD} è la massa volumica dei granuli in condizioni sature a superficie asciutta [g];
- W_{a24h} è il fabbisogno di acqua dei granuli [g].

3.1.1.4 Finezza

La reattività del cemento nei confronti dell'acqua dipende dalla sua finezza.
La valutazione della finezza delle ceneri di rifiuto di legno (WWA) è stata eseguita secondo la procedura riportata al paragrafo 2.1.2.4.
Nel caso studio, il campione preparato secondo normativa a presenta una percentuale in massa pari al 9.21%, pertanto appartiene alla **Categoria S**.

3.1.1.5 Conducibilità elettrica

La conducibilità elettrica delle particelle costituenti le cenere di legno è stata valutata secondo la procedura descritta al paragrafo 2.1.2.5 .
Oltre la conducibilità elettrica, mediante l'utilizzo della sonda parametrica, sono stati stati valutati altri parametri quali resistività e la quantità solidi totali disciolti.
La valutazione della conducibilità ci ha permesso di valutare la concentrazione ionica delle ceneri di legno disciolte in una soluzione acquosa; quello che più interessa dal punto di vista della nostra applicazione è però la resistività elettrica che altro non è in accordo alla seconda con $laleggediOhm$ l'inverso della conducibilità (Equazione 3.1).
Tale parametro è molto importante perché influisce sulla resistenza alla corrosione.

$$Resistivit\grave{a} = \frac{1}{Conducibilit\grave{a}elettrica} \tag{3.1}$$

I risultati sono riportati nella Tabella 3.3:

Tabella 3.3: Conducibilità elettrica del rifiuto di ceneri di legno (WWA)

WWA [g]	100.00
H_2O distillata [g]	250.00
Conducibilità elettrica [mS/cm]	75.00
Resistività [$\Omega \cdot cm$]	13.63
Solidi totali disciolti [g/l]	78.90

3.1.2 Caratterizzazione chimica

3.1.2.1 Perdita media dell'accensione al fuoco (LOI)

La perdita media all'accensione al fuoco (LOI) per le ceneri di legno è stata eseguita seguendo la procedura di prova descritta al paragrafo 2.1.3.1(Figura 3.3, Figura 3.4).

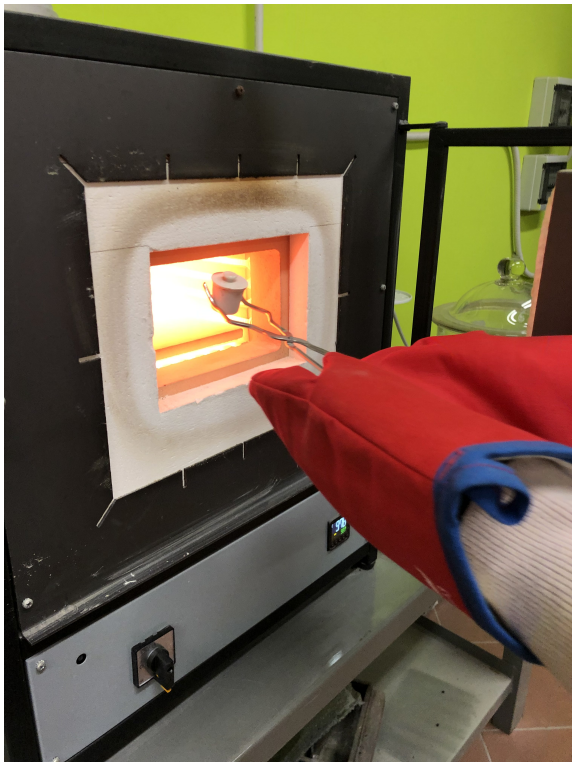


Figura 3.3: Valutazione perdita di accensione al fuoco (LOI) sulle ceneri di rifiuto di legno (WWA)

I risultati sono riportati nella tabella 3.4:

Tabella 3.4: Perdita media dell'accensione al fuoco (LOI)

	Campione [g]	**Post-Essicatura** [g]	**LOI** [%]
T.Q.	1.00	0.55	44.70
$\varphi = 0.043mm$	1.00	0.95	4.60

Figura 3.4: Valutazione perdita di accensione al fuoco (LOI) sulle ceneri di rifiuto di legno (WWA)

3.1.2.2 Valutazione del pH

La valutazione del pH per le ceneri di legno (WWA) è stata eseguita seguendo la procedura di prova descritta al paragrafo 2.1.3.2 (Figura 3.5).

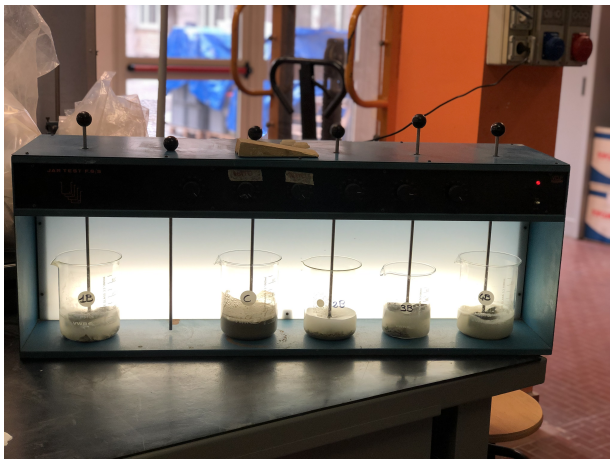


Figura 3.5: Valutazione del pH sulle ceneri di rifiuto di legno (WWA)

I risultati ottenuti sono riportati nella tabella 3.5.

Tabella 3.5: Valutazione del pH delle ceneri di rifiuto di legno (WWA)

Cenere (WWA) $\varphi = 0.088mm$ **[g]**	80
Acqua distillata [g]	200
pH [-]	**13.78**

3.1.2.3 Diffrattometria a raggi X (DRX)

L'analisi diffrattometrica a raggi X per le ceneri di legno è stata eseguita su un campione avente granulometria di 0.0088 mm.
L'analisi è stata effettuata seguendo la procedura descritta al paragrafo 2.1.3.3, utilizzando il Metodo Rietveld, il quale ha evidenziato grandi quantità di calcio (Ca).
Di seguito è riportato lo spettro misurato (Figura 3.6) ed il grafico (Figura 3.7) ottenuto dalla suddetta analisi.

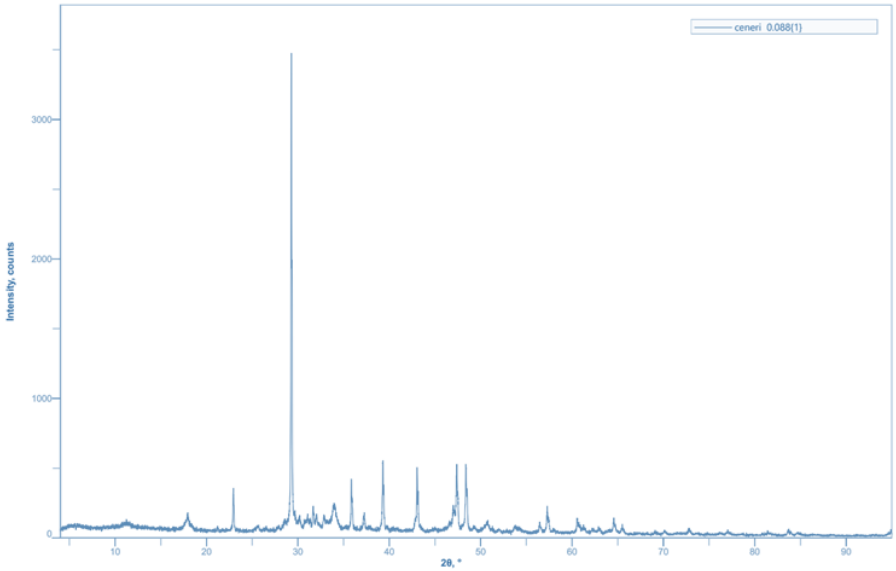
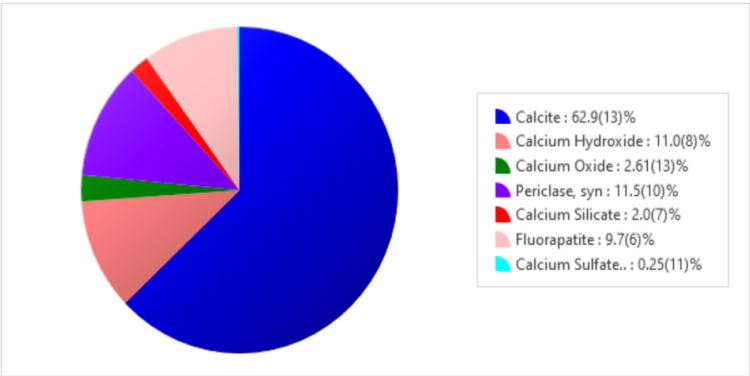


Figura 3.6: Spettro di risposta della cenere di legno 0.088mm all'analisi DRX

Figura 3.7: Risultati analisi al DRX mediante il metodo Rietveld sulle ceneri di rifiuto di legno (WWA)



3.1.2.4 Analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM)

L'analisi al microscopio elettronico (SEM) è stata effettuata secondo quanto descritto nel paragrafo 2.1.3.4 su differenti frazioni della cenere di rifiuto di legno (WWA):

- 2.360 mm
- 1.180 mm
- 0.600 mm
- 0.088 mm
- 0.043 mm
- 0.025 mm

L'analisi al SEM hanno evidenziato un elevato contenuto di Calcio (Ca) oltre che la presenza di Carbonio (C), Ossigeno (O), Fosforo (P), Potassio (K), Magnesio (Mg); la presenza dell'Oro (Au) è dovuta alla metallizzazione del campione al fine di renderlo più conduttivo; è opportuno sottolineare che la presenza di Silicio (Si) caratterizzata da valori molto bassi è stata rilevata solo in alcune delle frazioni della cenere di rifiuto di legno (WWA) (3.11).
Le frazioni realmente utilizzate in parziale sostituzione del cemento per la modellazione di adeguato mix design, dopo opportune considerazioni, sono la frazione 0.088 mm, 0.043 mm e 0.025 mm.

I risultati relativi a queste tre frazioni sono riportate al seguito (3.8 e 3.9 per la frazione 0.088 mm, 3.10 e 3.11 per la frazione 0.043 mm e 3.12 e 3.13 per la frazione 0.025 mm), mentre per quanto riguarda le restati frazioni analizzate si rimanda all'Appendice A.0.1.1.

- **Frazione 0.088 mm della WWA**

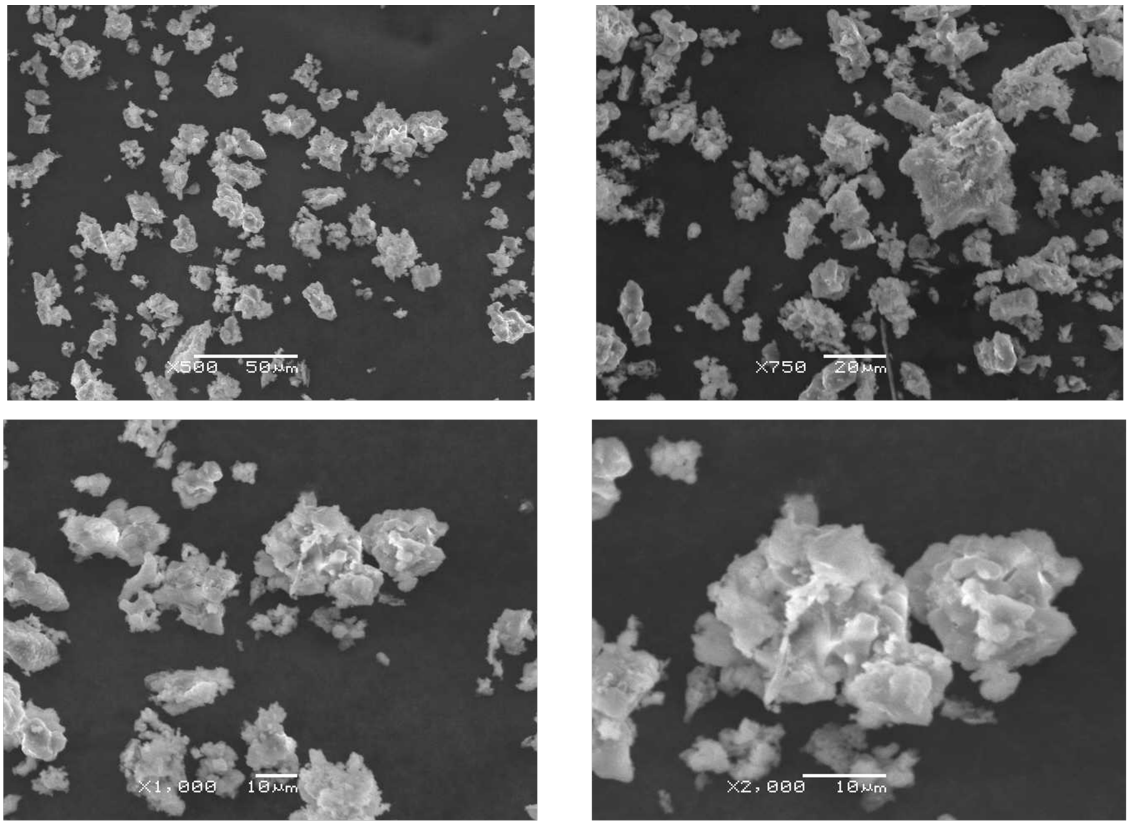


Figura 3.8: Frazione 0.088 mm della WWA

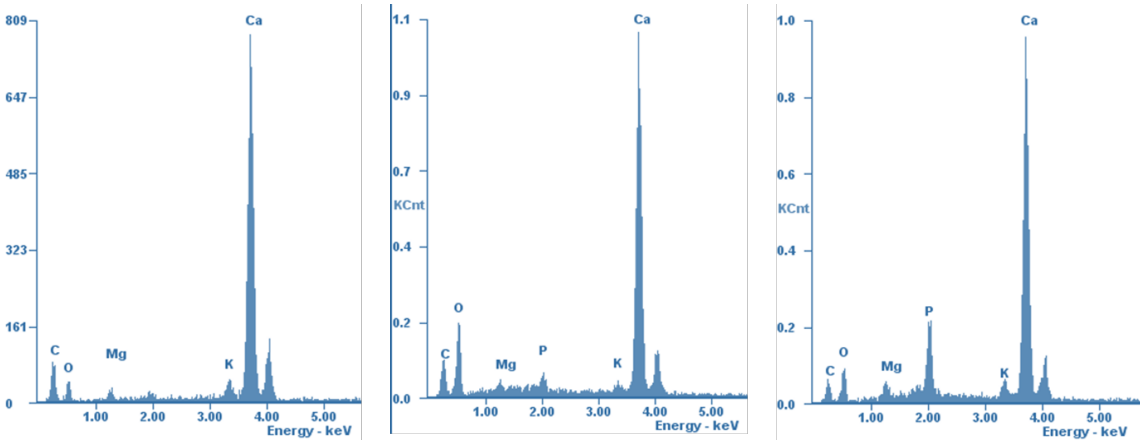


Figura 3.9: Spettri relativi alla frazione 0.088 mm della WWA da analisi EDS al SEM

- **Frazione 0.043 mm della WWA**

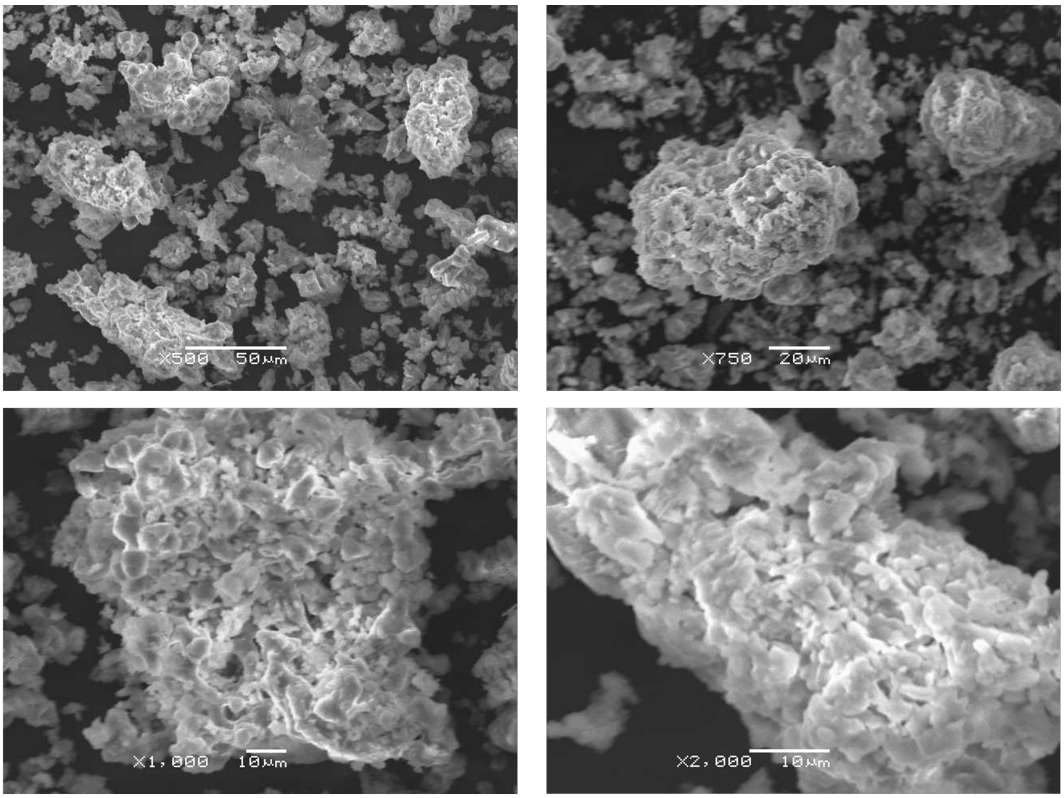


Figura 3.10: Frazione 0.043 mm della WWA

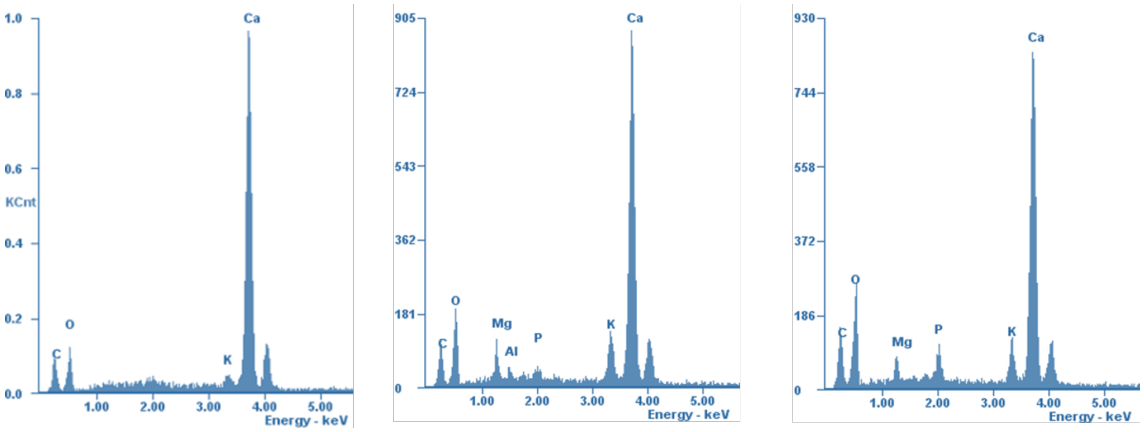


Figura 3.11: Spettri relativi alla frazione 0.043 mm della WWA da analisi EDS al SEM

- **Frazione 0.025 mm della WWA**

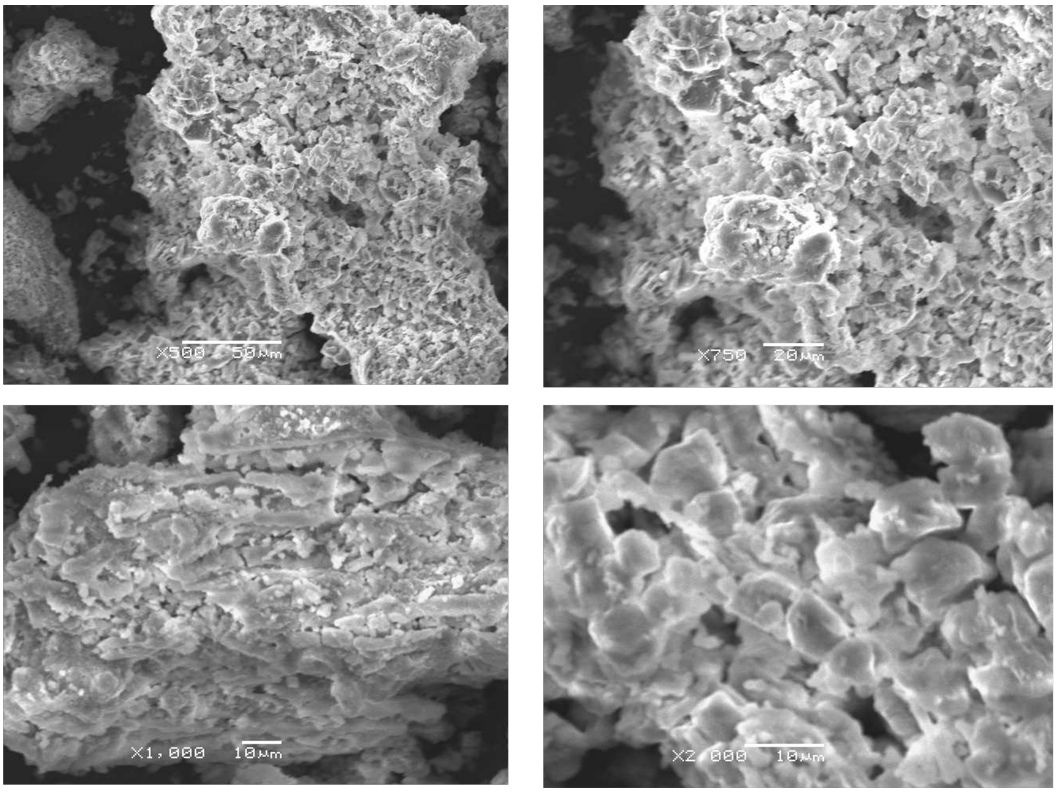


Figura 3.12: Frazione 0.025 mm della WWA

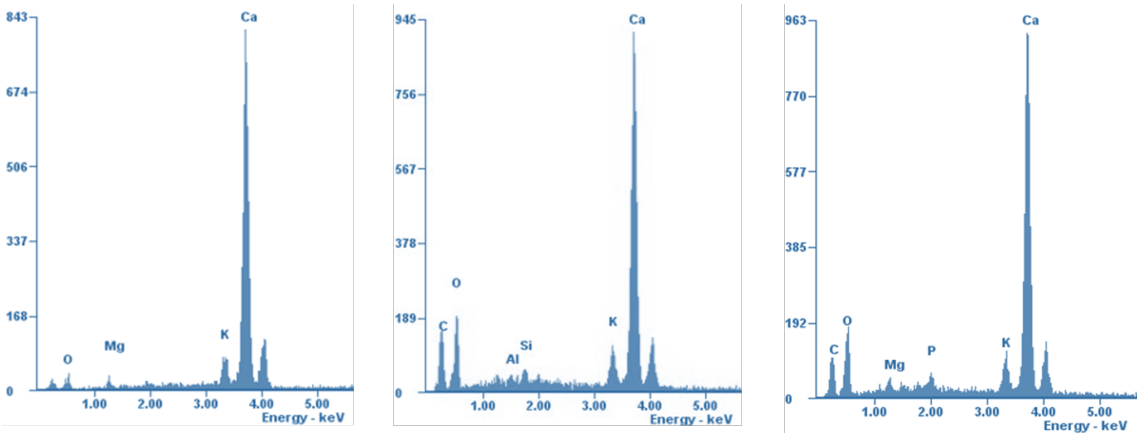


Figura 3.13: Spettri relativi alla frazione 0.025 mm della WWA da analisi EDS al SEM

3.1.2.5 Spettrometria Raman

La spettrometria Raman è stata effettuata seguendo la procedura descritta al paragrafo 2.1.3.5, su un campione delle ceneri di rifiuto di legno (WWA).
Lo spettro ottenuto mediate tale metodologia di analisi è riportato alla Figura 3.14.

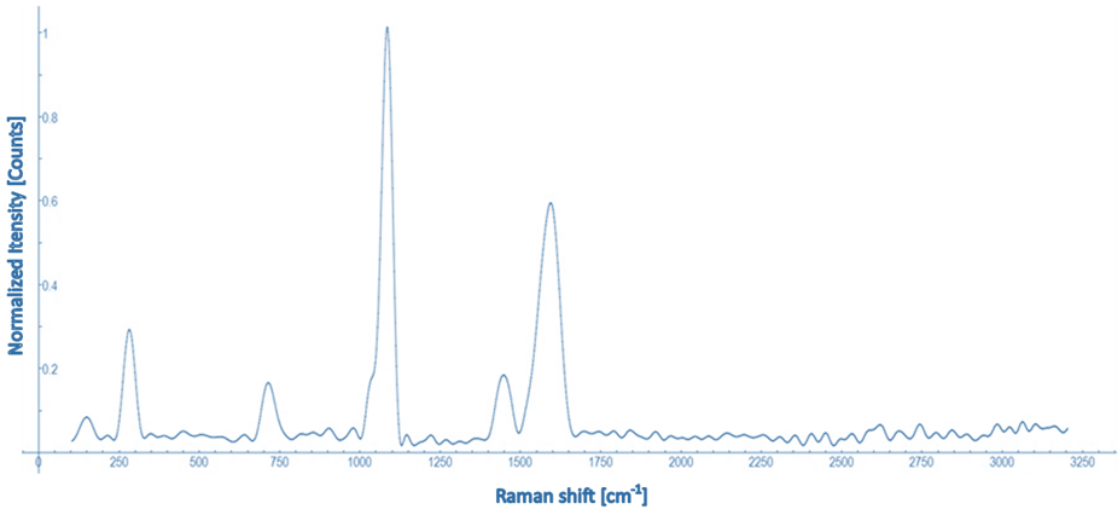


Figura 3.14: Risultati della spettrometria Raman sulle ceneri di rifiuto di legno (WWA)

Analizzando il grafico (3.14) è possibile notare che il materiale risulta essere composto prevalentemente da Calcite ($CaCO_3$) come ben denotato dai primi quattro picchi dello spettro e da carbonio amorfo dovuto probabilmente alla processo di combustione che ha generato le ceneri.

3.2 Setole di maiale allevamento familiare

3.2.1 Caratterizzazione fisica

3.2.1.1 Dimensioni delle setole di maiale

La caratterizzazione dimensionale è stata su 24 campioni casualmente selezionati (Figura 3.2.1.1), seguendo la procedura descritta al paragrafo 2.2.5.1.

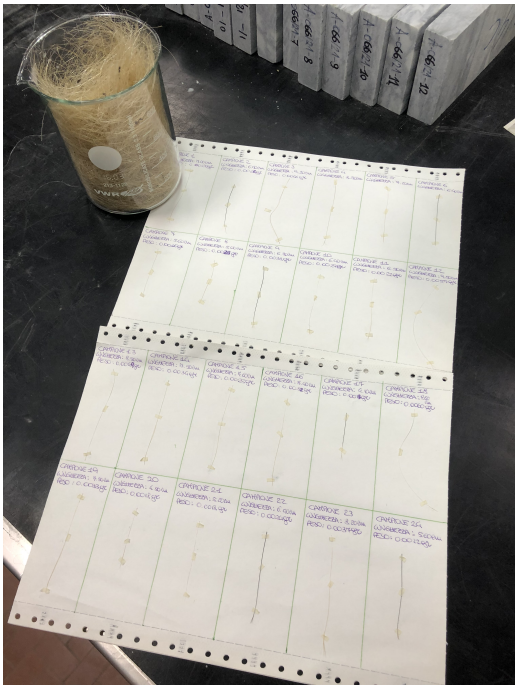


Figura 3.15: Caratterizzazione su un campione di 24 setole di maiale (provenienza Calabria)

I risultati ottenuti sono riportati nella Tabella 3.6.

Tabella 3.6: Caratterizzazione dimensionali e densimetriche delle setole di maiale (provenienza Calabria)

Lunghezza media [cm]	6.94
Peso medio [g]	0.003
Diametro medio [mm]	0.24
Densità media [kg/dm3]	11.64
Deviazione standard [kg/dm3]	5.37

3.2.1.2 Assorbimento delle setole di maiale

La valutazione del grado di assorbimento delle setole di maiale è stato valutato mediante l'immersione di una certa quantità di queste all'interno un contenitore di acqua distillata come descritto al paragrafo 2.2.5.2.
Il monitoraggio del grado di assorbimento è stata valutata ad intervalli di 3, 7 e 28 giorni.
I risultati sono riportati nella Tabella 3.7 e Figura 3.16.

Tabella 3.7: Assorbimento d'acqua delle setole di maiale (provenienza Calabria)

Tempo [giorni]	**Setole di maiale [g]**	**Assorbimento d'acqua [%]**
0	2.19	0
3	4.08	85
7	4.27	95
28	3.45	58

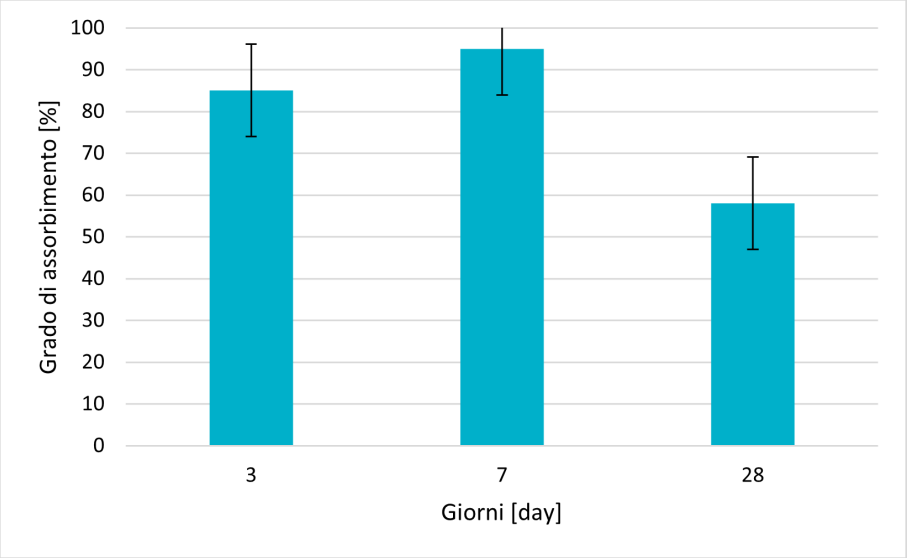


Figura 3.16: Assorbimento d'acqua delle setole di maiale (provenienza Calabria)

3.2.1.3 Degrado delle setole di maiale

La valutazione del degrado delle setole di maiale (Figura 3.17) è stata eseguita utilizzando la procedura di prova descritta al paragrafo 2.2.5.3, utilizzando una quantità nota di setole pari a 0.60 g.

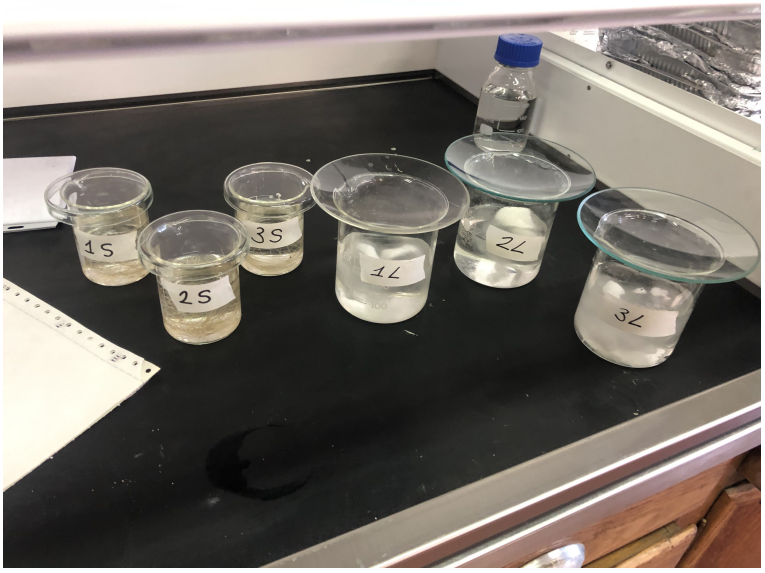


Figura 3.17: Valutazione degrado delle setole di maiale (provenienza Calabria)

Si è proceduto quindi ad elaborare i dati in percentuale poiché di più facile interpretazione.

I risultati ottenuti al variare del pH sono riportati in Tabella 3.8 e Figura 3.18 per il degrado con pH variabile tra 11 e 12 e Tabella 3.9 e Figura 3.18 per il degrado con pH 10 e pH 13.

Tabella 3.8: Percentuale di degradazione stimata con perdita di peso delle setole di maiale immerse in una soluzione di acqua distillata e NaOH con pH variabile tra 11 e 12 (provenienza Calabria)

Tempo [giorni]	**Setole di maiale [%]**
0	0
3	0
7	54.78
28	58.67

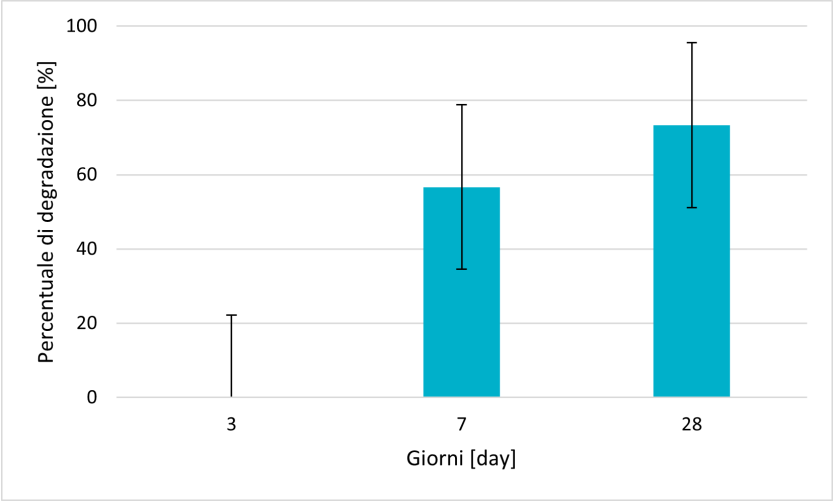


Figura 3.18: Degrado setole di maiale stimato con perdita di peso con pH 12 (provenienza Calabria)

Tabella 3.9: Percentuale di degradazione stimata con perdita di peso delle setole di maiale immerse in una soluzione di acqua distillata e NaOH con pH 10 e 13 (provenienza Calabria)

Tempo [day]	28
Setole(pH=10) [%]	16.00
Setole(pH=13) [%]	29.33

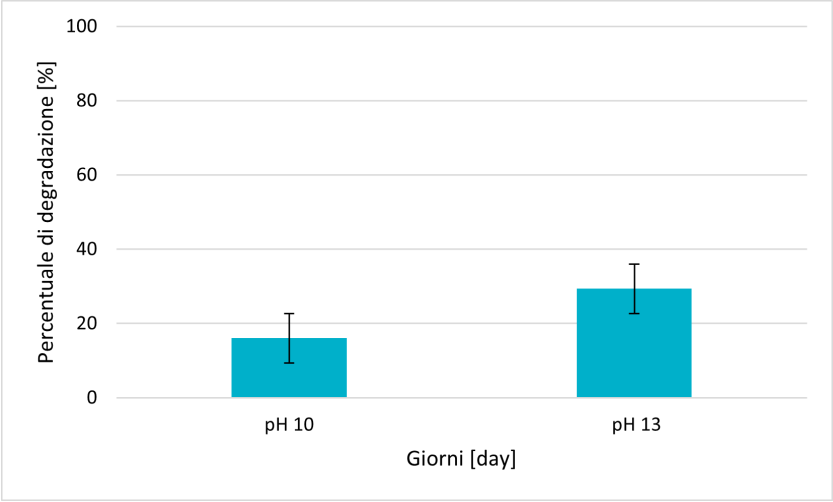


Figura 3.19: Degrado setole stimato con perdita di peso di maiale con pH variabile tra 10 e 13 (provenienza Calabria)

Il degrado è stato anche valutato attraverso un analisi visiva effettuata mediante il microscopio a scansione elettrica (SEM).

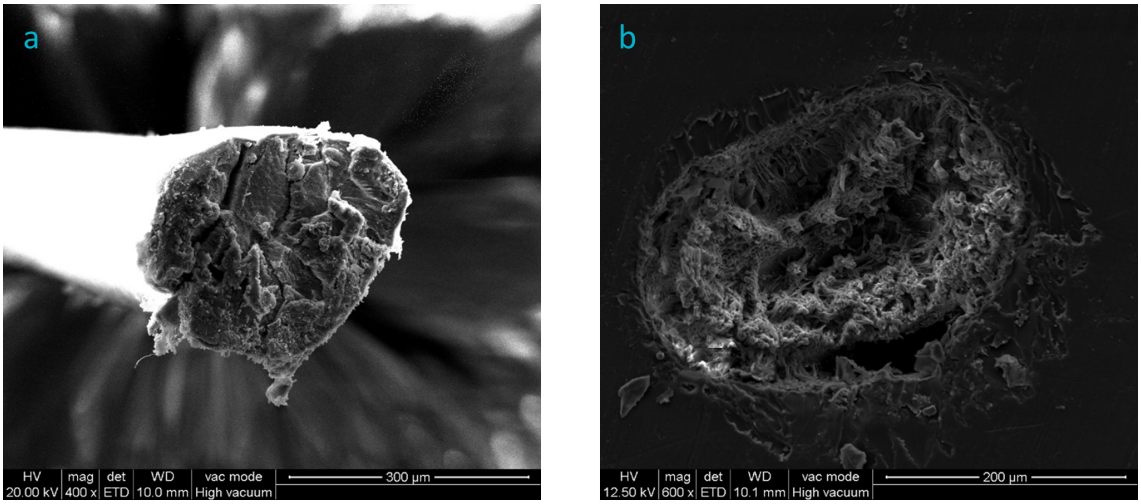


Figura 3.20: Confronto tra le setole a) setola tal quale b) setola degradata a seguito dell'esposizione ad un ambiente alcalino

La Figura 3.20 mostra come, a seguito dell'esposizione ad un ambiente alcalino le setole siano soggette a degradazione; invece la Figura 3.21 mostra come le setole siano soggette ad una degradazione minore paragonata alla degradazione delle fibre di lana.

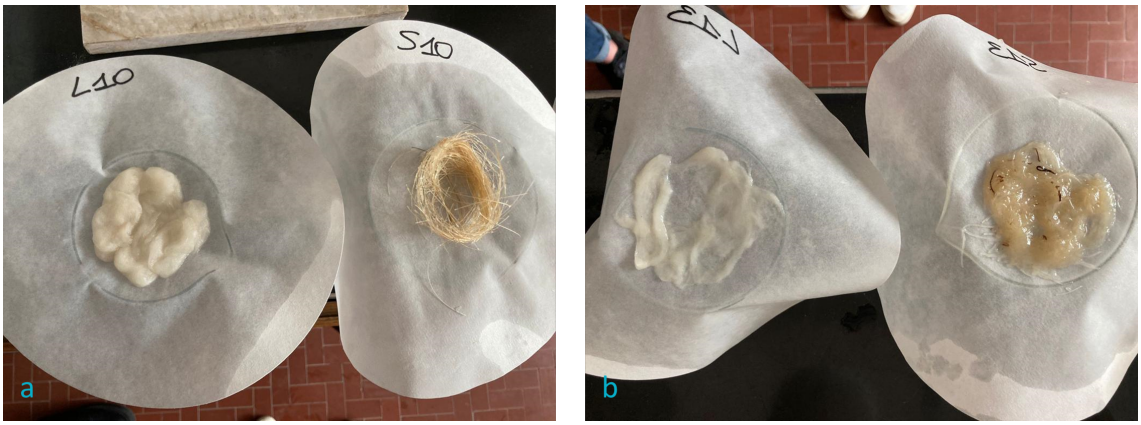


Figura 3.21: Degradazione setole immerse in una soluzione di acqua distillata e NaOH con a) pH 10 b) pH 13 (provenienza Calabria)

3.2.2 Caratterizzazione chimica

3.2.2.1 Analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM)

L'analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM) su un campione opportunamente preparato ha evidenziato una struttura con delle discontinuità come è possibile notare in Figura 3.22.

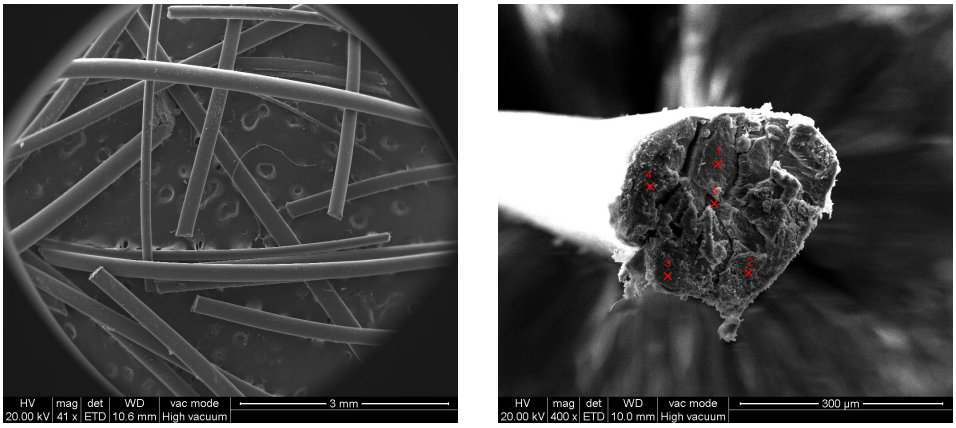


Figura 3.22: Analisi al SEM delle setole di maiale (provenienza Calabria)

I risultati relativi all'analisi chimica eseguiti con il SEM sono riporti nei grafici 3.23 ed evidenziano elevate percentuali di Carbonio (C), Azoto (N) e Ossigeno (O), questi risultati sono di facile interpretazione poiché le setole sono principalmente formate da cheratina, lipidi, minerali ed pigmenti.

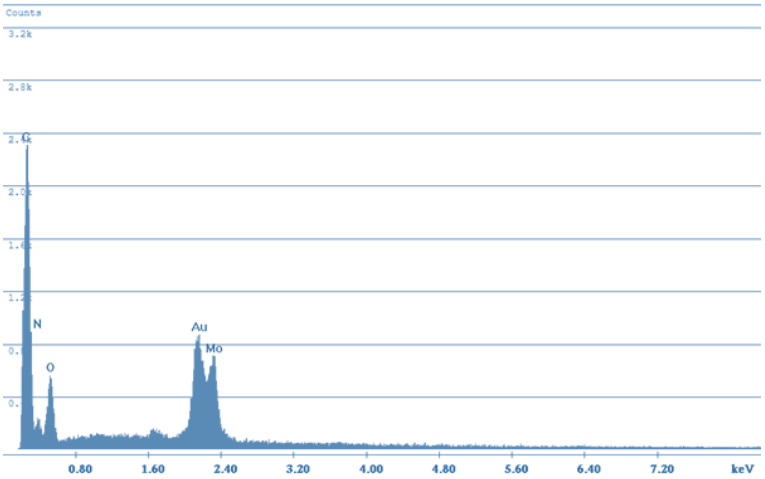


Figura 3.23: Degradazione setole immerse in una soluzione di acqua distillata e NaOH con a) pH 10 b) pH 13 (provenienza Calabria)

3.3 Setole di maiale di scarto

3.3.1 Caratterizzazione fisica

3.3.1.1 Dimensioni delle setole di scarto

Le setole di scarto provenienti dalla filiera industriale perla produzione di pennelli sono costituti da quattro diverse tipologie di setole così come è stata possibile vedere mediante l'utilizzo di una lampada UV (Figura 3.24), due tipologie individuabili dal colore azzurro si sono dimostrate setole di origine naturale rispettivamente setola di tipo bianco e setole di tipo nero, queste appositamente provenienti dalla Cina la cui climatologia consente la crescita di setole più lunghe e resistenti ed utilizzate dal azienda, le altre due tipologie sono fibre di origine antropica PET e PBT, individuabili mediante i colori violetto e arancione.

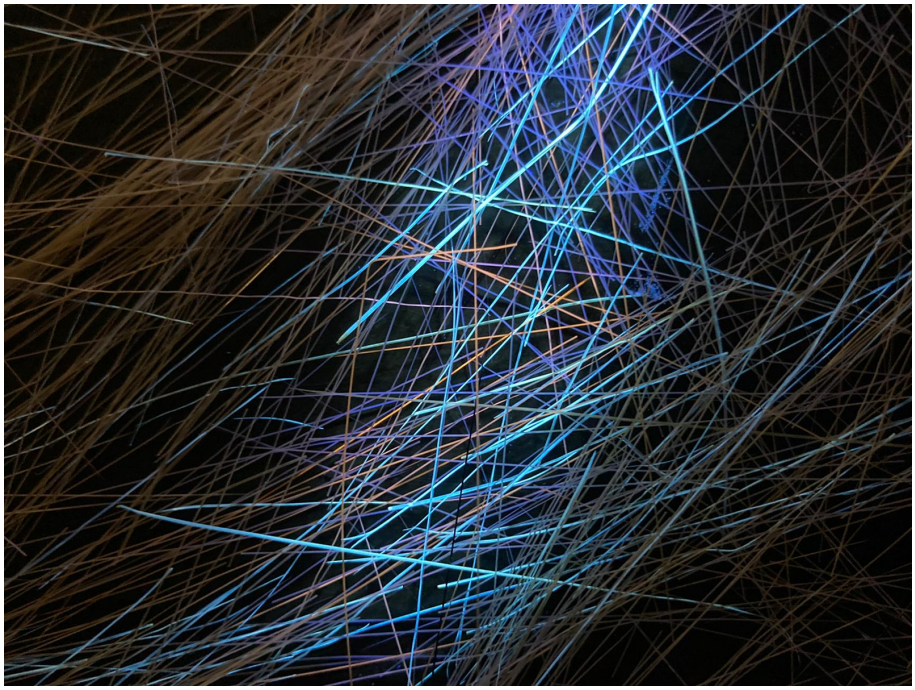


Figura 3.24: Scarti illuminati dalla lampada UV

La caratterizzazione dimensionale è stata effettuata su 24 campioni per ciascuna delle diverse tipologie, come descritto al paragrafo 2.2.5.1.
I risultati ottenuti sono riportati nelle Tabelle 3.10, 3.11, 3.12 e 3.13.

Tabella 3.10: Caratterizzazione dimensionali e densimetriche delle setole di maiale "bianche" (provenienza azienda di pennelli)

Lunghezza media [cm]	7.27
Peso medio [g]	0.003
Diametro medio [mm]	0.46
Densità media [kg/dm^3]	2.77
Deviazione standard [kg/dm^3]	2.74

Tabella 3.11: Caratterizzazione dimensionali e densimetriche delle setole di maiale "nere" (provenienza azienda di pennelli)

Lunghezza media [cm]	6.25
Peso medio [g]	0.002
Diametro medio [mm]	0.46
Densità media [kg/dm^3]	2.63
Deviazione standard [kg/dm^3]	1.42

Tabella 3.12: Caratterizzazione dimensionali e densimetriche delle setole "arancioni" (provenienza azienda di pennelli)

Lunghezza media [cm]	8.18
Peso medio [g]	0.003
Diametro medio [mm]	0.17
Densità media [kg/dm^3]	18.71
Deviazione standard [kg/dm^3]	3.52

Tabella 3.13: Caratterizzazione dimensionali e densimetriche delle setole "viola" (provenienza azienda di pennelli)

Lunghezza media [cm]	7.53
Peso medio [g]	0.003
Diametro medio [mm]	0.18
Densità media [kg/dm^3]	15.74
Deviazione standard [kg/dm^3]	3.88

3.3.1.2 Assorbimento delle setole di scarto

La valutazione del grado di assorbimento delle setole di scarto è stato valutato mediante l'immersione di una certa quantità di queste all'interno di una soluzione di acqua distillata, il monitoraggio del grado di assorbimento è stata valutata ad intervalli di 3, 7 e 28 giorni.
I risultati sono riportati nella Tabella 3.14 e Figura 3.25.

Tabella 3.14: Assorbimento setole provenienza azienda di pennelli

Tempo [giorni]	**Setole di maiale [g]**	**Assorbimento d'acqua [%]**
0	1.50	0
3	2.08	39
7	2.10	40
28	3.10	107

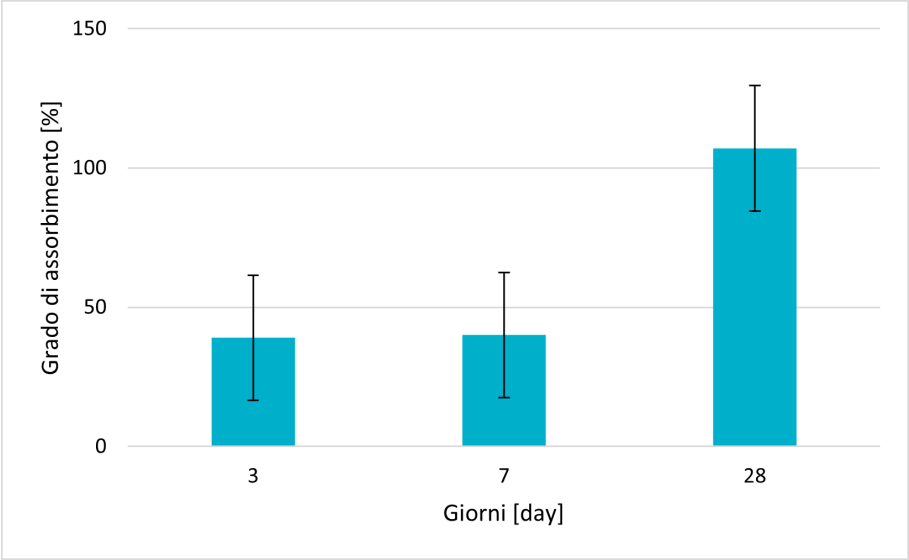


Figura 3.25: Assorbimento setole provenienza azienda di pennelli

3.3.2 Caratterizzazione chimica

3.3.2.1 Analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM)

L'analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM) sulle setole di scarto provenieti dalla filiera industriale è stata eseguita come descritto al paragrafo 2.1.3.4. Le analisi sulle setole naturali (Figura 3.26) hanno evidenziato una struttura non omogenea con delle discontinuità; inoltre l'analisi chimica ha individuato la presenza di Carbonio (C), Azoto (N), Ossigeno (O), Zolfo (S) ed altri, questi risultati descrivono molto bene la composizione chimica delle setole naturali.

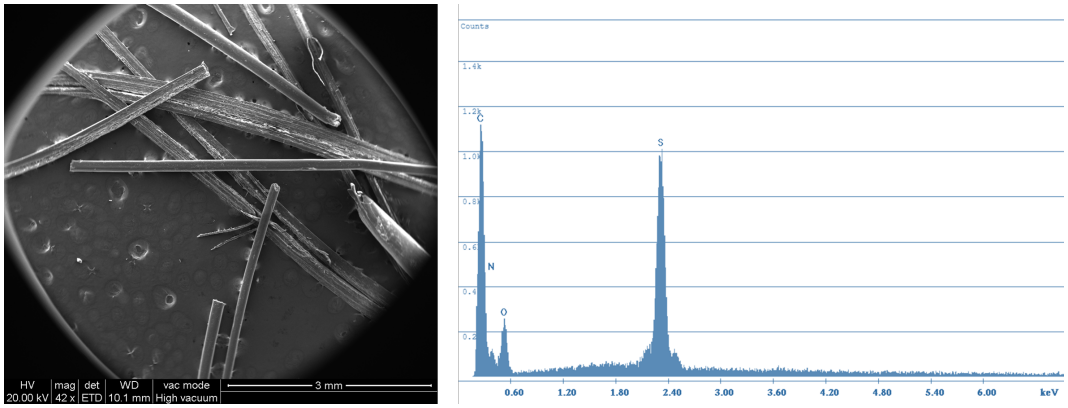


Figura 3.26: Analisi al SEM delle setole naturali (provenienti da scarti della filiera dei pennelli)

Le analisi sulle setole di origine artificiale di natura polimerica (PET e PBT) (Figura 3.27) hanno evidenziato una struttura omogenea con la presenza di grandi quantità di Carbonio (C) e Ossigeno (O) in accordo con la natura di queste tipologie di setole.

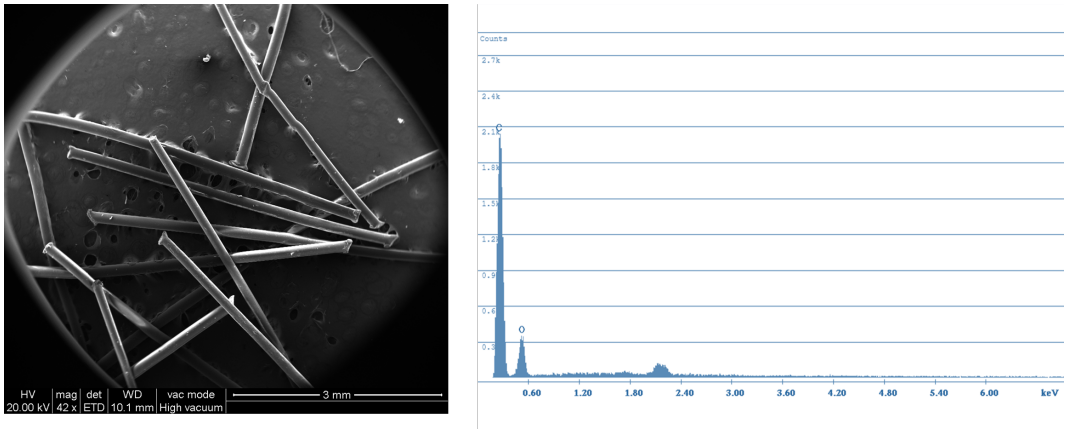


Figura 3.27: Analisi al SEM delle setole artificiali PET e PBT (provenienti da scarti della filiera dei pennelli)

3.4 Fibre di lana

3.4.1 Caratterizzazione fisica

3.4.1.1 Assorbimento delle fibre di lana

La valutazione del grado di assorbimento della lana è stato valutato mediante l'immersione di una certa quantità di queste all'interno un contenitore di acqua distillata come descritto al paragrafo 2.2.5.2.
Il monitoraggio del grado di assorbimento è stata valutata ad intervalli di 3, 7 e 28 giorni.
I risultati sono riportati nella Tabella 3.15 e Figura 3.28.

Tabella 3.15: Assorbimento d'acqua delle fibre di lana

Tempo [giorni]	Fibre di lana [g]	Assorbimento d'acqua [%]
0	1.59	0
3	6.08	282
7	11.21	608
28	15.06	847

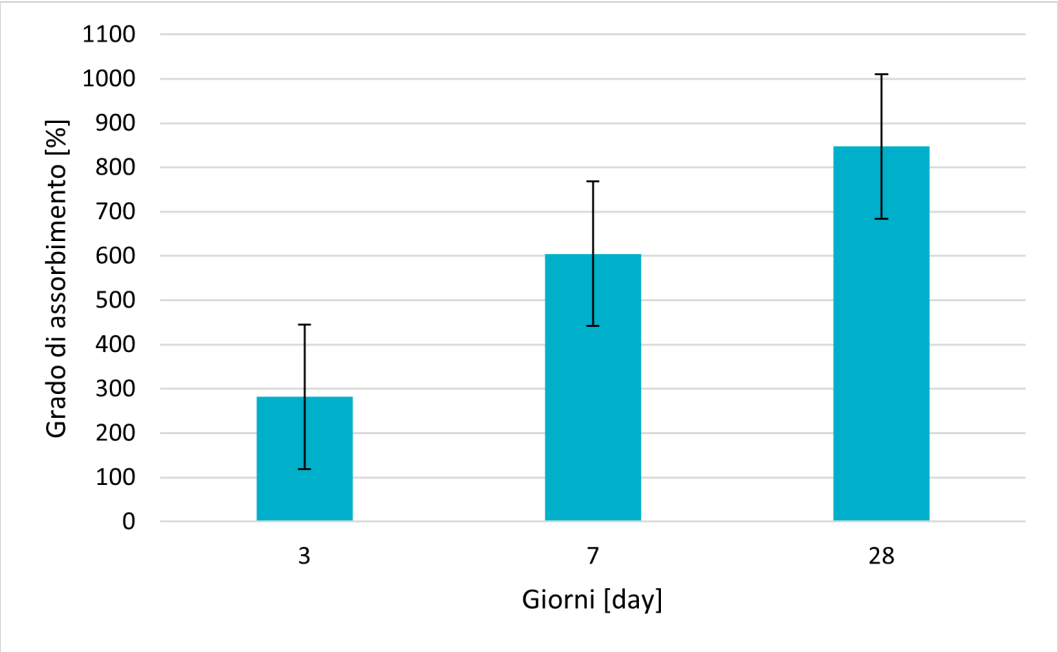


Figura 3.28: Assorbimento fibre di lana

3.4.1.2 Degrado delle fibre di lana

La valutazione del degrado delle fibre di lana è stata eseguita utilizzando la procedura di prova descritta al paragrafo 2.2.5.3, utilizzando una quantità nota di fibre pari a 0.60 g.
I risultati ottenuti al variare del pH sono riportati in Tabella 3.16 e Figura 3.29 per il degrado con pH variabile tra 11 e 12 e Tabella 3.17 e Figura **??** per il degrado con pH 10 e pH 13.

Tabella 3.16: Valutazione del degrado delle fibre di lana immerse in una soluzione con pH variabile tra 11 e 12

Tempo [giorni]	**Fibre di lana [%]**
0	0
3	0
7	48.17
28	80.97

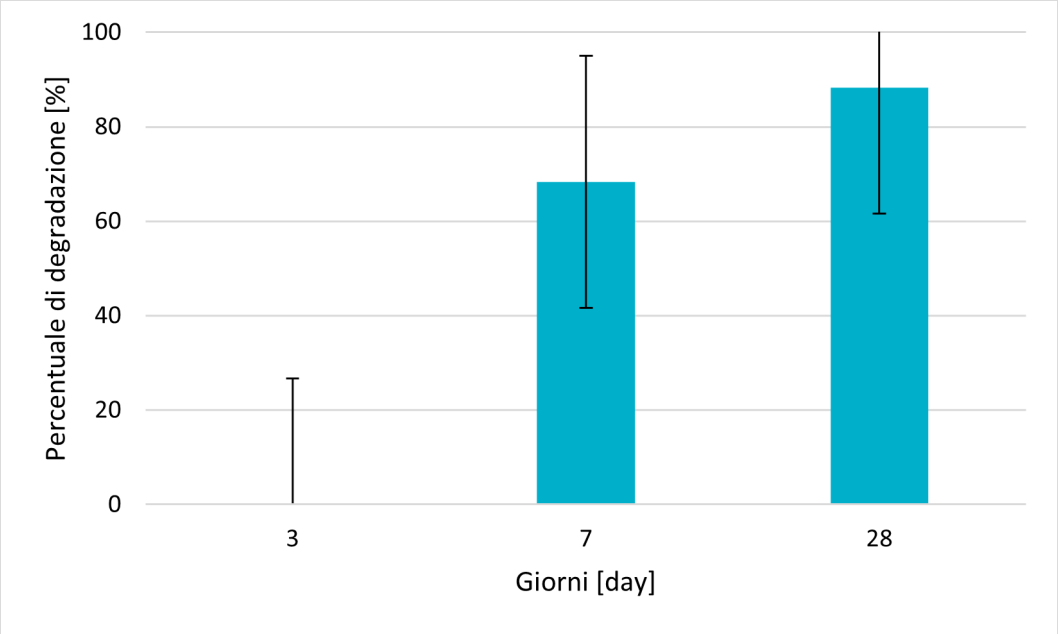


Figura 3.29: Degrado fibre di lana con pH variabile tra 11 e 12

Tabella 3.17: Valutazione del degrado delle fibre di lana immerse in una soluzione con pH 10 e 13

Tempo [giorni]	28
Setole(pH=10) [%]	22.00
Setole(pH=13) [%]	42.00

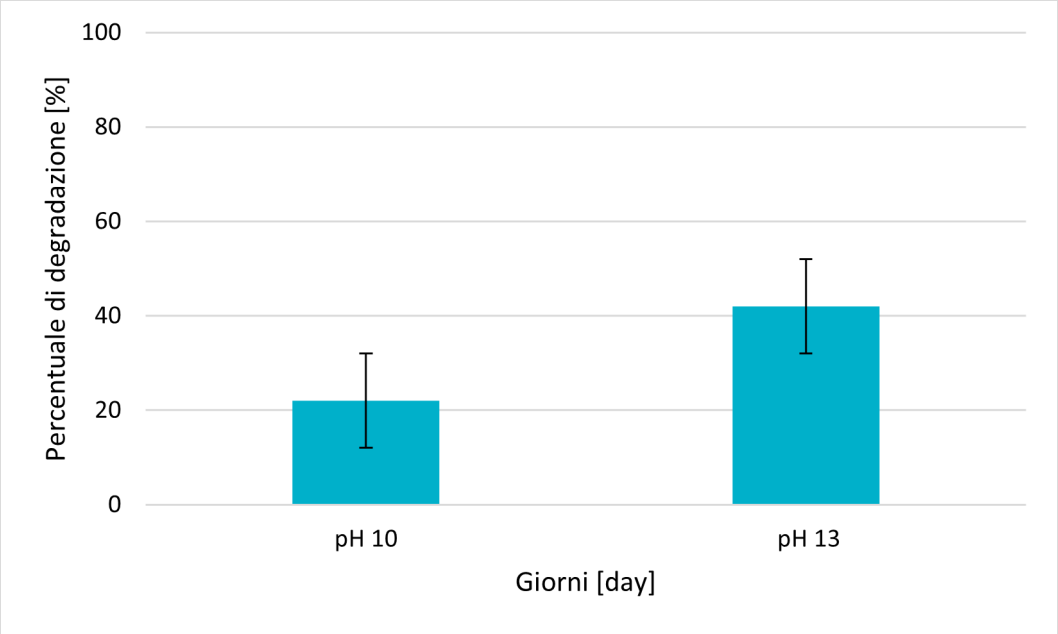


Figura 3.30: Degrado fibre di lana con pH 10 e 13

3.4.2 Caratterizzazione chimica

L'analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM) è stata effettuata seguendo il procedimento descritto al paragrafo 2.1.3.4 (Figura 3.31.

3.4.2.1 Analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM)

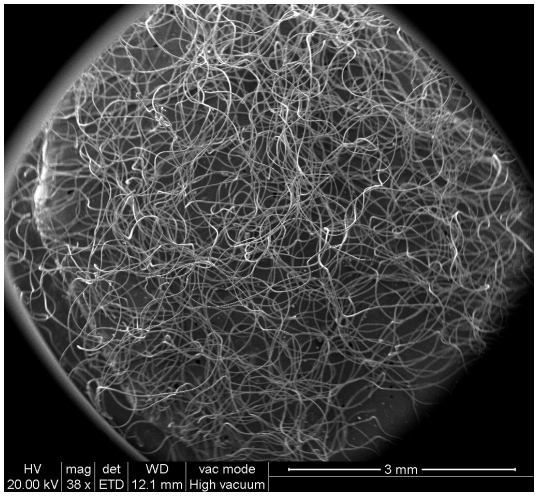


Figura 3.31: Analisi al SEM delle fibre di lana

I risultati dell'analisi al SEM (Figura 3.32) ha mostrato come le fibre di lana siano caratterizzate da discontinuità; le analisi chimiche hanno rispecchiato quanto descritto in letteratura, ossia che le fibre di lana siano composte prevalentemente da Carbonio (C) e Ossigeno (O). [56]

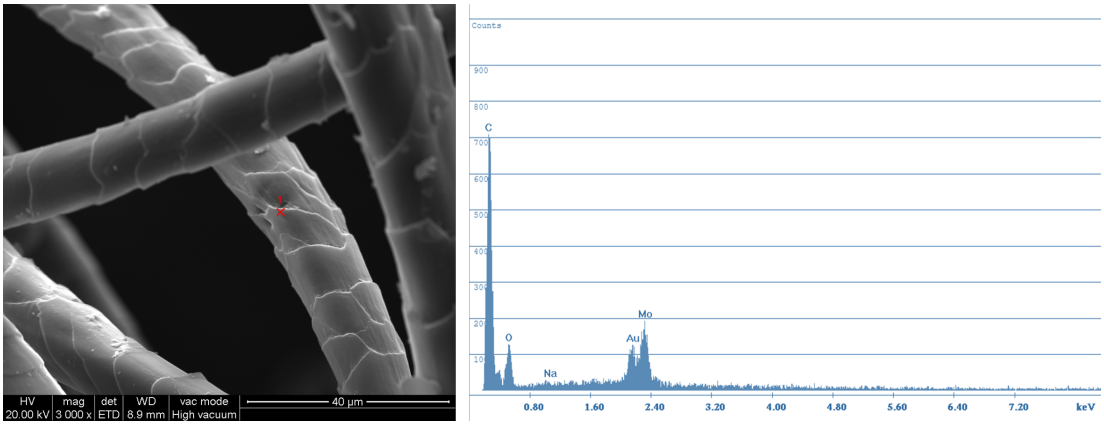


Figura 3.32: Vista al SEM delle fibre di lana con relativo spettro

Capitolo 4

Preparazione dei mix design

In questo quarto capitolo verrà illustrato il procedimento seguito per il confezionamento della bio-malta.

4.1 Normativa di riferimento

Dopo il 1993, nella nostra penisola sono entrate in vigore alcune regole comunitarie. In questo ambito, è opportuno considerare in particolare la norma UNI EN 196-1. Questa permette di classificare i vari tipi di cemento presenti sul mercato.

4.2 Matrice cementizia

4.2.1 Cemento

Secondo le normative europee, il cemento deve rispettare determinati requisiti in termini di composizione e resistenza. Grazie a questi elementi, è stato possibile classificare 5 tipi di cemento, 6 specifiche classi di resistenza e 27 sottotipi di cemento.
Il cemento utilizzato in questo lavoro di tesi è il cemento di tipo Portland, definito anche tradizionale, è ottenuto dalla cottura di marne naturali o miscele di calcari e argilla, a temperature comprese fra i 1200 e i 1500 °C. Il prodotto della cottura di questo prende il nome di clinker, che viene macinato fino a ottenere una polvere finissima. [61]
Questo viene additivato con gesso (solfato di calcio idrato) e anidrite (solfato di calcio idrato) in quantità necessaria del 2-6% che hanno la funzione di ritardante di presa.
La produzione del cemento Portland avviene in 3 fasi:

- Preparazione della miscela grezza delle materie prime,
- Produzione del clinker,
- Prepazrione del cemento.

Il cemento ottenuto a seguito di queste tre fasi ha la seguente composizione chimica:

Tabella 4.1: Composizione chimica cemento Portland

64%	CaO	Ossido di calcio
21%	Al_2O_3	Ossido di silicio
5.5%	SiO_3	Ossido di alluminio
4.5%	Fe_3O_3	Ossido di ferro
2.4%	MgO	Ossido di magnesio
1.6%	-	Solfati
1%	-	altri materiali, principalmente acqua

La [62] definisce cinque tipologie di cemento:

- **I cementi di tipo I (CEM I)**: cementi Portland puri costituiti da una percentuale di clinker di cemento Portland pari almeno al 95%,
- **I cementi di tipo II (CEM II)**: i quali vengono anche denominati Portland di miscela in quanto il costituente presente in maggior percentuale è rappresentato dal clinker Portland in combinazione con una o più aggiunte minerali,

- **I cementi di tipo III (CEM III)**: costituiti esclusivamente da clinker di cemento Portland e loppa granulata d'altoforno aggiunta in percentuali superiori al 35%, per i quali sono previsti dei sottotipi, ognuno de quali viene individuato alla lettera A, B o C (subito dopo il numero romano) che individua la percentuale con cui la loppa è presente nel cemento compresa, rispettivamente, negli intervalli 35-65%, 66-80% o 81-95%,

- **I cementi di tipo IV (CEM IV)**: ottenuto per miscela del clinker di cemento Portland con microsilice, pozzolane natuRali e naturali calcinate e ceneri volanti. Sono previsti in questo caso due sottotipi che si differenziano per la percentuale di impiego delle aggiunte pozzolaniche, variabili negli intervalli 1135% e 36-55%,individuate, rispettivamente, dalle lettere A o B (dopo il numero romano),

- **I cementi di tipo V (CEM V)**: costituito da una miscela di clinker di cemento Portland, loppa d'altoforno, e pozzolane (naturali o naturali calcinate) e/o cenere volante silicata. Sono previsti due sottotipi in cui la percentuale della loppa, da una parte, e quella delle pozzolane e della cenere, dall'altra, deve essere inclusa nell'intervallo 18-30% (tipo V/A) oppure 31-50% (tipo V/B),

Inoltre, per i cementi d'altoforno (CEM III) è prevista la classe di resistenza a lento indurimento (L). [63]
Per ciascun tipo e sottotipo di cemento previsti dalla [62] sono disponibili sei differenti classi di resistenza individuate dalle sigle 32.5N, 32.5R, 42.5N, 42.5R,52.5N e 52.5R. L'appartenenza di un cemento ad una data classe i resistenza, è sostanzialmente stabilita dai valori di resistenza meccanica a compressione ottenuti su provini di malta confezionati e conservati in accordo con le procedure previste dalla norma [58].
La [62] definisce anche i requisiti minimi in termini di resistenza a compressione di un determinato cemento, valutata su malta, si può notare come la sigla numerica rappresentati il valore in N/mm^2 della tensione di rottura a compressione ottenuto a 28 giorni e questo indipendentemente che il cemento risulti ad indurimento normale (N) o rapido indurimento (R) o a lento indurimento (L).
Il cemento utilizzato per il confezionamento dei provini è il cemento di tipo I (CEM I) 52.5R.

4.2.2 Ceneri di rifiuto di legno (WWA)

Le ceneri di legno utilizzate nel mix design come descritto al paragrafo 2.1 provengono da un impianto di cogenerazione in provincia di Cuneo (Piemonte, Italia). Confrontando la curva granulometrica delle ceneri di legno con quella del cemento utilizzo nel mix design (Figura 4.1), si è scelto di utilizzare la parte più fine delle ceneri quelle al di sotto del setaccio con diametro 0.088mm.

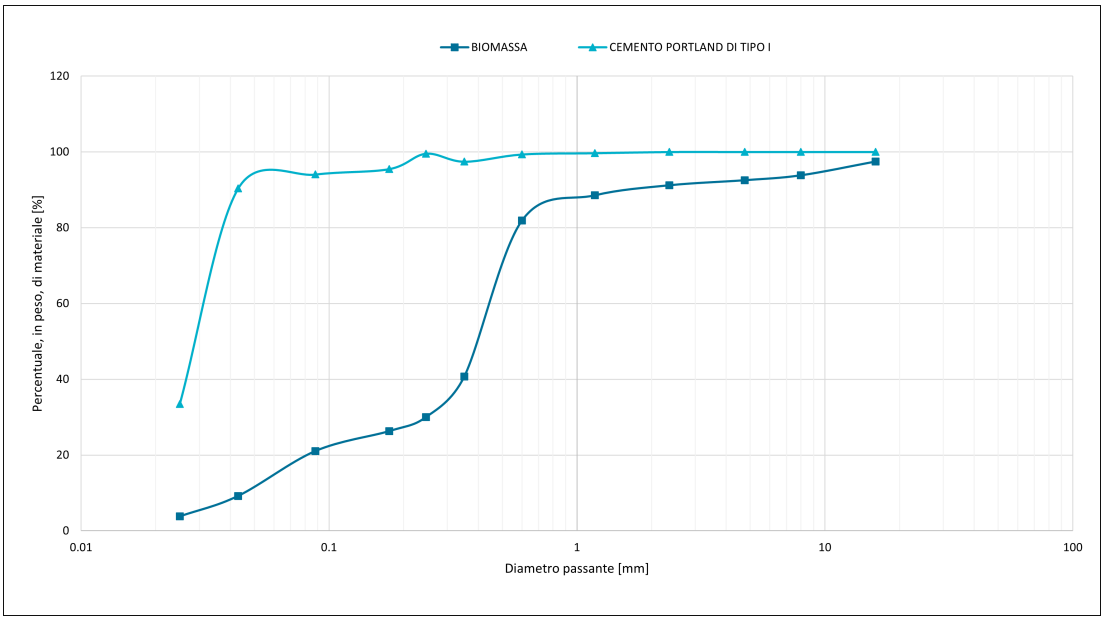


Figura 4.1: Confronto curva granulometrica tra ceneri di legno e cemento.

Dimensioni tali che hanno consentito una parziale sostituzione del cemento con le ceneri di legno. Nello specifico si è proceduto alla sostituzione di 45g (pari al 10% del totale) con:

- 15g di cenere relativi al setaccio 0.088mm;
- 15g di cenere relativi al setaccio 0.049mm;
- 15g di cenere relativi al setaccio 0.025mm.

4.2.3 Fibre di origine naturale

4.2.3.1 Setole di maiale

- **Setole provenienti da un allevamento familiare**
  Nella matrice cementizia sono state incorporate un quantitativo pari a 6g di setole di maiale provenienti dalla Calabria;

- **Setole di scarto provenienza azienda di pennelli**
  Nella matrice cementizia sono state incorporate un quantitativo pari a 6g di setole di scarto provenienza azienda di pennelli.

4.2.3.2 Fibre di lana

Nella matrice cementizia sono state incorporate un quantitativo pari a 6g di fibre di lana (Figura 4.2).

Figura 4.2: Fibre di lana

4.2.4 Aggregati

L'aggregato fine utilizzato per il confezionamento dei provini, rispettano le prescrizione della norma UNI EN 196-1:2005.
La sabbia utilizzata è sabbia normalizzata di tipo CEN, conforme a quella di riferimento, questa è una sabbia silicea naturale costituita da particelle arrotondate e ha un contenuto di silice di almeno il 98%, avente la seguente granulometria:

Tabella 4.2: Granulometria di una sabbia CEN, definita dalla UNI EN 196-1

Dimensioni maglia [mm]	2.00	1.60	1.00	0.50	0.16	0.08
Residuo cumulativo [%]	0	7 ± 5	33 ± 5	67 ± 5	87 ± 5	99 ± 1

La granulometrica della sabbia standard CEN è determinata mediante analisi al setaccio su un campione rappresentativo di massa totale non inferiore a 1345 g.
Il contenuto di umidità deve essere inferiore allo 0.2% determinato come perdita di massa di un campione rappresentativo di sabbia dopo l'essiccazione a 105°C - 110°C fino al raggiungimento della massa costante ed è espresso come percentuale in massa del campione essiccato.
La sabbia CEN (Figura 4.3) deve essere preconfezionata in sacchi con contenuto (1350 ± 5)g; il tipo di materiale utilizzato per i sacchi non deve avere effetto sui risultati di resistenza e il contenuto di ciascun sacco deve essere conforme alla distribuzione granulometrica di cui sopra. Inoltre, deve essere conservata con cura per evitare danni o contaminazioni, in particolare per proteggerla dall'umidità, prima dell'uso. [58]

Figura 4.3: Sabbia standard CEN

4.2.5 Acqua

L'acqua d'impasto è necessaria a garantire la corretta lavorabilità della matrice cementizia oltre che la corretta idratazione del mento, inoltre l'acqua è necessaria a bagnare l'aggregato cosi da favorire l'aderenza di questo con la matrice cementizia e fornire all'impasto la consistenza ideale.
Dal contenuto d'acqua dell'impasto dipende la resistenza finale del conglomerato cementizio, per questo motivo deve essere adeguatamente dosata, in maniera tale da avere un corretto rapporto acqua/cemento (A/C), i valori ottimali di tale rapporto sono compresi tra 0.4 e 0.5.
Un eventuale aggiunta di acqua, per migliorare la lavorabilità, potrebbero portare a non pochi problemi quali il dilavamento, la segregazione e l'aumento del ritiro del conglomerato cementizio.
L'acqua utilizzata nella preparazione della matrice cementizia deve avere adeguate qualità, non deve contenere delle impurità organiche, come oli o saponi. Inoltre, è preferibile l'utilizzo di acqua potabile, poiché l'acqua marina presenta un eccesso di sali, in particolare solfati e cloruri, i quali produrrebbero efflorescenze e andrebbero a corrodere le armature oltre che accelerarle la fase di presa.
Nello specifico secondo la UNI EN 1008:2002[64], Specifica l'idoneità dell'acqua di impasto per calcestruzzo, l'acqua potabile è considerata idonea per la produzione di composti cementizi, e non necessita di essere sottoposta a specifiche prove. [65]
Per il confezionamento dei provino in questo lavoro di tesi, si è fatto riferimento alla norma UNI EN 196-1[58], è stata utilizzata acqua potabile in quantità pari a 225 g per ciascun provino.

4.3 Confezionamento dei provini

In questo lavoro di tesi sono stati confezionati sette diverse tipologie di provini (Figura 4.4), in maniera tale da analizzare nel migliore dei modi il comportamento dei diversi materiali utilizzati.
Il rapporto acqua cemento (A/C) è di 0.5.

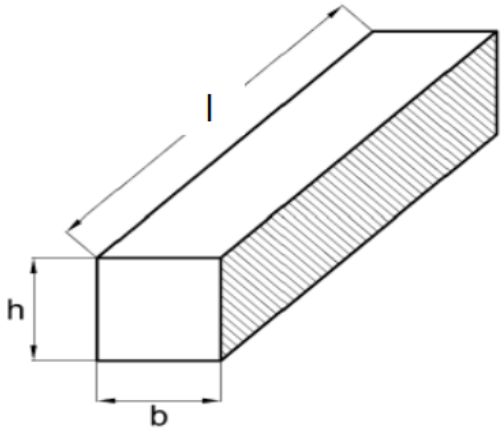


Figura 4.4: Schematizzazione dei provini prismatici aventi base b=40mm, altezza h=40mm e lunghezza l=160mm

Nella Tabella 4.3 sono riportati i dati relativi alla preparazione di ogni singolo provino.

Tabella 4.3: Mix design

	Cemento [g]	**WWA [g]**	**Sabbia [g]**	**Acqua [g]**	**Setole [g]**	**Lana [g]**
1	450	0	1350	225	0	0
2	405	45	1350	225	0	0
3	405	45	1350	225	6	0
4	405	45	1350	225	0	6
5	450	0	1350	225	6 [1]	0
6	405	45	1350	225	6 [2]	0
7	405	45	1350	225	6[2]	0

[1]Scarti azienda di pennelli
[2]Setole di maiale (provenienza Calabria) essiccate essiccate per 72h a 35°C

4.3.1 Preparazione della malta

Il confezionamento dei provini è stata effettuato facendo riferimento alla UNI EN 196-1[58].
Le fasi per la preparazione dell'impasto sono le seguenti:

1. **Pesatura**
   Con l'ausilio di una bilancia di precisione di 0.01g e l'ausilio di un un becher e un cilindro graduato si è proceduto a pesare tutti i materiali (Figura 4.5), facendo riferimento alle composizioni definite per ciascuna serie, come previsto da normativa, e riportate in Tabella 4.3.

Figura 4.5: Fase di pesatura mediante l'ausilio di una bilancia di precisione

2. **Miscelazione**
   La miscelazione (Figura 4.6) è stata eseguita seguendo delle fasi ben precise, come definito da normativa, utilizzando una mescolatrice planetaria di capacità circa 2 litri con una pala a "lisca di pesce".

Figura 4.6: Fase di miscelazione

La procedura di miscelazione (Figura 4.7) è stata la seguente:

(a) Nel recipiente in un primo momento sono stati inseriti l'acqua, il cemento e nelle serie in cui previsto è stata aggiunta la ceneri di legno a parziale sostituzione del cemento, attivandola a bassa velocità;

(b) Dopo 30 secondi, all'impasto sono state aggiunte la sabbia e le fibre in maniera graduale;

(c) Il mixer è stato nuovamente riattivato per 30 secondi;

(d) Aumentando la velocità si è continuato a miscelare per altri 30 secondi.

(e) Successivamente, con l'ausilio di una spatola è stata rimossa la malta dalle pareti del recipiente e si è continuato a miscelare ad alta velocità per altri 60 secondi, così da ottenere un impasto omogeneo atto al confezionamento dei provini.

Figura 4.7: Fase di miscelazione

4.3.2 Formatura dei provini

Per il confezionamento dei provini (Figura 4.8) sono stati utilizzati:

- casseforme in acciaio
- macchina compattatrice a battente

Figura 4.8: Formatura dei provini

La cassaforma è costituita da tre scomparti, aventi dimensioni 40x40x160mm. Prima di trasferire la malta confezionata nella cassaforma, è stato necessario oliare questa in maniera tale da rendere più facile l'operazione di scasseratura e non danneggiare i provini.

La formatura dei provini viene effettuata per strati ciascuno dei quali viene compattata grazie all'azione della macchina a battente, 60 colpi al secondo, su cui è stata alloggiata la cassaforma. Si è quindi proceduto con l'eliminazione della malta in eccesso con una cazzuola metallica. Di seguito sono riportate alcune foto della formatura dei provini (Figura 4.9).

Figura 4.9: Formatura dei provini

I provini confezionati sono stati conservati all'interno di una camera ad una temperatura di 20.0(+- 1)°C e umidità relativa (U.R.) del 90% per 24 ore (Figura 4.10.

Figura 4.10: Conservazione dei provini per 24 ore

Dopodiché, si è proceduto allo sciassero dei provini (Figura **??**).

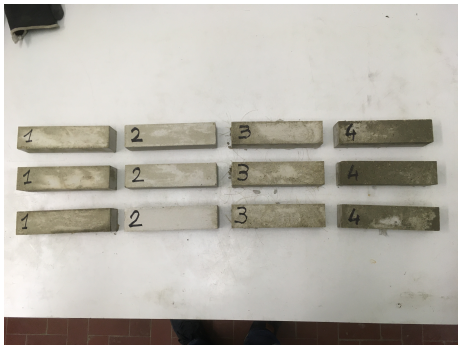


Figura 4.11: Scasseratura dei provini dopo 24 ore dalla miscelazione

4.3.3 Stagionatura dei provini

I provini sono stati essiccati in acqua all'interno di una vasca termostatica alla temperatura di 20°C (Figura 4.12).

Figura 4.12: Stagionatura dei provini in acqua per un tempo pari a 28 giorni

Capitolo 5

Risultati

In questo quinto capitolo verranno illustrati i risultati delle prove effettuate sul bio-malte indurito.
Le prove di resistenza meccanica sono state eseguite su provini prismatici lasciati maturare per 28 giorni come riportato in normativa UNI EN 196-1 [58].

5.1 Normativa di riferimento

Vengono di seguito riportate le principali normative di riferimento che disciplinano l'esecuzione delle prove di resistenza meccanica per la matrice cementizia.

- **UNI EN 196-1:2005**: Metodi di prova dei cementi - Parte 1: Determinazione delle resistenze meccaniche.

5.2 Resistenza alla flessione

La determinazione della resistenza a flessione (Figura 5.1) è stata eseguita come riportato al paragrafo 2.3.1.1, in accordo a quanto riportato nella normativa UNI EN196-1 [58].

Figura 5.1: Prova resistenza a flessione per i provini di bio-malta

I relativi risultati sono riportati nel grafico riportato in Figura 5.2.

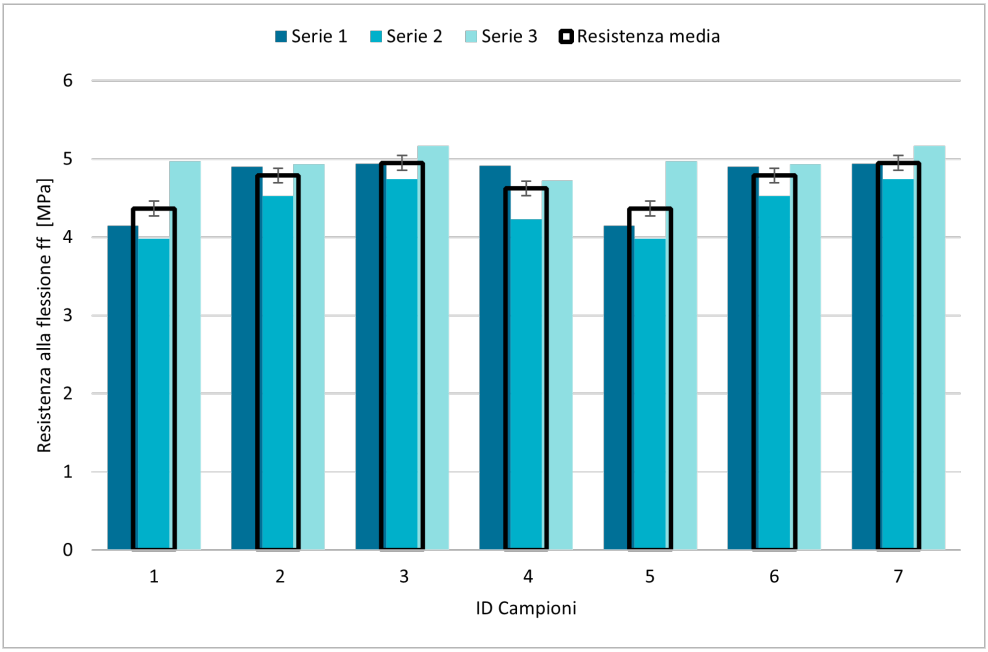
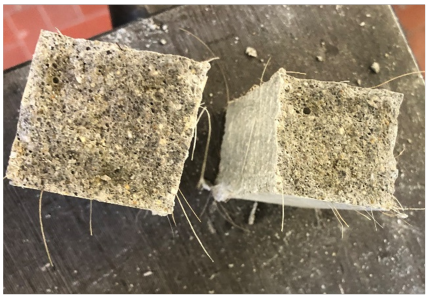


Figura 5.2: Prova resistenza a flessione per i provini di bio-malta

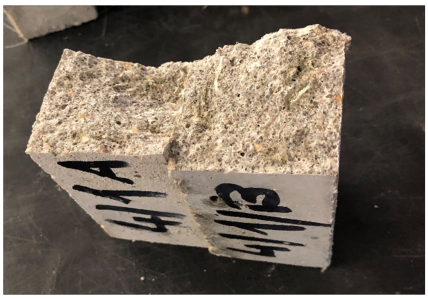
In tutte le malte con cenere di legno (WWA), la resistenza alla flessione è risultata essere superiore alla malta di tipo 1 (Provino 1), sicuramente questa maggiore resistenza è dovuta alla presenza delle fibre incorporate alla miscela cementizia.
Di seguito vengono riportate alcune immagini (Figura 5.3) inerenti la prova a flessione.

Provino 2 – Bio-malta con parziale sostituzione del cemento Portland di Tipo I con ceneri di rifiuto di legno (WWA)

Provino 3 – Bio- malta fibrorinforzata con setole di maiale e parziale sostituzione del cemento Portland di Tipo I con ceneri di rifiuto di legno (WWA)



Provino 4 – Bio- malta fibrorinforzata con fibre di lana e parziale sostituzione del cemento Portland di Tipo I con ceneri di rifiuto di legno (WWA)



Provino 5 – Malta tradizione fibrorinforzata con aggiunta di setole di scarto

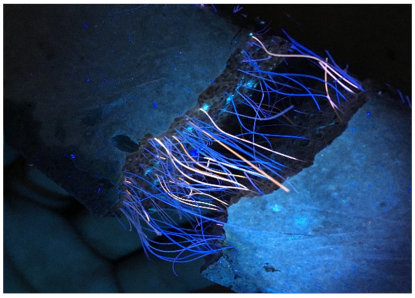


Figura 5.3: Risultato prova a flessione

5.2.1 Valutazione della duttilità delle bio-malte fibrorinforzate

I risultati della prova di resistenza alla flessione hanno permesso di effettuare delle considerazioni in merito alla resistenza post-fessurazione e relativa tenacità della bio-malta fibrorinforzata ovvero valutare l'effetto che le bio-fibre producono sulle proprietà meccaniche del materiale.
Questa valutazione è stata eseguita seguendo un metodo semplificato; andando ad identificare il ramo discendente (post-cracking stage) nel grafico restituito dalla prova di resistenza alla flessione (carico–deformazione), limitato al valore σ - σ_p= 0.20 mm, dove σ è il valore di deformazione post picco e σ_p è il valore della freccia massima in corrispondenza della mezzeria del provino.

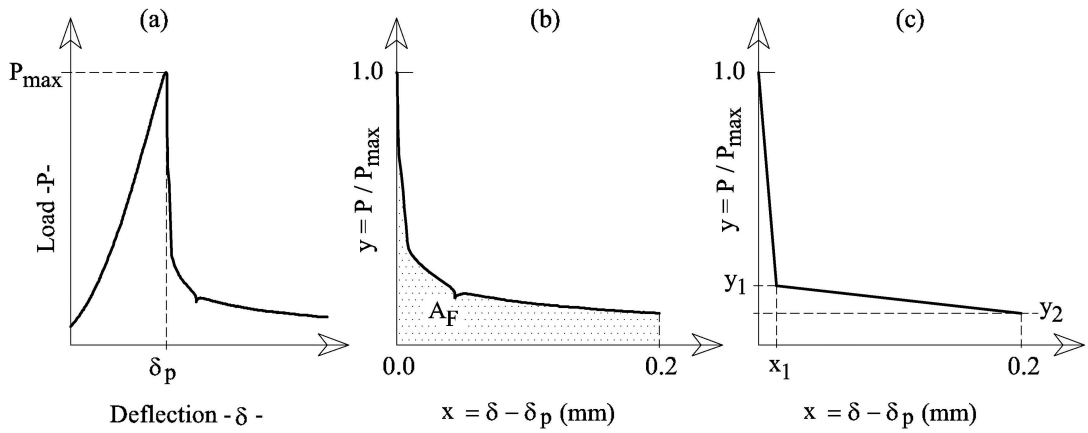


Figura 5.4: a) grafico carico-deformazione (P- σ); b) ramo discendente o di softening; c) semplificazione bilineare del ramo discendente (softening)

La curva post-fessurazione nel piano (P- σ) è stata approssimata ad una curva bilineare (Figura 5.4), mediante l'individuazione 3 punti caratteristici:

- $(x_0; y_0) = (0; 1)$
- $(x_1; y_1)$
- $(x_2; y_2)$

Il grafico ha: -sull'asse delle ascisse (x), il rapporto tra l'abbassamento e all'abbassamento massimo nella mezzeria del provino (x= σ/σ_p) ; - sull'asse delle ordina (y), il rapporto fra il carico e il carico massimo a rottura misurato mediante la prova di resistenza a flessione (y= P/P_{max}).

Il valore di duttilità è stato calcolato mediante l'individuazione dell'area sottesa al ramo discendente della curva (P- σ), questo rappresenta il valore A_F cioè la capacità delle fibre ad opporre resistenza all'apertura delle fessure (Equazione 5.1):

$$A_F = \frac{1 + y_1}{2} \times x_1 + \frac{y_1 + y_2}{2} \times (0.2 - x_1) \tag{5.1}$$

I parametri presenti all'interno dell'Equazione 5.1) rappresentano:

- y_1, la resistenza a flessione residua [%] misurata subito dopo la formazione della fessura critica, il cui valore tende ad aumentare all'aumentare dell'efficacia delle fibre;

- y_2, la resistenza a flessione residua per grandi fessure [%], il cui valore tende ad aumentare all'aumentare della capacità di resistere allo stress residuo.

I risultati della valutazione sono riportati nel grafico di Figura 5.5.

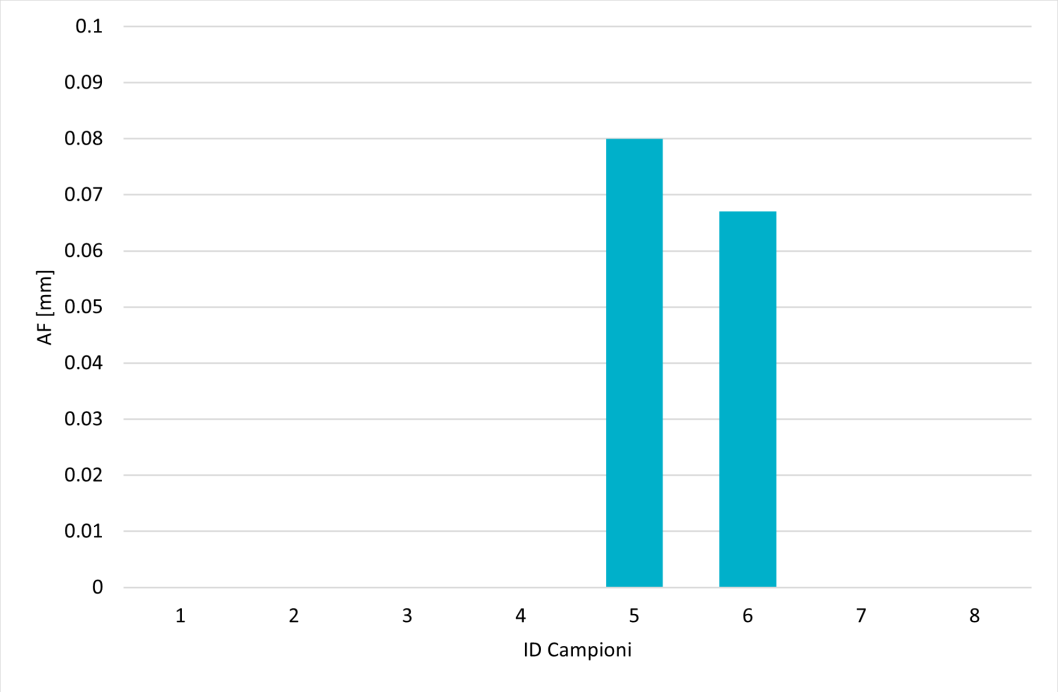


Figura 5.5: Valori di resistenza post-fessurazione delle bio-malte

Il comportamento post-fessurativo è differente a seconda delle fibra utilizzata, per quanto concerne le setole provenienza Calabria (Provino 3) e le fibre di lana (Provino 4), non vi è alcun comportamento post-picco questo, dovuto al degrado delle stesse durante la fase di presa del cemento; invece per quanto concerne le setole di scarto provenienti dall'azienda di pennelli (Provino 5 e Provino 6) è possibile vedere un comportamento differente. Questo diverso comportamento è giustificabile dalla presenza oltre che delle setole di maiale naturali anche di fibre di origine antropica PBT e PET.

Tuttavia, in presenza di cenere di rifiuto di legno (WWA) (Provino 6), il parametro A_F come è possibile vedere in Figura 5.5 tende a ridursi rispetto al caso di solo cemento Portland di tipo I (Provino 5) poiché diminuisce "l'effetto ponte" dovuto al legame tra la fibra e la matrice.
Nota l'area sottesa al ramo post-cracking A$_F$è$possibiledeterminareillavorodifrattura$G$_F$ (Equazione 5.6) come:

$$G_F = f_{fm} \cdot A_F \tag{5.2}$$

dove:

- f_{fm} è la resistenza alla flessione, in N/mm^2 o in MPa;
- A_F rappresenta l'area sottesa al ramo post-frattura, in mm.

I risultati sono riportati nel grafico di Figura 5.6.

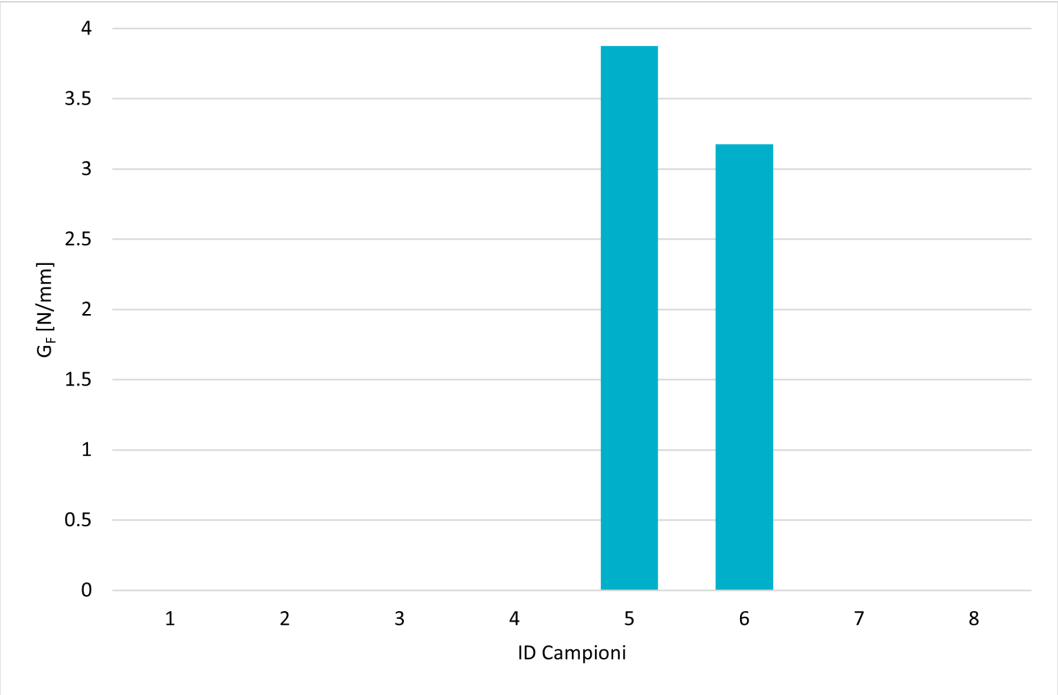


Figura 5.6: Valori del lavoro di frattura G_F delle bio-malte

Nell'Appendice A.0.3 vengo riportati i grafici carico-deformazioni (P- σ) per ciascun provino di bio-malta.

5.3 Resistenza alla compressione

La prova a compressione sui provini di bio-malta (Figura 5.7) è stata eseguita come descritto nei capitolo precedenti secondo quanto riportato dalla normativa UNI EN 196-1 [58].

Figura 5.7: Prova resistenza a compressione per i provini di malta

I relativi risultati sono riportati nel grafico di Figura 5.8.

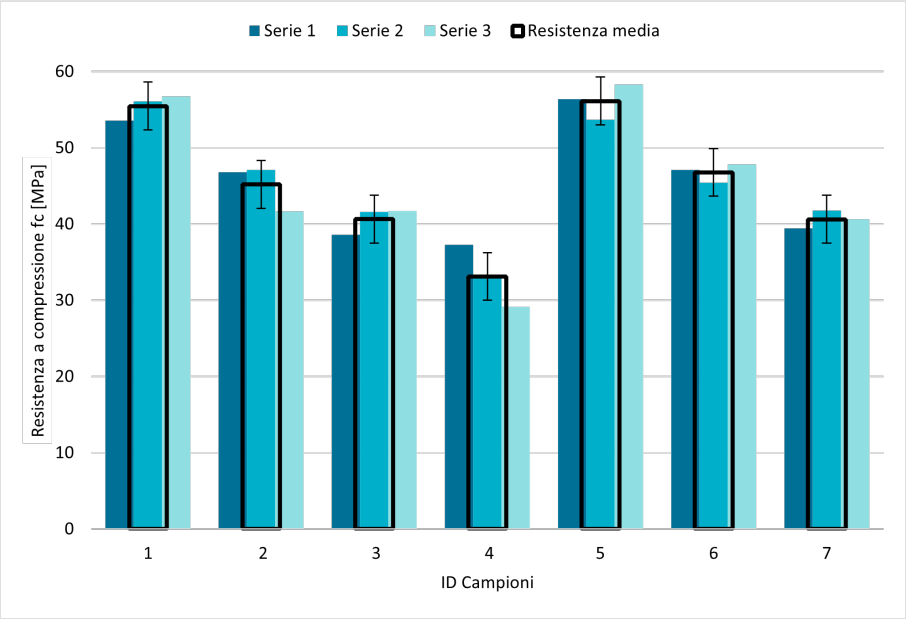


Figura 5.8: Risultati delle prove a compressione per le differenti malte

Durante l'elaborazione dei dati ottenuti delle differenti prove a compressione è stato possibile osservare, come questa tenda a diminuire nei casi in cui vi sia la parziale sostituzione del cemento Portland di Tipo I con il rifiuto di cenere di legno (WWA) e l'aggiunta delle fibre di origine animale rispetto a quello del campione di riferimento "Provino 1"; tale valore vede un incremento anche se minimo nel caso in cui alla matrice cementizia tradizionale vengono aggiunte le fibre di scarto provenienti dall'azienda di pennelli (Provino 5), questo può essere plausibilmente spiegato dalla presenza all'interno di quegli scarti, oltre che delle setole naturali, anche delle setole di origine polimerica.

Nelle Appendice A.0.4 vengo riportati i grafici carico-deformazioni (P- σ) per ciascun provino di bio-malta.

5.4 Caratterizzazione fisica

5.4.1 Porosità

La valutazione della porosità è stata eseguita come descritto al paragrafo 2.3.2.1. I provini utilizzati sono stati 21, tre per ciascuna delle sette serie di malte sviluppate; è opportuno sottolineare che i campioni utilizzati provengono dalla precedente prova di resistenza alla compressione.

I risultati ottenuti sono ottenuti sono riportati nel grafico in Figura 5.9 da cui è possibile notare come il trend dei valori di porosità sia più tosto costante per tutte le tipologie di bio-malte.

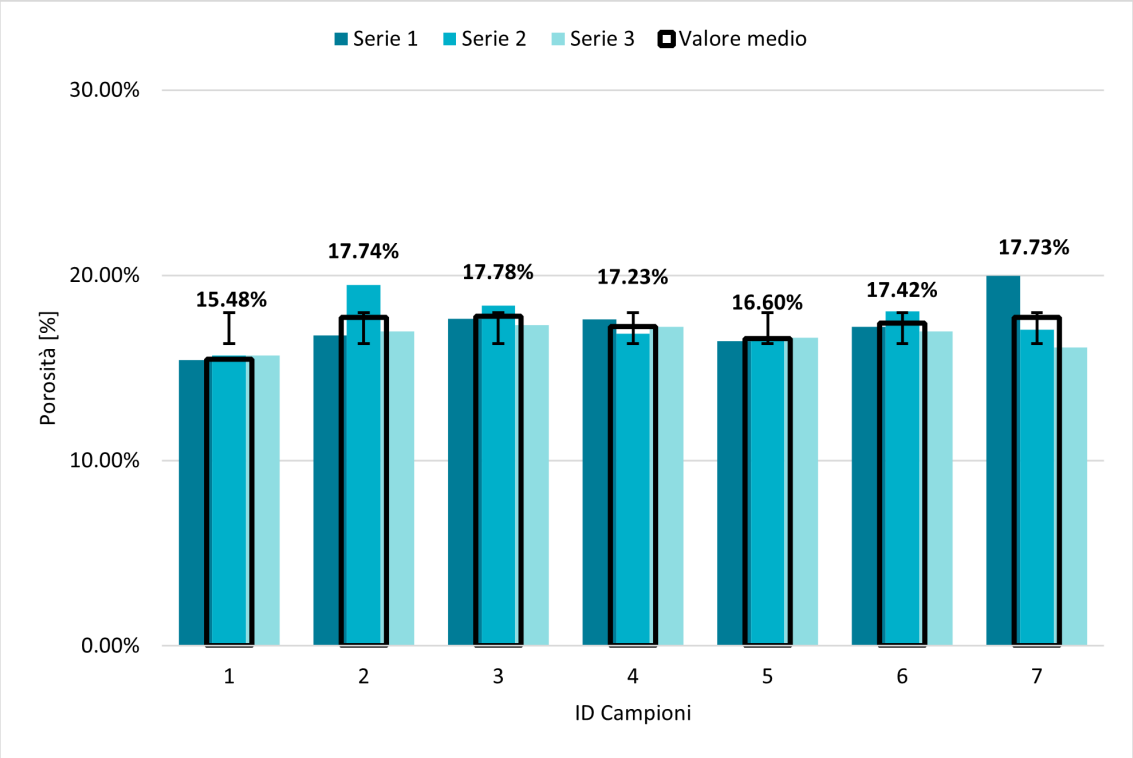


Figura 5.9: Porosità delle bio-malte indurite

Mettendo in correlazione i valori di la porosità ed i valori di resistenza delle bio-malte è stato possibile notare come queste sia inversamente proporzionali tra loro [66] - la resistenza diminuisce all'aumentare della porosità nel caso di sforzo compressivo (Figura 5.10) mentre nel caso di sforzo a flessione la resistenza aumenta all'aumentare della porosità (Figura 5.11).

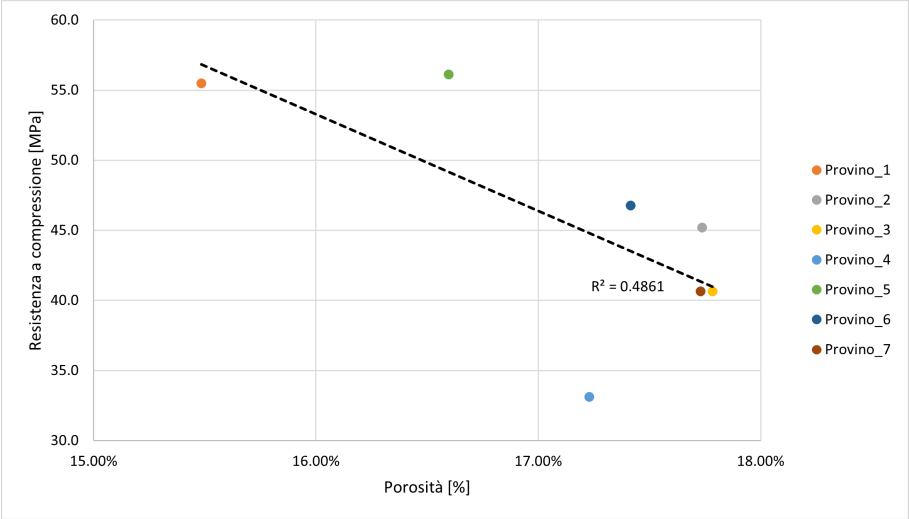


Figura 5.10: Correlazione tra la porosità e la resistenza a compressione delle bio-malte indurite

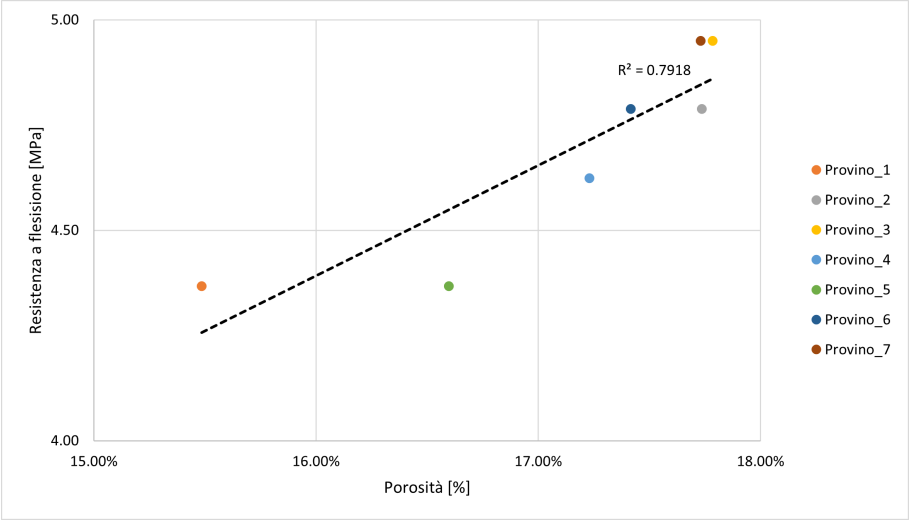


Figura 5.11: Correlazione tra la porosità e la resistenza a flessione delle bio-malte indurite

5.5 Caratterizzazione chimica

5.5.1 Analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM)

Al fine di analizzare la microstruttura delle varie matrici cementizie descritte nel paragrafo precedente, sono state effettuate delle indagini chimiche mediante il microscopio a scansione elettrico (SEM). Lo studio è stato eseguito in corrispondenza delle superfici di rottura in maniera tale da evidenziare i legami fra la matrice cementizia con parziale e non sostituzione del cemento con ceneri di rifiuto di legno (WWA) e le bio-fibre. Di seguito vengono illustrati i risultati.

- Il campione costituito da malta con cemento di tipo Portland CEM I 52.5R ha mostrato una struttura compatta, costituita in gran parte da Silicati Idrati di Calcio (C-S-H), senza apparente presenza di altre fasi se non la presenza sporadica di cristalli di Portlandite $Ca(OH)_2 2$ nei vuoti (Figura 5.12).

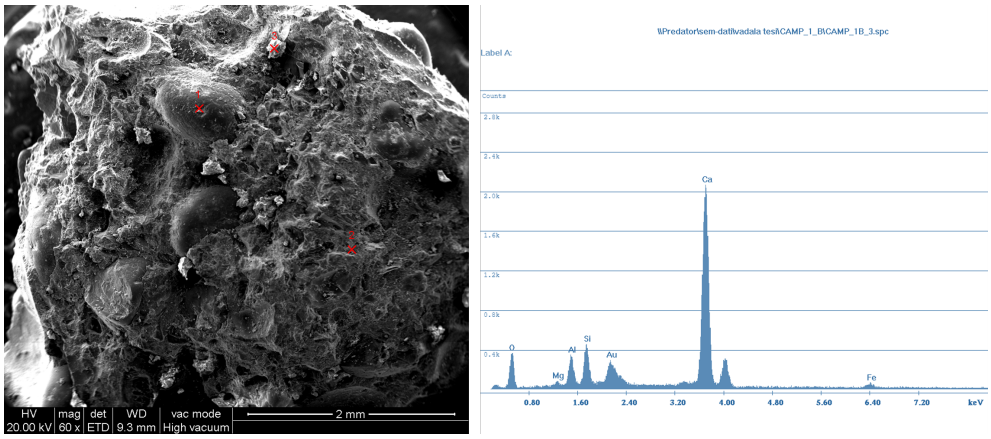


Figura 5.12: Campione 1 costituito da malta con cemento di tipo Portland CEM I 52.5R

- Il campione costituito da malta con cemento di tipo Portland CEM I 52.5R in parziale sostituzione con le ceneri di rifiuto di legno ha mostrato di essere composta principalmente da cristalli di portlandite $Ca(OH)_2$ (Figura 5.13).

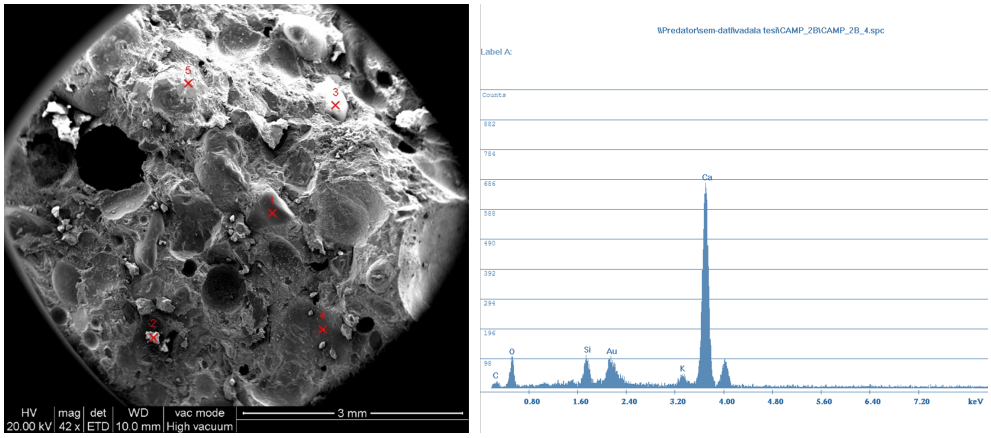


Figura 5.13: Campione 2 costituito da malta con cemento di tipo Portland CEM I 52.5R e ceneri di rifiuto di legno (WWA)

- La formazione di Portlandite $Ca(OH)_2$ è dovuta alla presenza di calce libera (CaO) sia nel cemento di tipo Portland CEM I 52.5R che nelle ceneri di rifiuto di legno (WWA) (Figura 5.14) Le proprietà della calce libera (CaO) come la densità apparente e la superficie specifica, dipendono dalla procedura di produzione, e in particolare dalla temperatura di calcinazione [67].

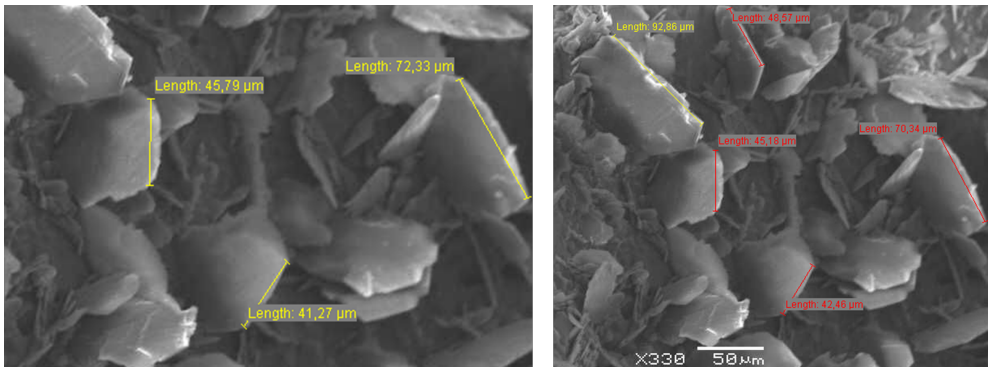


Figura 5.14: Cristalli di Portlandite $Ca(OH)_2$ nel campione 1 costituito da malta con cemento di tipo Portland CEM I 52.5R

Le dimensioni dei cristalli di Porlandite $Ca(OH)_2$ differiscono tra i due campioni poiché la temperatura di produzione del cemento di tipo Portland CEM I 52.5 è diversa da quella raggiunta dalla combustione del legno per la produzione delle ceneri, le proprietà della calce libera (CaO) sono diverse e, di conseguenza, anche la forma della Portlandite $Ca(OH)_2$ è differente (Figura 5.15).

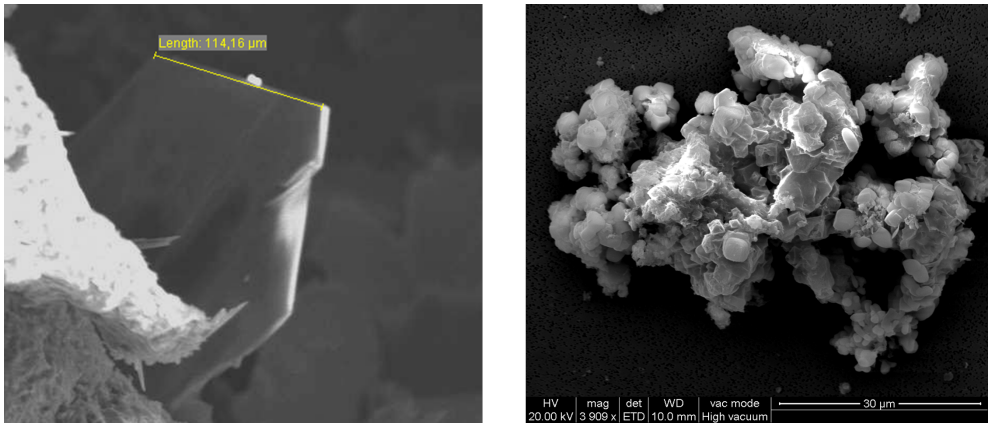


Figura 5.15: Cristalli di Portlandite $Ca(OH)_2$ nel capione costituito da malta con cemento di tipo Portland CEM I 52.5R e ceneri di rifiuto di legno (WWA)

In presenza di ceneri di rifiuto di legno (WWA), questi risultano essere più lunghi rispetto a quelli osservati in assenza di cenere di legno. La presenza di questa tipologia allungata di cristalli di Porlandite $Ca(OH)_2$ motiva i risultati ottenuti durante la prova di resistenza alla flessione che ha visto un aumentare della resistenza per i provini in cui vi è la presenza delle ceneri di legno (WWA), questo è dovuto al fatto che i cristalli di Porlandite $Ca(OH)_2$ vanno a coprire le fessure.

- I campioni costituiti da malta con cemento di tipo Portland CEM I 52.5R in parziale sostituzione con le ceneri di rifiuto di legno rinforzate con bio-fibre hanno mostrato che quest'ultimi risultano essere completamente danneggiati all'interno dell'ambiente alcalino formatesi all'interno del campione stesso.
  L'analisi chimica al microscopio elettrico a scansione (SEM) delle superfici di frattura dei campioni contenenti le bio-fibre hanno mostrato la dissoluzione delle setole di maiale e delle fibre di lana mostrando gli spazi vuoti. (Figura 5.16)

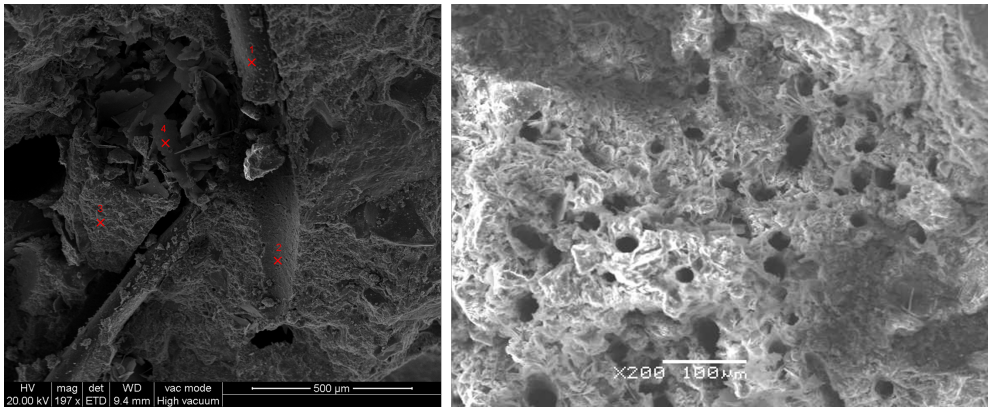


Figura 5.16: Spazi vuoti lasciati dalle bio-fibre all'interno dei campioni rinforzati

Studi precedenti [68][56][69] sull'effetto della composizione del cemento e delle condizioni di stagionatura sulla degradazione delle fibre di lana di pecora hanno mostrato una forte influenza sulla microstruttura delle malte realizzate con questo tipo di fibre. Maggiore è l'alcalinità e il tempo di maturazione in acqua, maggiore è il grado di degradazione della fibra di lana.
La completa dissoluzione delle bio-fibre può essere spiegata dalla presenza di grandi quantità di Portlandite $Ca(OH)_2$, il valore di Ph aumenta con l'aggiunta di ceneri di rifiuto di legno (WWA) e conseguentemente aumenta anche il degrado delle bio-fibre.

Inoltre, la presenza di Portlandite $Ca(OH)_2$ è stata confermata anche dall'analisi diffrattometrica a raggi X (DRX) sul Provino 3 (5.17).

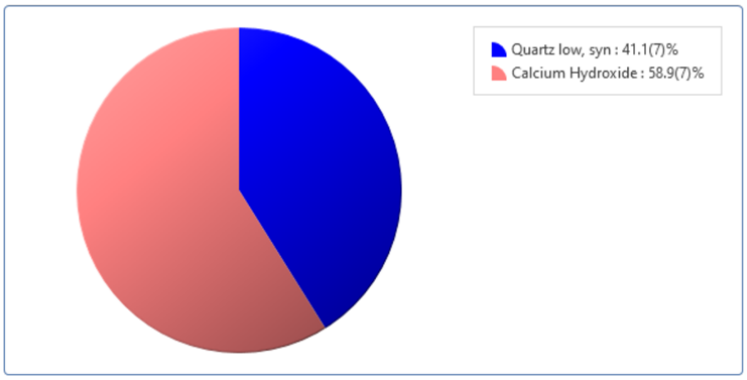


Figura 5.17: Risultati analisi al DRX sul Provino 3

- Il campione costituito da malta con cemento di tipo Portland CEM I 52.5R rinforzato con gli scarti dell'azienda di pennelli, in cui oltre alla di bio-fibre vedono la presenza di fibre di origine polimeriche; mostrano come in ambiente alcalino le fibre di origine polimeriche non sono danneggiate e possono coprire le fessure andando a formare un "effetto ponte" dovuto al legame tra le fibre e la matrice, che è funzione della resistenza della matrice (Figura 5.18).

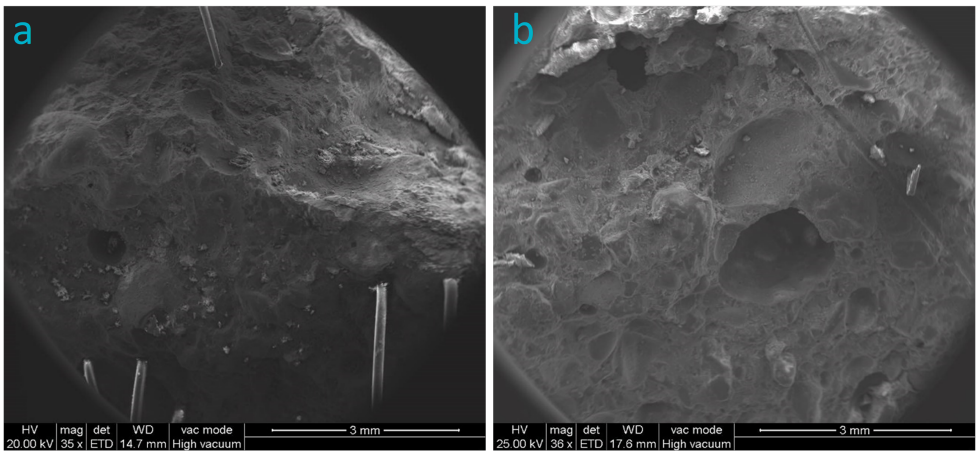


Figura 5.18: a) provino 5 (CEM I + scarti azienda di pennelli) b) (CEM I + WWA + scarti azienda di pennelli)

La struttura del provino (Provino 5) costituito con solo cemento di tipo Portland CEM I 52.5R fibrorinforzato con gli scarti presenta una struttura molto più compatta rispetto a quella del provino 6 anch'esso fibrorinforzato

ma con parziale sostituzione del cemento con ceneri di rifiuto di legno (WWA).

5.5.2 Valutazione del pH

La valutazione del pH nelle bio-malte indurite è stata eseguita seguendo la procedura descritta al paragrafo 2.1.3.2.
I risultati ottenuti sono riportati nella Tabella 5.1.

Tabella 5.1: Valutazione del pH dei campioni di malta

	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**
Campione [g]	80	80	80	80	80	80	80
Acqua distillata [g]	200	200	200	200	200	200	200
pH [-]	**12.58**	**12.72**	**12.55**	**12.62**	**12.58**	**12.67**	**12.69**

Capitolo 6

Sostenibilità e fattibilità economica

In questo sesto capitolo verranno illustrate alcune metodologie per l'analisi e la valutazione dell'impatto ambientale del cemento.

6.1 Edilizia sostenibile

L'impatto ambientale si definisce come "l'insieme delle alterazioni dei fattori e dei sistemi ambientali, nonché delle risorse naturali, prodotte dalle trasformazioni d'uso del suolo e degli insediamenti umani"(Gro Harlem Brundtland,1987).

Al fine di una progettazione eco-orientata è necessario che l'impronta ecologica che considera non solo l'impatto in termini di territorio ma anche il consumo di risorse naturali ed energetiche necessarie alla produzione, trasporto e smaltimento di tutti i prodotti indispensabili in un intervento di trasformazione abbia la minima estensione possibile per limitare l'alterazione degli ecosistemi ma, nel medesimo tempo, è l'intervento stesso che deve integrarsi con i valori culturali del luogo sia materiali che immateriali ed incentivare processi sociali positivi in un'ottica di sviluppo sostenibile. L'ambiente non è altro che un sistema totale interconnesso in cui l'ingegneria deve inserirsi con continuità. Le azioni umane che tendono a semplificare ed uniformare - attraverso la concentrazione della popolazione sul territorio, i processi tecnologici incontrollati, l'uso del ambiente come luogo di prelievo delle risorse e di scarto di rifiuti - per cercare di conseguire l'equilibrio dinamico degli ecosistemi, devono incrementarne la complessità.
Il termine "sostenibilità" fu introdotto per la prima volta nel 1972 durante la prima conferenza ONU (Organizzazione Nazioni Unite) sull'ambiente, con tale termine si intende la condizione di sviluppo in grado di assicurare il soddisfacimento dei bisogni della generazione presente, senza compromettere la possibilità delle generazioni future di realizzare i propri, oggigiorno questo è divenuto il paradigma dello sviluppo stesso.

6.2 Normativa di riferimento

Vengono di seguito riportate le principali normative di riferimento che analizzano la sostenibilità in edilizia.

- **ISO/TS 12720:2014**: Sostenibilità negli edifici e nelle opere di ingegneria civile - Linee guida sull'applicazione dei principi generali della ISO 15392.
- **ISO 15392:2008**: Sostenibilità nell'edilizia - Principi generali.
- **ISO 16745:2015**: Performance ambientale degli edifici - Carbonmetrica di un edificio.
- **ISO 21929-1:2011**: Sostenibilità nell'edilizia - Indicatori di sostenibilità - Parte 1: Quadro per lo sviluppo di indicatori e set di base di indicatori per gli edifici.
- **ISO/TS 21929-2:2015**: Sostenibilità nell'edilizia - Indicatori di sostenibilità - Parte 2: Quadro per lo sviluppo di indicatori per il civile opere di ingegneria.
- **ISO 21930:2007**: Sostenibilità nell'edilizia - Dichiarazione ambientale di prodotti da costruzione.
- **ISO 21931-1:2010**: Sostenibilità nell'edilizia - Quadro dei metodi di valutazione delle prestazioni ambientali delle costruzioni opere - Parte 1: Edifici.
- **ISO/TR 21932:2013**: La sostenibilità negli edifici e nelle opere di ingegneria civile - Una rassegna di terminologia.
- **CEN/TR 15941:2010**: Sostenibilità delle opere edili - Prodotto ambientale dichiarazioni - Metodologia per la selezione e l'utilizzo dei dati generici.
- **CEN/TR 16970:2016**: Sostenibilità delle opere edili - Linee guida per la attuazione della EN 15804.
- **UNI EN 15643-1:2010**: Sostenibilità delle costruzioni - Valutazione della sostenibilità degli edifici - Parte 1: Quadro di riferimento generale.
- **UNI EN 15643-2:2011**:Sostenibilità delle costruzioni - Valutazione degli edifici - Parte 2: Quadro di riferimento per la valutazione della prestazione ambientale.
- **UNI EN 15643-3:2012**: Sostenibilità delle costruzioni - Valutazione degli edifici - Parte 3: Quadro di riferimento per la valutazione delle prestazioni sociali.

- **UNI EN 15643-4:2012**: Sostenibilità delle costruzioni - Valutazione degli edifici - Parte 4: Valutazione delle prestazioni economiche.
- **UNI EN 15804:2012**: Sostenibilità delle costruzioni - Dichiarazioni ambientali di prodotto - Regole chiave di sviluppo per categoria di prodotto.
- **UNI EN 15942:2011**: Sostenibilità delle costruzioni - Dichiarazioni ambientali di prodotto - Modelli di comunicazione azienda verso azienda (B2B).
- **UNI EN 15978:2011**: Sostenibilità delle costruzioni - Valutazione della prestazione ambientale degli edifici - Metodo di calcolo.
- **UNI EN 16309:2014**: Sostenibilità delle costruzioni - Valutazione delle prestazioni sociali degli edifici - Metodologia di calcolo.
- **UNI EN 16627:2015**: Sostenibilità nelle costruzioni - Valutazione della prestazione economica degli edifici - Metodi di calcolo.
- **UNI EN ISO 14040:2006+A1:2020**: Gestione ambientale — Valutazione del ciclo di vita — Principi e quadro.

6.3 Politiche europee e nazionali per lo sviluppo della sostenibilità ambientale nell'industria del cemento

L'industria del cemento nell'ultimo trentennio contribuisce in maniera attiva allo sviluppo di una società sostenibile, rivestendo un ruolo fondamentale per lo sviluppo del mondo dell'edilizia e quindi per la prosperità di una Nazione, cercando di adattarsi alla esigenze di una società in continua evoluzione. [70]
In ambito europeo sono numerose le azioni messe in atto dalla Commissione Europea al fine di mitigare gli effetti climatici e il degrado ambientati divenuti ormai una minaccia per tutto il mondo. Una delle tante strategie messe in atto dal UE è stata annunciata l'11 dicembre 2019, il Green Deal europeo (Figura 6.1), che come obiettivo quello di trasformare l'Unione Europea in un'economia moderna ed efficiente oltre che a renderla competitiva con il resto del mondo.
Il lavoro svolto dalla Commissione Europea mira a garantire:

- Una transizione equa e inclusiva per tutti i cittadini europei;
- Un approvvigionamento energetico pulito, accessibile e sicuro;
- Un'industria modernizzata;
- Un'economia circolare e pulita;
- La protezione della biodiversità;
- Una mobilità sostenibile, resiliente ed intelligente;
- Un sistema alimentare equo e salutare.

Fornendo delle certezze agli imprenditori e alle loro attività. [71]

Figura 6.1: Vantaggi del Green Deal europeo (Fonte: Sito ufficiale Unione Europea, 2019)

Per tutti questi motivi, il Green Deal rappresenta una strategia di crescita, con due obiettivi principali:

- La riduzione di almeno il 55% delle emissioni di CO_2 entro il 2030;
- La neutralità carbonica al 2050 (Carbon Neutrality):

Le azioni sopra elencate riguardano ovviamente anche il mondo dell'industria del cemento.

6.4 Valutazione del ciclo di vita del cemento

6.4.1 Life Cycle Assessment (LCA)

Il Life Cycle Assessment (LCA) (Figura 6.2) è uno strumento che consente di conoscere e quantificare il carico ambientale ed energetico generato da un certo elemento oggetto di studio (es. edificio, prodotto, ect.) oppure per confrontare differenti soluzioni alternative (es. l'utilizzo di fonti energetiche, prodotti, modalità di gestione del fine vita, ect.), fornendo le informazioni necessarie al fine di avere la giusta contezza che ogni fase produttiva genera sull'ambiente e quindi far emergere le criticità della stessa in maniera. Lo scopo di tale valutazione è quello di poter intervenire in maniera mirata sulle diverse fasi produttive migliorando quindi l'impatto ambientale facendo si che le aziende seguano un percorso più consapevole. Inoltre è possibile eseguire anche una valutazione di tipo economico attraverso l'approccio del Life Cycle Cost (LCC) [72].

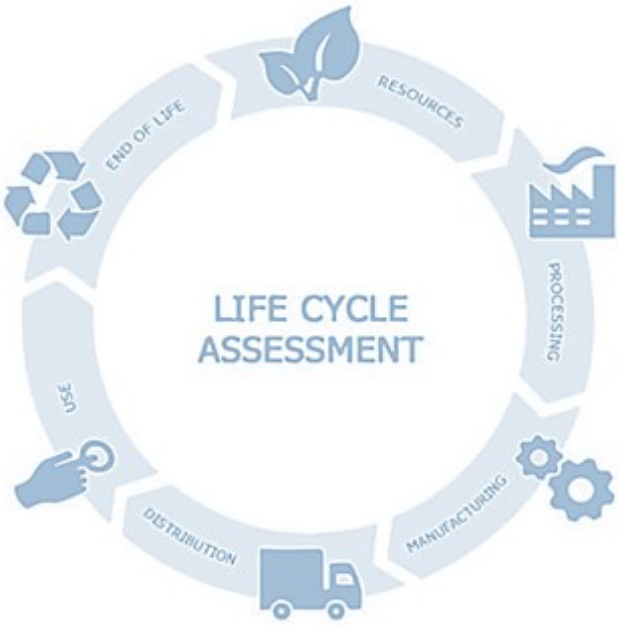


Figura 6.2: Schematizzazione del ciclo di vita di un prodotto/servizio/processo (Fonte: GBC Italia, 2021)

Come definito dalla normativa di riferimento UNI EN ISO 14040:2006+A1:2020 [73] la valutazione LCA può aiutare ad:

- identificare le opportunità per migliore le prestazioni ambientali dei prodotti nei vari momenti dei loro cicli di vita,
- informare i responsabili delle decisioni nell'industria, nelle organizzazioni governative o non governative (ad esempio ai fini della pianificazione strategica, della definizione delle priorità, della progettazione o riprogettazione di prodotti o processi),
- la selezione di indicatori pertinenti di prestazioni ambientali, comprese le tecniche di misurazione,
- marketing (ad es. attuazione di un sistema di etichettatura ecologica, presentazione di un'affermazione ambientale o produzione di una dichiarazione ambientale di prodotto).

A seconda del livello di dettaglio che si vuole raggiungere durante la redazione, la valutazione ha diversi gradi di approfondimento: concettuale, semplificata e dettagliata.
In generale, l'analisi mediante LCA si suddivide in quattro fasi:

- **Fase 1°**: Definizione dell'obiettivo e dell'ambito, che dipende dall'argomento e dall'uso previsto dallo studio. La profondità e l'ampiezza del LCA possono variare a seconda dell'obiettivo che si vuole raggiungere;
- **Fase 2°**: Analisi delle scorte, ossia l'analisi dell'inventario del ciclo di vita (fase LCI). E' un inventario dei dati di input/output relativi al sistema oggetto di studio, ciò implica la raccolta dei dati necessari per raggiungere gli obiettivi dello studio;
- **Fase 3°**: Valutazione del impatto del ciclo di vita (LCIA), lo scopo di questa fase è quello di fornire informazioni aggiuntive per aiutare a valutare i risultati LCI di un sistema di un prodotto in modo da comprender meglio il loro significato ambientale;
- **Fase 4°**: Interpretazione del ciclo di vita p la fase finale della procedura LCA, in cui i risultati della seconda o terza fase, o entrambi, sono riassunti e discussi come base per le conclusioni, raccomandazioni e decisioni in conformità con la definizione dell'obiettivo e dell'ambito.

In ambito edilizio, la valutazione LCA risulta essere uno strumento molto utile in fase di progettazione per aiutare i progettisti a scegliere le soluzioni costruttive a minor impatto ambientale, in fase di produzione, per consentire ai produttori a scegliere i processi a minor impatto ambientale e mettere in atto migliorie al processo produttivo e di fornitura; in fase di costruzione, al fine di identificare le strategie di gestione del cantiere che tengano in considerazione dell'impatto che questo ha sull'ambiente; in fase di dismissione, per guidare chi gestisce il fine vita di un edificio ossia il demolitore e chi gestisce i rifiuti verso azioni a minor impatto ambientale.
La valutazione del ciclo di vita (LCA) può essere effettuata mediante l'adozione di due diversi protocolli il protocollo "ITACA" (Italiano) e il protocollo "LEED" (Americano) mediante i quali vengono definiti dei requisiti a cui si applicano specifici pesi e punteggi e facendone la sommatoria viene indicato il livello di sostenibilità.

6.4.2 Embodied Energy

L'Embodied Energy anche conosciuta come energia grigia rappresenta la sommatoria di tutta l'energia necessaria a produrre un qualsiasi bene o servizio, considerata come se fosse assorbita nel materiale stesso.
La valutazione dell'energia incorporata ha lo scopo di valutare l'energia necessaria durante l'intero ciclo di vita di un prodotto, gli addendi di questa sommatoria non sono altro che l'energia necessaria all'estrazione e reperimento delle materie prime, al trasporto, alla produzione, stoccaggio, demolizione e/o decomposizione delle materie prime; tenendo anche in considerazione le risorse umane secondarie.
Si distinguono due tipi di energia grigia:

- Energia grigia iniziale ovvero l'energia relativa alla produzione, trasporto e smaltimento la quale può essere ulteriormente suddivisa in diretta e indiretta;

- Energia grigia periodica o per manutenzione, la quale dipende da diversi fattori: tra cui il tipo di edificio, la durabilità dei materiali, i sistemi installati nel manufatto, la qualità degli interventi di manutenzione o il comportamento degli utilizzatori.

6.4.3 Certificazione Eviromental Product Declaration (EPD)

La Dichiarazione Ambientale di Prodotto anche conosciuta con il termine inglese *EnvironmentalProductDeclaration* (EPD) (ISO 14025) è un documento che fornisce descrive e fornisce dati quantitativi sul impatto che la produzione di un prodotto o di un servizio ha sull'ambiente, come consumi energetici e di materie prime, produzione di rifiuti, emissioni e scrichi nei corpi idrici.
Tale tipo di dichiarazione non è obbligatoria, ma bensì volontaria, viene predisposta in riferimento all'analisi del ciclo di vita del prodotto (LCA).
I risultati vengo espressi attraverso apposti paramenti ambientali quali la quantità di anidride carbonica emessa o GWP (Global Warming Potential) per unità dichiarata di prodotto (ad es. per tonnellata). [74]
In ambito della filiera del cemento, la Dichiarazione Ambientale di Prodotto insieme alla certificazione Concrete Sustainability Council (CSC) costituiscono strumenti molto importanti, attraverso le quali è possibile sviluppare una progettazione eco-orientata.

6.4.4 Criteri Minimi Ambientali (CAM)

Il concetto di Criteri Ambientali Minimi (CAM), acronimo che sta ad indicare i Criteri Ambientali Minimi, ossia la valutazione dei requisiti ambientali necessari che un materiale deve possedere in maniera tale da garantire una progettazione sostenibile, definiti per le varie fasi di vita di ciascun materiale.
I Criteri Minimi Ambientali sono stati definiti dal Ministero dell'Ambiente con l'obiettivo di far si che vi sia una razionalizzazione dei consumi e degli acquisti da parte della Pubblica Amministrazione fornendo indicazioni per individuare soluzioni migliori dal punto di vista ambientale.[75]
In Italia, l'art.18 della Legge 28 dicembre 2015 n.221 assicura la corretta efficacia dei CAM, rafforzato dell'art.34 del D.lgs. 50/2016 "Codice degli Appalti" (modificato dal D.lgs. 56/2017) il quale definisce i "criteri d sostenibilità energetica e ambientale" definiti nel D.M. Ambiente 11 ottobre 2017 "Criteri ambientali minimi per l'affidamento di servizi di progettazione e lavori per la nuova costruzione, ristrutturazione, manutenzione"; stabilendo che in fase di acquisto di beni, lavori e servizi nelle categorie definite dal PAN GPP (Piano Green Public Procurement), le stazioni appaltanti sono obbligate ad inserire nei bandi, indipendentemente dal importo lavori, le specifiche tecniche e le clausole individuate dai CAM (Figura 6.3).

I CAM sono elaborati sulla base della specifica categoria di riferimento, ma nonostante ciò presentano una struttura in comune. Per ogni categorie vengono riportate le normative ambientali di riferimento, oltre che le indicazioni sulle procedure di esecuzione e l'approccio da seguire per la definizione di ciascun criterio minimo ambientale. Inoltre, ogni CAM deve includere un disciplinare per le verifiche nel quale vengono fornite indicazioni per dimostrare la conformità ai requisiti prescritti.

In ambito edilizio, i bandi relativi alle gare d'appalto per l'affidamento del servizio di progettazione e lavori per interventi edilizi, oltre a contenere le specifiche tecniche messe a disposizione dalla stazione appaltante nei riguardi dei destinatari della procedura, quali analisi del contesto e dei fabbisogni; competenze dei progettisti e della direzione lavori, ovvero tutti i processi messi in opera durante la fase dei lavori come sistemi di gestione ambientale, compensazione delle emissioni, smaltimento dei rifiuti ed altri (Criteri per l'affidamento dei lavori); contengono anche una sezione dedicata all'applicazione e alla verifica dei Criteri Ambientali Minimi relativi alla tipologia di materiali utilizzati (Criteri premianti per i prodotti da costruzione). In merito all'utilizzo della malta, le CAM indicano che per i calcestruzzi confezionati in cantiere e preconfezionati, questi devono avere un contenuto di materie riciclate (recuperate o sottoprodotti) di almeno il 5% inteso come peso del prodotto nelle sue tre frazioni. Questa percentuale deve essere calcolata come rapporto tre il peso secco delle materie riciclate (recuperate o sottoprodotti) e il peso del calcestruzzo depurato dall'acqua. [76]

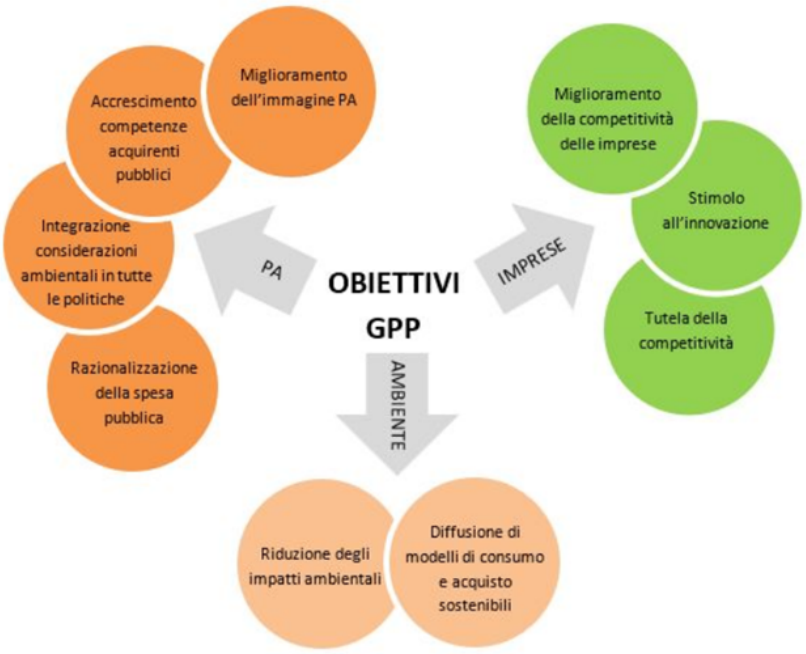


Figura 6.3: Obiettivi del GPP (Fonte: Ingenio, 2020)

6.4.5 Best Available Techniques (BAT)

Con l'acronimo BAT vengono definite le migliori soluzioni in grado di ridurre l'impatto ambientale relativi agli impianti, alla gestione e al controllo delle emissioni oltre che l'ottimizzazione delle materie prime utilizzate[77].
Relativamente al settore del cemento, occorre far riferimento al documento $BRefCLM$ [78] relativo ai processi coinvolti nella produzione di cemento e calce (Production of Cement, Lime and Magnesium Oxide). Tale documento tratta le principali operazioni quali:

- materie prime - stoccaggio e preparazione;
- combustibili - stoccaggio e preparazione;
- utilizzo dei rifiuti;
- preparazione e stoccaggio prodotti;
- imballaggio e spedizione.

In riferimento all'utilizzo dei materiali di scarto come materie prime per la produzione di cemento, in accordo con il concetto di $CircularEconomy$, le BAT evidenziano la necessità che gli scarti utilizzati come materie prime nella produzione del cemento forniscano i costituenti chimici necessari alla produzione di clinker, quali calce, silice, ferro, zolfo, alcali ed altri, i quali possono essere suddivisi in diversi gruppi in funzione della loro composizione chimica (Figura 6.4).

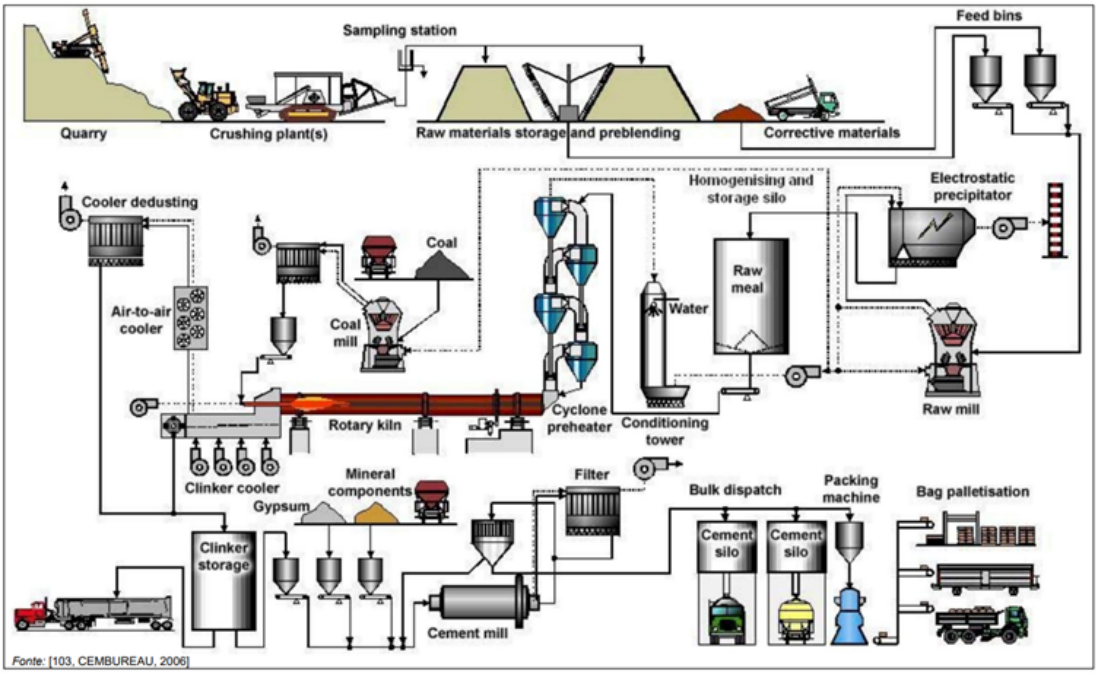


Figura 6.4: Panoramica generale di un processo di produzione del cemento

6.5 Analisi Ecologica-Meccanica

La maggiore attenzione nei confronti della sostenibilità ha fatto si che si che molto spesso si tenda a trascurare le caratteristiche meccaniche che questi materiali sostenibili. Tutto ciò, è impensabile perché nel ambito delle costruzioni perché un materiale abbia un mercato è necessario che questo abbia delle buone caratteristiche meccaniche a seconda del lavoro che andrà a svolgere, per questo motivo è necessario correlare la sostenibilità ambientale del materiale alle sue caratteristiche meccanica, questo viene fatto mediante una grandezza che può essere l'Indice Ecologico-Meccanico.
L'Indice Ecologico-Meccanico mette in correlazione le caratteristiche di sostenibilità del materiale alle caratteristiche meccaniche che il materiale, in questo caso la malta, offre. L'analisi eseguita in questo lavoro di tesi si basa sull'indice EMI sviluppato dai Professori Alessandro P. Fantilli e Farmehr M. Dehkordi.
Tale grandezza è definita come il rapporto tra l'Indice Meccanico (MI) e l'Indice Ecologico (EI) (Equazione 6.1):

$$EMI = \frac{MI}{EI} \tag{6.1}$$

Al fine i valutare i reali benefici ambientatali rapportati alle caratteristiche meccaniche della malta è possibile esaminare il valore di Indice ottenuto, in alternativa è possibile definire dei valori di riferimento o benchmarks relati agli indici ecologico e meccanico, che possono essere le caratteristiche di un conglomerato cementizio tradizionale, delle prescrizioni normativi oppure delle specifiche richieste di capitolato.
Per una migliore e più facile l'interpretazione dell'analisi viene utilizzato un grafico adimensionale che riporta sull'asse delle ascisse l'indice meccanico normalizzato in funzione del valore minimo di riferimento MI_{inf} e sull'asse delle ordinate l'indice ecologico normalizzato con il valore massimo di riferimento EI_{sup}.

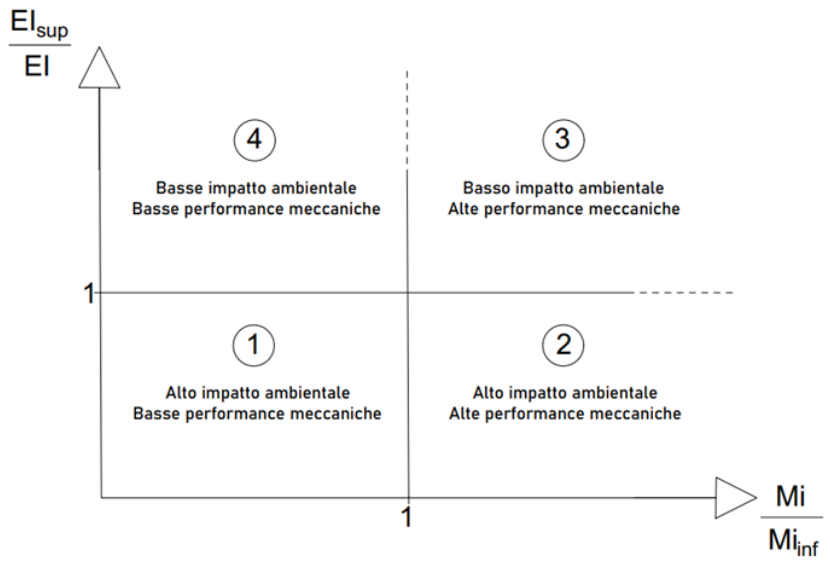


Figura 6.5: Diagramma adimensionale per la valutazione dell'indice Eco-Meccanico

In tale grafico (Figura 6.5) è possibile individuare quattro regioni, in funzione dei due asintotici, verticale e orizzontale, corrispondenti rispettivamente all'indice ecologico e meccanico:

- **Regione 1**
  - Alto impatto ambientale
  - Basse performance meccaniche

  In questa regione quindi si ha che le caratteristiche sia ambientali che meccaniche del materiale sono scadenti;

- **Regione 2**
  - Alto impatto ambientale
  - Alte performance meccaniche

  In questa regione si ha che le caratteristiche ambientali del materiale sono scadenti, ma le caratteristiche meccaniche riferite al materiale stesso sono buone;

- **Regione 3**
  - Basso impatto ambientale
  - Alte performance meccaniche

  In questa regione si hanno le caratteristiche ambientale migliori sia dal punto di vista dell'impatto ambientale che dal punto di vista meccanico;

- **Regione 4**
  - Basso impatto ambientale
  - Basse performance meccaniche

  In questa regione, invece, si identificano buone caratteristiche meccaniche ma basse caratteristiche che dal punto di vista meccanico del materiale.

Al termine della valutazione ovviamente la malta migliore sarà quella che presenterà delle caratteristiche ecologiche e meccaniche tali da farla ricadere nel quadrante in corrispondenza della **Regione 3**, la quale identifica appunto un basso impatto ambientale e alte performance dal punto di vista meccanico.

6.5.1 Indice Ecologico (EI)

L'indice Ecologico (EI) (Equazione 6.2) è stato valutato in funzione dell'impronta di carbonio rilasciato in atmosfera per la produzione di un metro cubo di conglomerato cementizio, chiamata in gergo tecnico *Carbon footprint*, ossia l'energia utilizzata durante l'intero ciclo di vita del prodotto (*embodied energy*) e la quantità di acqua:

$$EI = (\alpha \cdot wc_\alpha)(\beta \cdot wc_\beta)\gamma \cdot wc_\gamma) \tag{6.2}$$

dove:

- α, β e γ rispettivamente indicano la quantità di CO_2 equivalente, l'energia utilizzata durante il ciclo di vita del materiale e il volume d'acqua;

- wc_α, wc_β e wc_γ rappresentano dei coefficienti che danno un peso in funzioni delle condizioni locali di produzione quali possono essere la reperibilità dei materiali e il loro trasporto.

L'indice ecologico può essere valutato inserendo ulteriori termini che in questo lavoro di tesi però risultano essere non necessari come ad esempio l'emissione di sostanze tossiche o lo sfruttamento delle risorse, è importante sottolineare che le condizioni locali influiscono molto sull'entità dell'indice ecologico, come è facile intuire in effetti il reperimento delle materie necessarie per il conglomerato cementizio può essere più semplice in alcune zone del globo terrestre e meno facile in altre, analogo discorso vale anche per il reperimento del materiale di riciclo utilizzo per questo lavoro di tesi, il che richiederebbe il trasporto di tali materiali da una zona all'altra per diversi chilometri è questo delle ripercussioni sia dal punto di vista economico che dal punto di vista dell'impatto ambientale. Nel presente lavoro di tesi le caratteristiche locali vengono ritenute secondarie è sono state poste uguale a uno, pertanto l'indice ecologico viene semplificato considerando la sola impronta di carbonio in termini di CO_2 equivalente per la produzione di una massa unitaria (un metro cubo) di conglomerato cementizio. In altre parole si è andato a considerare il solo contributo di α.

$$EI = \alpha \tag{6.3}$$

6.5.2 Indice Meccanico (MI)

Per quanto concerne la valutazione dell'indice meccanico (MI) (Equazione 6.4) è stato necessario in un primo momento andare ad identificare il riferimento rispetto al quale si esegue questa valutazione Eco-Meccanica, ovvero identificare l'unità funzionale rispetto al quale i risultati verranno normalizzati.
L'indice meccanico viene definito solitamente da due parametri:

$$MI = mp_m \cdot mp_s \tag{6.4}$$

dove:

- mp_m è un parametro meccanico che tiene conto della tipologia di materiale allo stato limite ultimo e condizioni di esercizio;
- mp_s è un parametro meccanico che tiene conto della tipologia della struttura e condizioni di esercizio.

Nel caso in esame è stata scelta come unità funzionale le caratteristiche meccaniche di una malta tradizionale così da confrontare gli indici ottenuti in questo studio con quelli delle costruzioni ordinarie, il secondo parametro invece è stato considerato unitario poiché non si è andato a valutare l'applicabilità di tale malta in una struttura.

6.5.3 Analisi EMI per le diverse tipologie di bio-malta

Di seguito vengo riportati i valori ottenuti, i relativi risultati e le considerazioni effettuate nel procedimento di valutazione dell'indice Eco-Meccanico (EMI) per le diverse tipologie di malte confezionate.

6.5.3.1 Determinazione dell'Indice Ecologico (EI)

La determinare l'indice ecologico (EI) è stata eseguita in funzione del quantitativo in massa dei diversi componenti per la produzione di un metro cubo di conglomerato cementizio. La determinazione è stata eseguita prendendo in considerazione la quantità di materiale dei diversi componenti utilizzati per la produzione di tre provini; sapendo che il cui volume di un singolo provino (Equazione 6.5), calcolato come segue,è circa pari a 0.000256 m^3:

$$V_{provino} = Base \cdot Altezza \cdot Lunghezza \tag{6.5}$$

dove:

- Base è la base del provino pari a circa 0.04 m;
- Altezza è l'altezza del provino pari a circa 0.04 m;
- Lunghezza è la lunghezza del provino pari a circa 0.16 m.

Nella Tabella 6.1 vengono riportati la quantità in massa di ciascun componente per la produzione di un metro cubo di conglomerato cementizio.

Tabella 6.1: Quantitativo di ciascun componente per la produzione di un metro cubo di conglomerato cementizio.

ID Provino	**Cemento** [kg/m^3]	**WWA** [kg/m^3]	**Sabbia** [kg/m^3]	**Acqua** [kg/m^3]	**Setole** [kg/m^3]	**Lana** [kg/m^3]
1	586	0	1758	293	0	0
2	527	59	1758	293	0	0
3	527	59	1758	293	8	0
4	527	59	1758	293	0	8
5	586	0	1758	293	8 [1]	0
6	527	59	1758	293	8 [2]	0
7	527	59	1758	293	8[2]	0

[1]Scarti azienda di pennelli
[2]Setole di maiale (provenienza Calabria) essiccate per 72h a 35°C

In seguito, si è proceduto alla determinazione della quantità di anidride carbonica emessa in atmosfera legata all'utilizzo di ciascun materiale utilizzato per il confezionamento della malta.
I valori utilizzati per la determinazione della CO_2 sono state reperiti dal database svizzero *Ecoinvent*.[79]
Relativamente ai materiale di scarto (qrifiuto di ceneri di legno (WWA), setole provenienti dall'industria agro-alimentare e setole di scarto provenienti da un azienda di pennelli) è stato ritenuto ragionevole dare un valore di impronta di carbonio pari a zero poiché questi non sono altro che dei materiali di scarto, i quali nel caso in cui non venissero utilizzati in maniera alternativa dovrebbero essere smaltiti in maniera convenzionale provocando un ulteriore impatto sull'ambiente in termini di emissioni.
I valori di *Carbon footprint* reperiti attraverso il database per ciascun componente del conglomerato cementizio sono riportati nella Tabella 6.2.

Tabella 6.2: Carbon footprint dei diversi componenti le malte confezionate

Materiale	**Carbon Footprint** [kg CO_2/kg]
Cemento	0.89
WWA	0.00
Sabbia	0.30
Acqua	0.00
Setole (provenienza Calabria)	0.00
Scarti setole (provenienza azienda di pennelli)	0.00
Lana	0.00

L'indice ecologico nel caso in esame sarà dato dalla sommatoria dei contributi di CO_2 equivalente dei singoli componenti della malta, valori questi ottenuti dal prodotto della massa di ogni singolo componente necessaria per la produzione di un metro cubo di bio-malta e il relativo valore di *Carbon footprint*.
L'unità funzionale a cui si fa riferimento, come in precedenza, è relativa alla malta tradizionale (Provino 1); quindi si è proceduto alla normalizzazione di tutti i valori mediante il rapporto EI_{sup}/EI.

Nella Tabella 6.3 sono riportati i differenti contributi di CO_2 equivalente per la produzione di un metro cubo di bio-malta.

Tabella 6.3: Valori EI e del rapporto EI_{sup}/EI per ciascuna malta

ID Provino	α **Carbon Footprint** [kg/m^3]	**EI** [kg/m^3]	EI_sup/**EI** [-]
1	697.34	697.34	1.00
2	644.83	644.83	1.08
3	644.83	644.83	1.08
4	644.83	644.83	1.08
5	697.34	697.34	1.00
6	644.83	644.83	1.08
7	644.83	644.83	1.08

6.5.3.2 Determinazione dell'Indice Meccanico (MI)

La determinazione dell'indice meccanico (MI) è stata facendo riferimento all'assunzione di un'unità funzionale, la quale può essere più di una. In questo caso si è scelto di valutare quattro diverse casistiche, relative rispettivamente ai:

- parametri di resistenza f_F, a flessione e compressione f_C;
- parametri di duttilità, energia di rottura (w) identificata dall'area sottesa al ramo post-picco A_F e lavoro di frattura G_F (per il provino 5 e provino 6).

Nella Tabella 6.4 sono riportati i valori relativi al rapporto MI/MI_{inf} per ciascuna bio-malta in termini di parametri di resistenza.

Tabella 6.4: Valori MI e del rapporto MI/MI_{inf} per ciascuna bio-malta in termini di parametri di resistenza

PROVINO	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**
MI=f_C [MPa]	55.48	45.20	40.65	33.13	56.13	46.78	40.64
MI/MI$_{inf}$	1.00	0.81	0.73	0.60	1.01	0.84	0.73
MI=f_F [MPa]	4.37	4.79	4.95	4.62	4.84	4.67	4.92
MI/MI$_{inf}$	1.00	1.10	1.13	1.06	1.11	1.07	1.13

Inoltre, per i provini di bio-malta realizzati con setole di scarto della filiera industriale (Provino 5 e Provino 6) è stato possibile valutare parametri di duttilità, quali energia di rottura (w) identificata dall'area sottesa al ramo post-picco A_F e lavoro di frattura G_F (vedi paragrafo 5.2.1).
Nella Tabella 6.5 sono riportati i valori relativi al rapporto MI/MI_{inf} per ciascuna bio-malta in termini di parametri di duttilità.

Tabella 6.5: Valori MI e del rapporto MI/MI_{inf} per ciascuna bio-malta in termini di parametri di duttilità

PROVINO	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**
MI=A_F [mm]	0.00	0.00	0.00	0.00	0.80	0.68	0.00
MI/MI$_{inf}$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00
MI=G_F [N/mm]	0.00	0.00	0.00	0.00	3.88	3.18	0.00
MI/MI$_{inf}$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.06	0.00

6.5.3.3 Valutazione dell'Indice Eco-Meccanico

In Figura 6.6 è riportata l'analisi Eco-Meccanica in funzione della resistenza a flessione delle bio-malte, da questa è possibile affermare come tutte le miscele cementizie realizzate con materiali di scarto abbiano sia caratterizzate sia da alte performance meccaniche che da basso impatto ambientale.

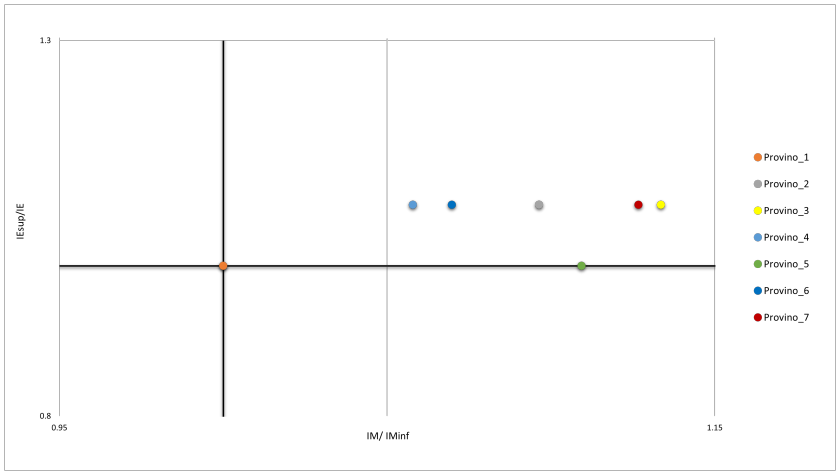


Figura 6.6: Grafico adimensionale dell'analisi eco-meccanica per le bio-malte in termini di resistenza alla flessione

In Figura 6.7 è riportata l'analisi Eco-Meccanica in funzione della resistenza a compressione delle bio-malte, da questa è possibile affermare come tutte le miscele cementizie realizzate con materiali di scarto, ad eccezione del Provino 5 in cui vi è un incremento delle performance meccaniche, sia caratterizzate si da un basso impatto ambientale ma anche scarse performance meccaniche.

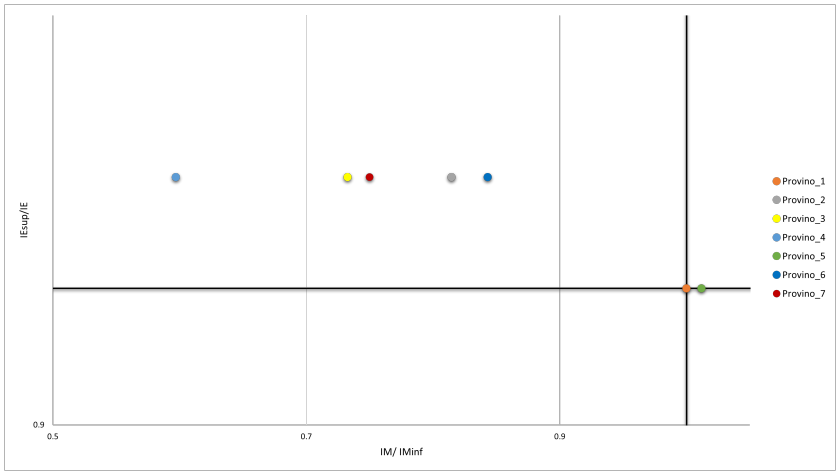


Figura 6.7: Grafico adimensionale dell'analisi eco-meccanica per le bio-malte in termini di resistenza alla compressione

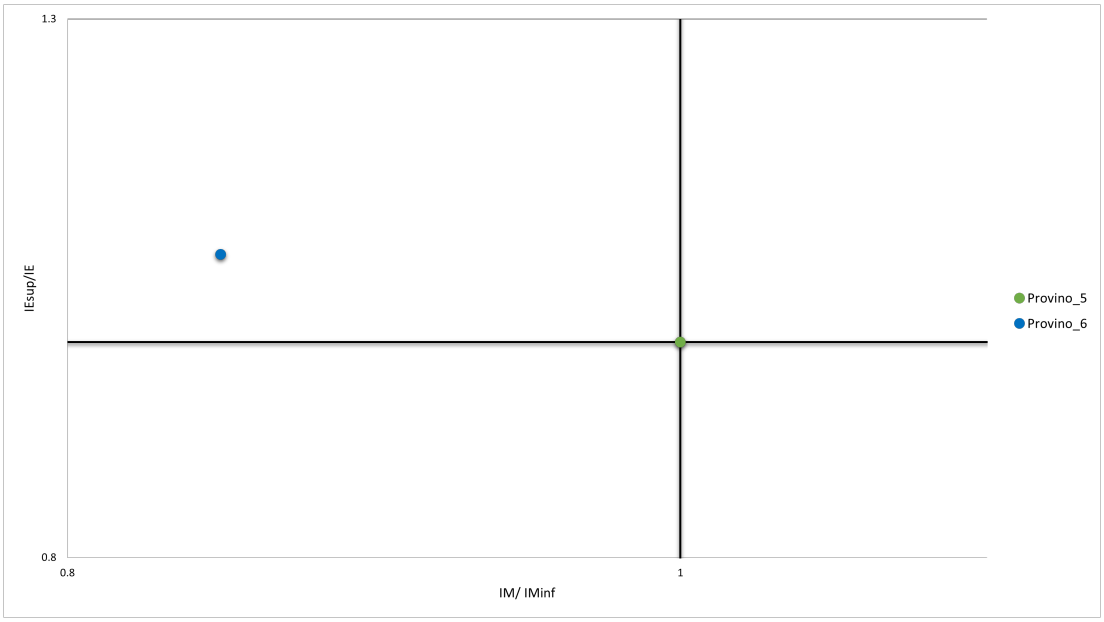


Figura 6.8: Grafico adimensionale dell'analisi eco-meccanica per le bio-malte in termini di A_F solo per Provino 5 e Provino 6

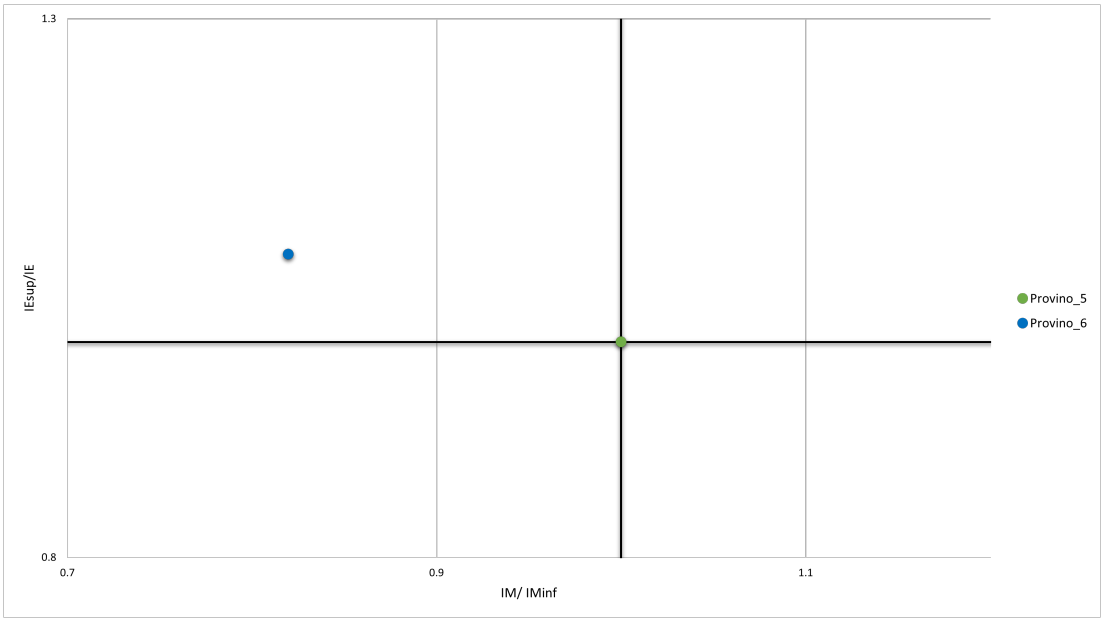


Figura 6.9: Grafico adimensionale dell'analisi eco-meccanica per le bio-malte in termini di G_F solo per Provino 5 e Provino 6

6.6 Valutazione emissioni di CO_2 della bio-malta

Nel capitolo 1 è stato accennato come l'industria del cemento emetta grandi quantità di CO_2 in atmosfera e come le quantità di emissioni potrebbero aumentare nei prossimi anni viste le numerose iniziative intraprese sia a livello politico europeo (PNRR) che a livello politico nazionale (Superbonus).[4] Proprio a questo proposito sono numerose le iniziative a livello europeo e mondiale che hanno come obbiettivo quello di ridurre tali emissioni. [5] Analizzando il ciclo di vita per la produzione del cemento cosi schematizzato (6.10):

- Trasporto delle materie prime
- Stoccaggio
- Cottura
- Macinazione
- Insaccamento e stoccaggio
- Spedizione

La fase per cui maggiormente si hanno emissioni di CO_2 in atmosfera è la fase di cottura del clinker, il principale costituente del cemento.

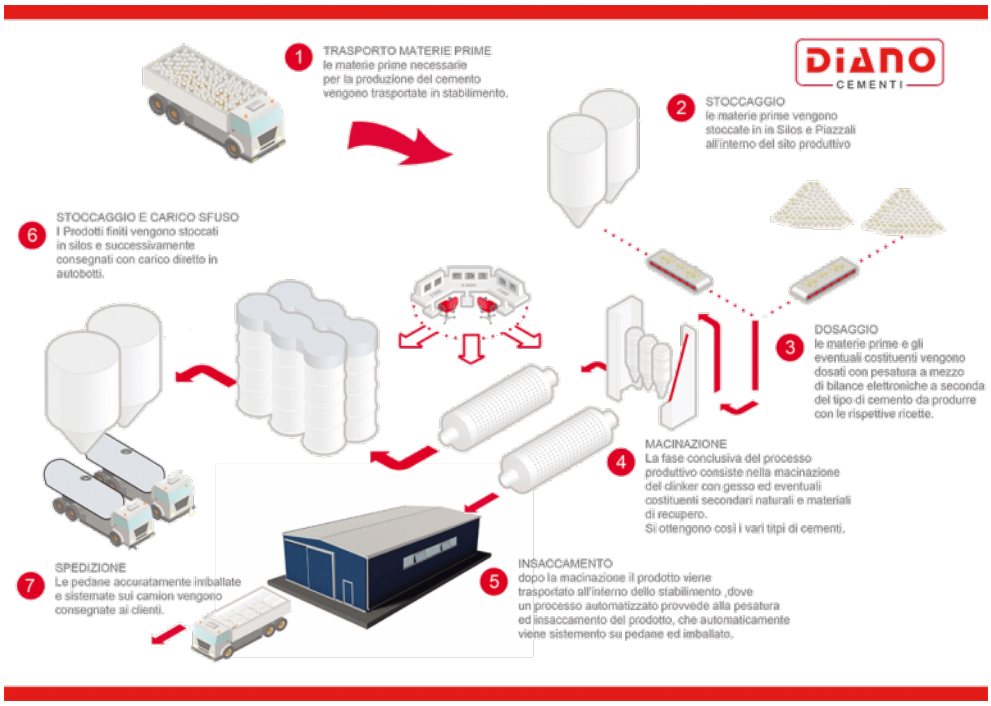


Figura 6.10: Schematizzazione del ciclo di vita del cemento (Fonte: Diano Cementi, 2019)

Le iniziative atte alla riduzione delle emissioni in fase di cottura variano dalla sostituzione del tipo di combustibile impiegato per riscaldare i forni in cui avviene la fase di calcinazione, rimpiazzando le tradizionali fonti energetiche con l'utilizzo di fonti alternative e sostenibili; alla parziale sostituzione del cemento con materie di scarto con conseguente riduzione nella produzione del clinker.
L'obiettivo di questa tesi è stato quello di proporre una bio-malta con parziale sostituzione del cemento con cenere di rifiuto di legno (WWA) e rendere questa bio-malta fibrorinforzata mediante l'utilizzo di fibre di origine animale.
Al fine di dare una valutazione qualitativa della riduzione della CO_2 in atmosfera mediante l'utilizzo di questo innovativo conglomerato cementizio, si è fatto riferimento hai dati presenti all'interno del $RapportodiFiliera$ di Federbeton.
In Italia, la produzione di calcestruzzo nel 2020 6.12 è stata di circa 18,06 milioni di tonnellate che corrispondono a 12.54 milioni di metri cubi con un emissione pari a 16.07 milioni di tonnellate di CO_2 /kg.

PRODUZIONE DI CEMENTO PER GRANDI AREE TERRITORIALI
milioni di t

	2018	2019	Variazioni %	**2020**	Variazioni %
Nord	9,12	10,17	11	**9,30**	-8,5
Centro+Sardegna	3,79	3,65	-4	**3,26**	-10,6
Sud+Sicilia	6,41	5,42	-15	**5,50**	1,3
Totale	**19,32**	**19,24**	**0**	**18,06**	**-6,1**

Fonte: elaborazioni Federbeton su dati Cresme, ETS e ISTAT

Figura 6.11: Produzione di cemento in Italia (Fonte: Federbeton, 2021)

Ipotizzando, l'utilizzo delle ceneri di rifiuto di legno (WWA) come parziale sostituzione del cemento in una quantità pari a 10%, si avrebbe una riduzione di emissioni di CO_2 in atmosfera pari a **1.61milioni di tonnellate di CO_2 /kg** (in riferimento ai dati del 2020 di Feberbeton) 6.6.

Tabella 6.6: Valori di emissioni di CO_2 in atmosfera del cemento e della bio-malta

Tipologia	Produzione di cemento [milioni di t]	Emissioni di CO_2 [milioni di t di CO_2/kg]
Tradizionale	18.06	16.07
Bio-malta	16.25	14.46

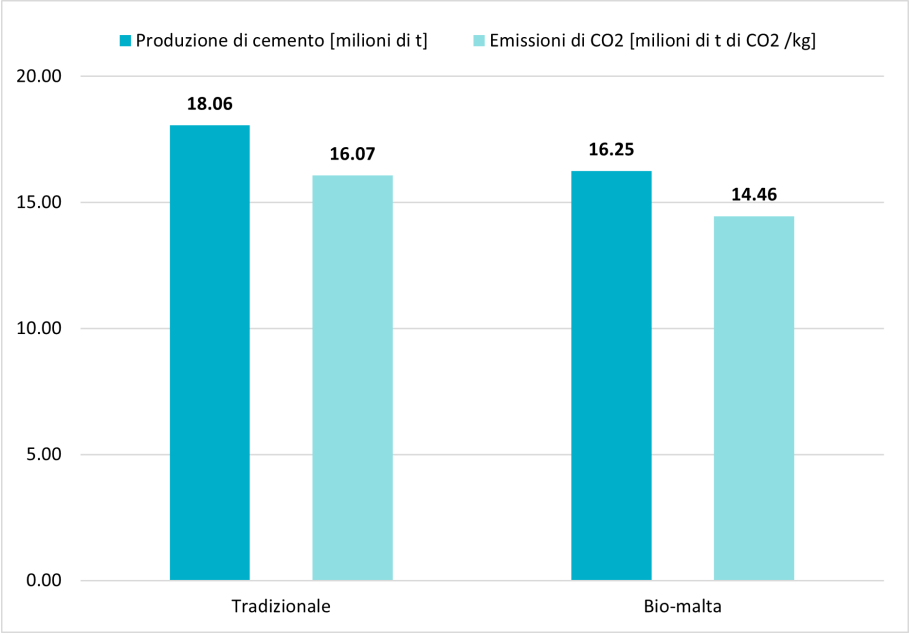


Figura 6.12: Confronto produzione e valori di emissioni di CO_2 in atmosfera del cemento e della bio-malta

Inoltre, occorre tenere in considerazione che in questo lavoro di tesi sono stati utilizzati altre tipologie di materiali di scarto quali setole di maiale, fibre di lana e scarti provenienti da un'azienda; il cui utilizzo potrebbe portare ad un ulteriore riduzione delle emissioni di CO_2 poiché questi materiali se non utilizzati in maniera responsabile andrebbero a finire in discarica con un ulteriore incremento delle emissioni.

6.7 Valutazione economica qualitativa della bio-malta

Questa valutazione economica è stata fatta facendo riferimento al "Prezzario Regione Piemonte 2022 - Sez.01: Opere Civili".
I valori presi a riferimento sono quelli relativi al costo per il solo acquisto di cemento sfuso di tipo 52.5 R, corrispondete al cemento utilizzato per il confezionamento dei provini di bio-malta, riportato all'interno del preziario in termini di $Euro/quintale$. A tale valore sono state apportate le conversioni necessarie, al fine di ottenere un dato in termini di $Euro/m^3$. Questa operazione ha permesso di avere una valutazione economica qualitativa, legata al possibile utilizzo delle biomasse, in termini di costo di circa **20** $Euro/m^3$.
Nella Tabella 6.7 sono riportati i valori ottenuti.

Tabella 6.7: Valutazione economica qualitativa

Tipologia	Costo acquisto di cemento $[Euro/m^3]$
Tradizionale	198.58
Bio-malta	178.72

Capitolo 7

Conclusioni

L'obiettivo della presente tesi è lo sviluppo di una bio-malta, ottenuta sostituendo parzialmente il cemento con ceneri derivanti dalla combustione di biomasse legnose, utilizzando come rinforzo fibre provenienti da scarti derivanti dal settore industriale (produzione di pennelli), che fibre di origine animale (setole di maiale e fibre di lana). La scelta di tale obiettivo, si basa sulla necessità di dare risposte concrete, in accordo con le strategie di sostenibilità (Agenda 2030) alle crescenti problematiche legate al cambiamento climatico .
L'industria del cemento, riveste un ruolo decisivo nelle emissioni di anidride carbonica CO_2 in atmosfera del tutto paragonabili alle emissioni di Stati Uniti e Cina; e questo ruolo potrebbe essere sempre più decisivo visto l'incrementarsi del boom edilizio legato ad i nuovi incentivi (Superbonus e PNRR).
Le maggiori emissioni inquinanti avvengono nella fase di cottura del clinker, il principale costituente del cemento ed è proprio in questa fase che occorre adoperare strategie atte a mitigare queste emissioni. Le possibili soluzioni sono molteplici, come la sostituzione del combustibile che alimenta i forni in cui avviene la cottura, utilizzando fonti alternative alle tradizionali, come possono essere le biomasse i rifiuti; oppure diminuendo la percentuale di clinker mediante l'utilizzo di materiali a bassa intensità di carbonio o materiali di scarto, punto focale di questo lavoro di tesi.
I risultati hanno mostrato come l'utilizzo delle ceneri di rifiuto di legno in parziale sostituzione del cemento (Provino 2) produca in termini di resistenza meccanica una riduzione della resistenza a compressione delle bio-malte rispetto alle malte tradizionali realizzate con solo cemento Portland CEM I 52.5R (Provino 1) che presentano una struttura ben compatta costituita in gran parte da Silicati Idrati di Calcio (C-S-H); ciò è spiegato da un incremento della porosità delle bio-malte, caratterizzate da una struttura meno compatta costituita principalmente da cristalli di Portlandite $Ca(OH)_2$ di forma allungata. Nonostante il decremento della resistenza alla compressione, la resistenza alla flessione risulta essere aumentata, ciò è dovuto alla formazione di cristalli di Portlandite $Ca(OH_2)$ più grandi, che producono un "effetto ponte" sulle superfici delle fessure. La formazione di Portlandite $Ca(OH)_2$ è dovuta alla presenza di calce libera (CaO) sia nel cemento di tipo Portland CEM I 52.5R che nelle ceneri di rifiuto di legno.

Nelle bio-malte fibrorinforzate con bio-fibre di origine animale (Provino 3 e Provino 4), la porosità aumenta, poiché le bio-fibre risultano essere completamente danneggiate/degradate in ambienti alcalini. Mentre, la resistenza alla flessione non varia rispetto alle bio-malte costituite con parziale sostituzione del cemento con ceneri di rifiuto di legno; ciò dipende, come nel caso precedente dalla formazione di cristalli di Portlandite $Ca(OH)_2$. La correlazione tra porosità e resistenza per queste tipologie di malta ha mostrato come la resistenza a compressione tenda a diminuire all'aumentare della porosità.
L'utilizzo delle bio-fibre di scarto provenienti dalla filiera industriale (Provino 5 e Provino 6), costituite oltre che da setole di origine naturale anche da fibre di origine polimerica, ha mostrato come in ambiente alcalino le fibre di origine antropica non vengono danneggiate, pertanto la resistenza a flessione aumenta rispetto alle malte tradizioni (Provino 1), mentre la resistenza a compressione tende a diminuire. La bio-malta, in questo caso, ha mostrato un comportamento duttile post-fessurazione a differenza delle altre tipologie bio-malte che hanno evidenziato un comportamento fragile.
Le valutazioni svolte in relazione alla sostenibilità delle nuove tipologie di materiali hanno permesso di calcolare l'Indice Eco-Meccanico, grandezza che permette di correlare le caratteristiche di sostenibilità di questi materiali con le resistenze meccaniche del materiale, in questo caso la bio-malta offre. Questo approccio ha permesso di effettuare quattro diverse analisi relative i parametri di resistenza della bio-malta e nel caso dei Provino 5 e Provino 6 anche in termini di duttilità. I risultati di tale analisi hanno mostrato come la bio-malta sia un ottimo materiale dal punto di vista sostenibile e abbia delle buone caratteristiche di resistenza alla flessione.
L'utilizzo di questa tipologia di bio-malta in sostituzione delle malte tradizionali potrebbe portare ad un riduzione di emissioni di CO_2 in atmosfera di circa 1.61 milioni di tonnellate di CO_2/ kg, questo dato è riferito alla produzione per l'anno 2020 in Italia.
In conclusione, la bio-malta creata in parziale sostituzione di cemento con cenere di rifiuto di legno e fibrorinforzata con fibre di scarto della filiera alimentare ed industriale è un materiale decisamente sostenibile, che può portare dei benefici all'ambiente; con un incremento della resistenza a flessione rispetto alle malte tradizionali. Ciò nonostante, ulteriori studi potrebbero migliorare i parametri di resistenza di queste bio-malte, andando a valutare le interazioni chimiche tra i diversi materiali. Per quanto riguarda il danneggiamento/degradamento delle fibre di origine animale si consiglia un pre-trattamento di queste ad esempio un rivestimento silanico oppure in alternativa la modificazione della matrice cementizia con l'aggiunta di materiali pozzolanici con l'obiettivo di ridurre l'alcalinità della bio-malta ad esempio fumi di silice o ceneri volanti.

Appendice A

Appendice

A.0.1 Analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM)

A.0.1.1 Analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM) per le ceneri di legno

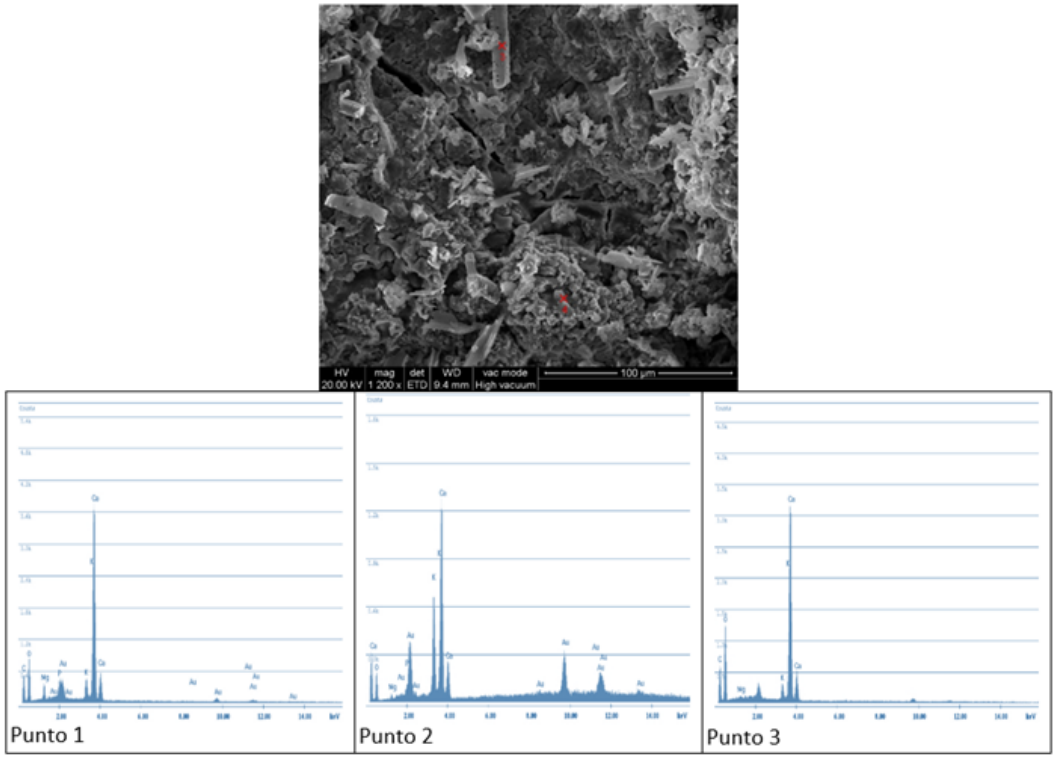


Figura A.1: Analisi al SEM sulla WWA di 2.36 mm

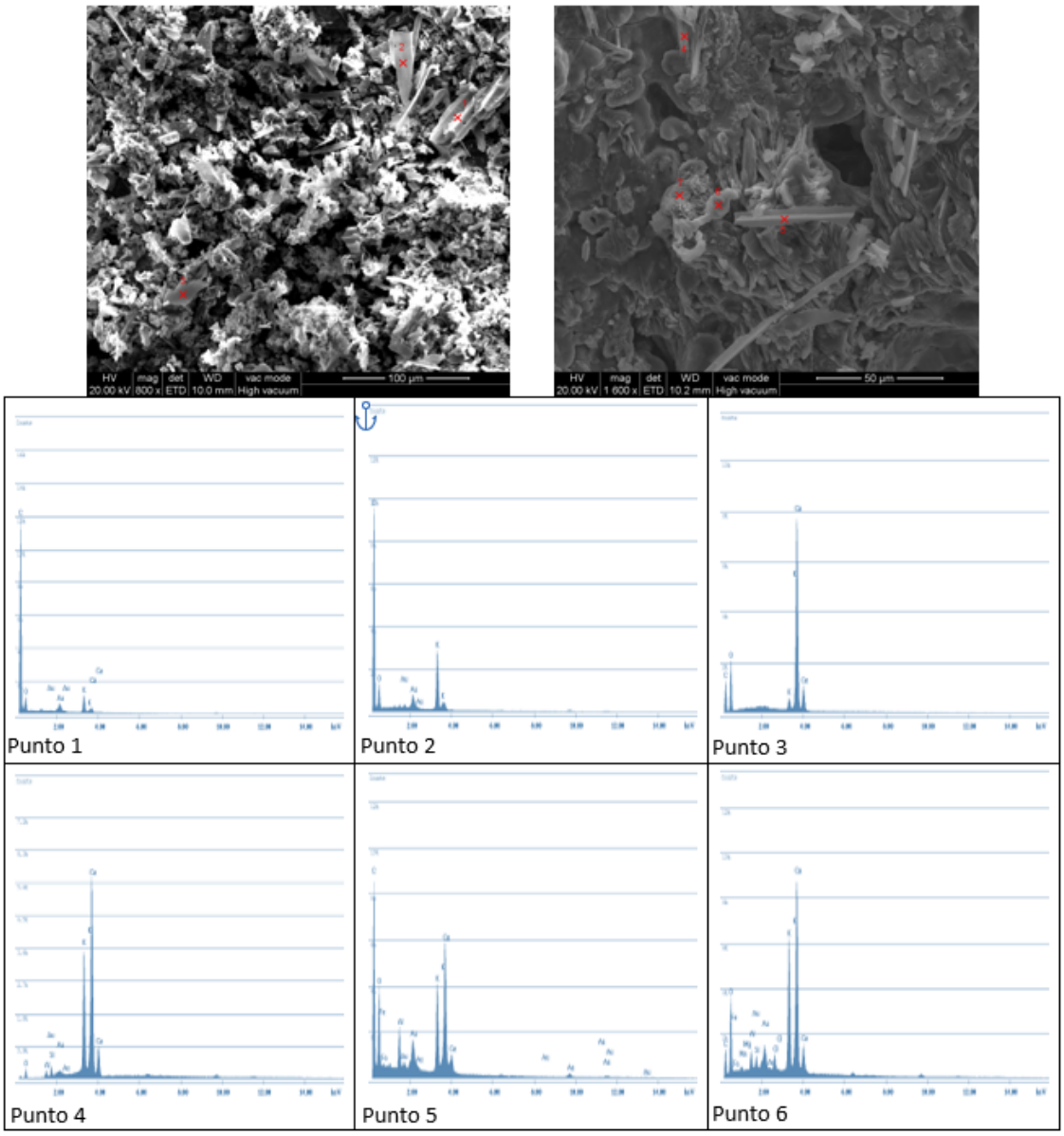


Figura A.2: Analisi al SEM sulla WWA di 2.36 mm

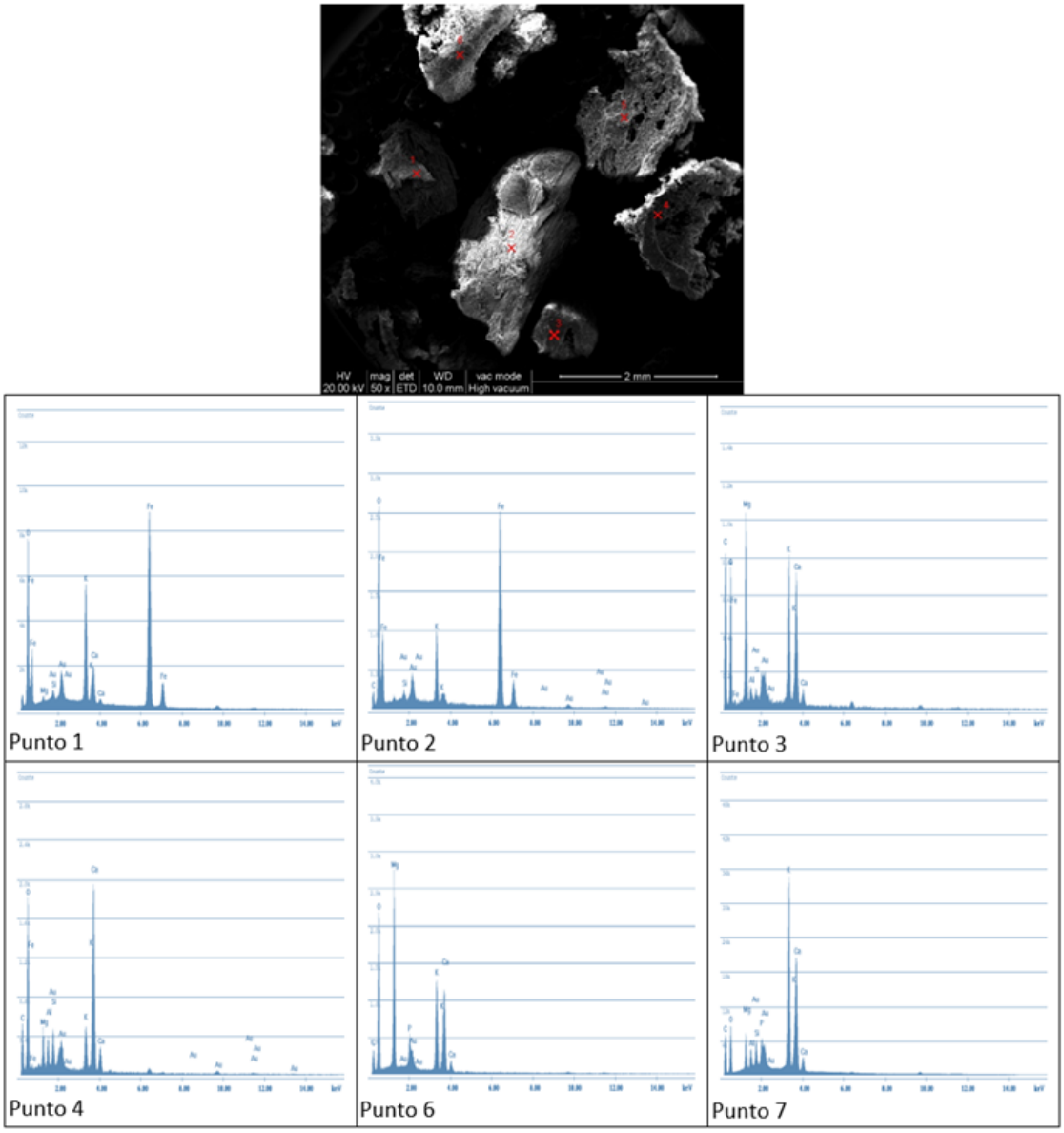


Figura A.3: Analisi al SEM sulla WWA di 1.18 mm

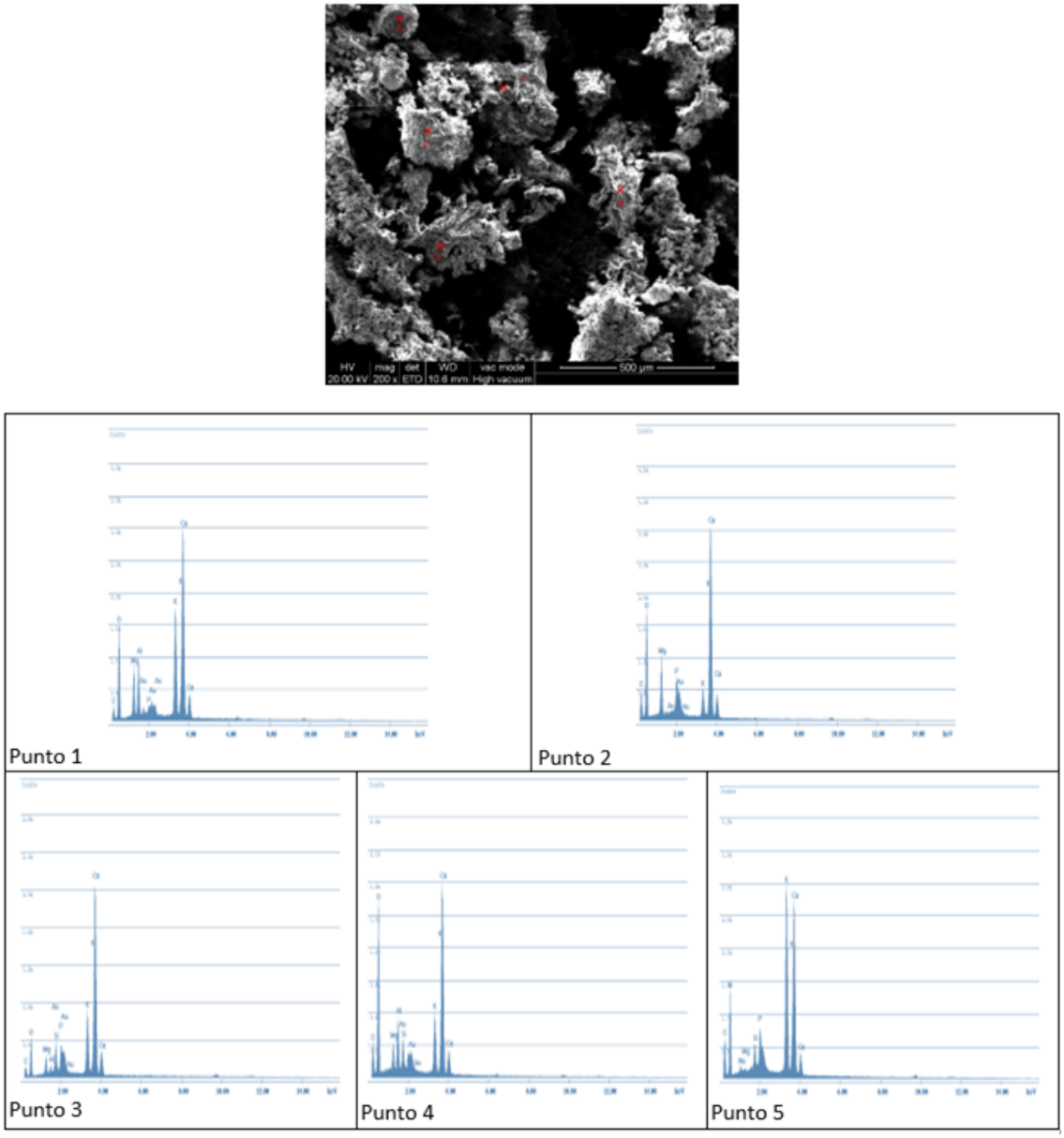


Figura A.4: Analisi al SEM sulla WWA di 0.60 mm

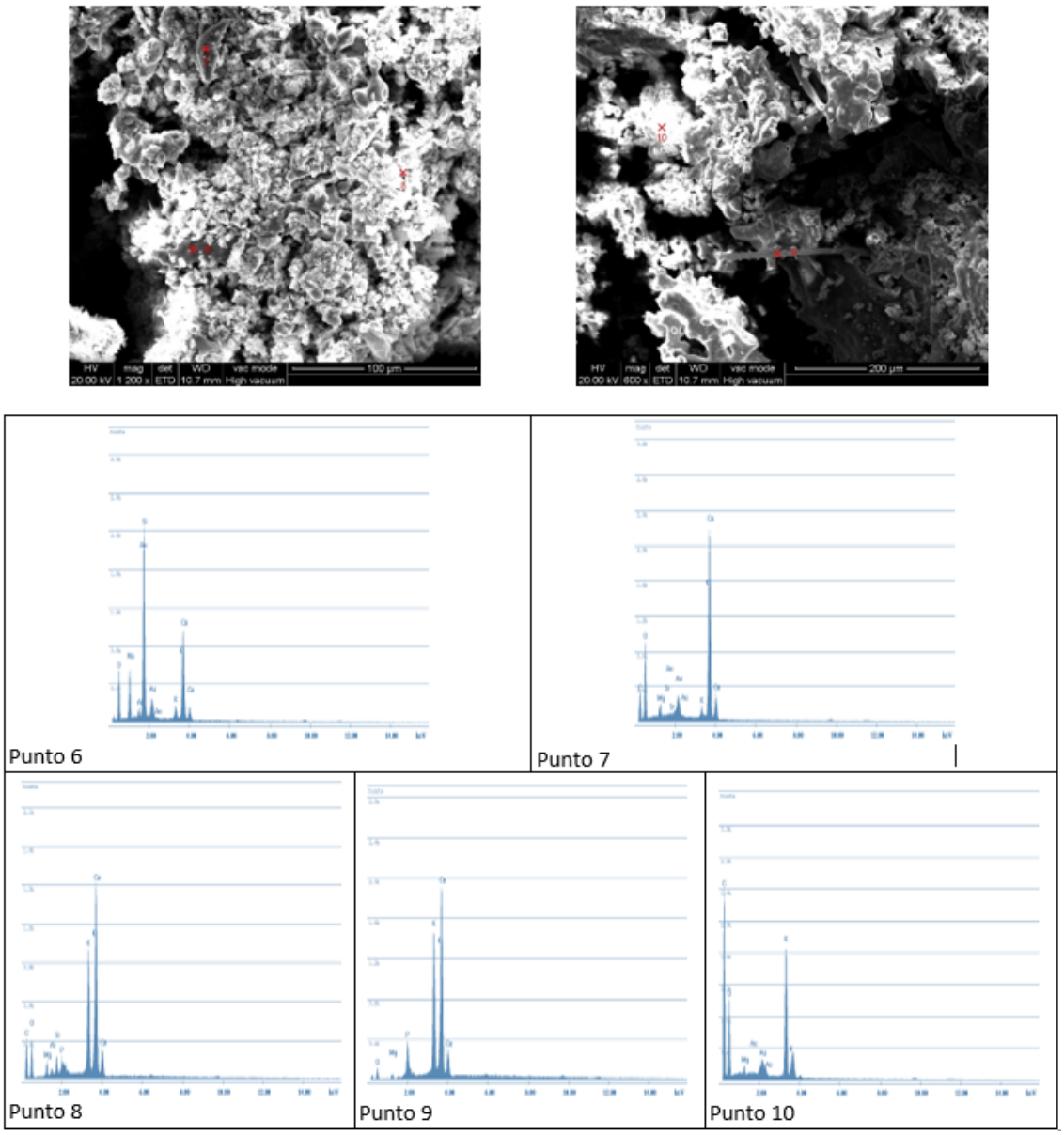


Figura A.5: Analisi al SEM sulla WWA di 0.60 mm

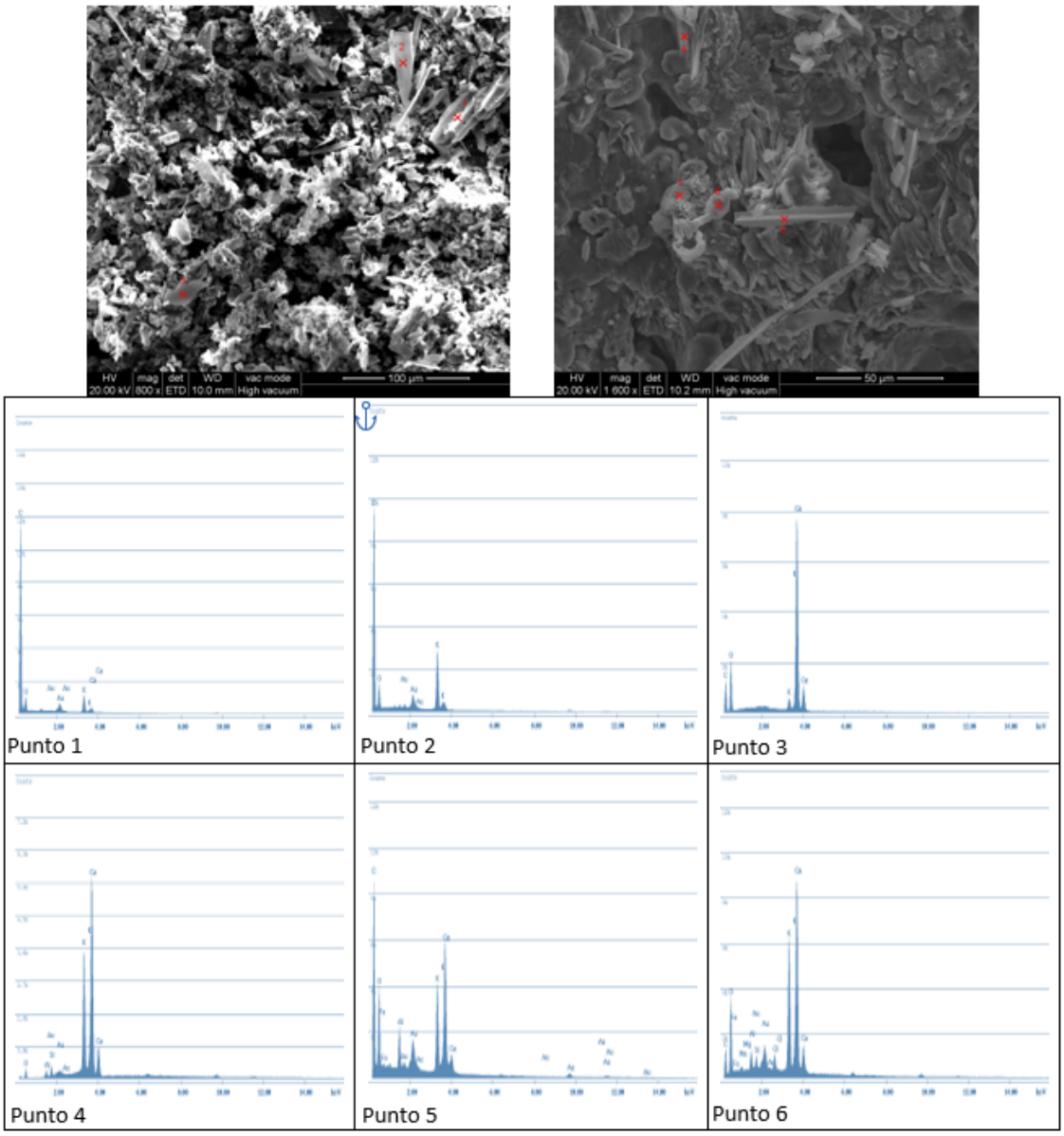


Figura A.6: Analisi al SEM sulla WWA di 0.043 mm

A.0.1.2 Analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM) per le bio-malte

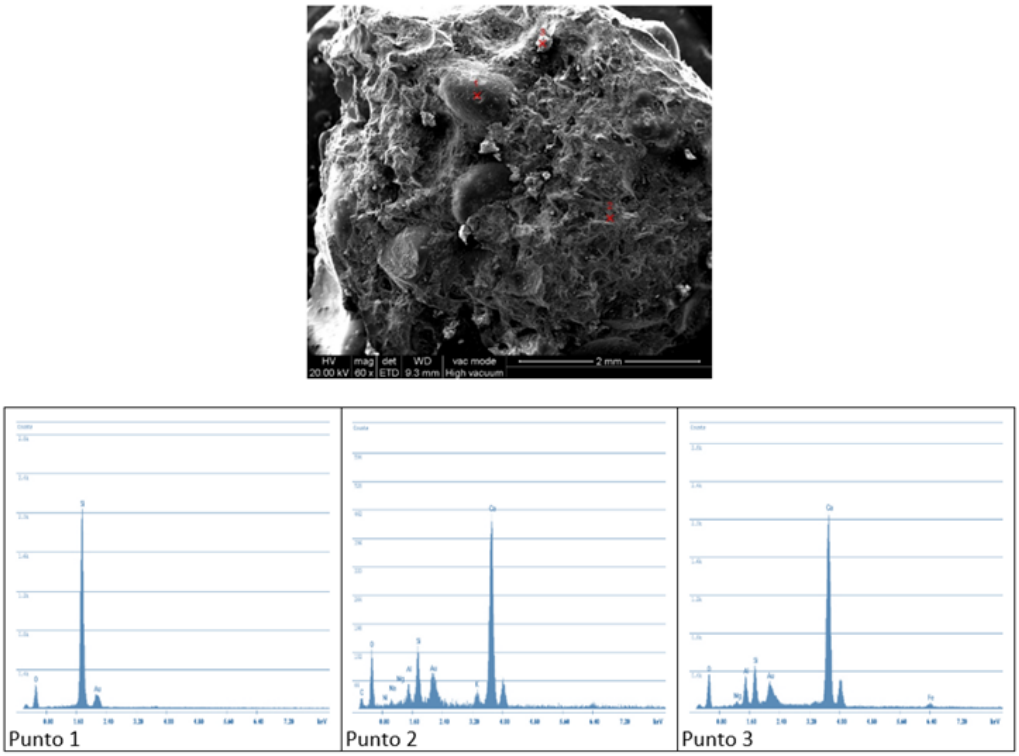


Figura A.7: Analisi al SEM sul Provino 1

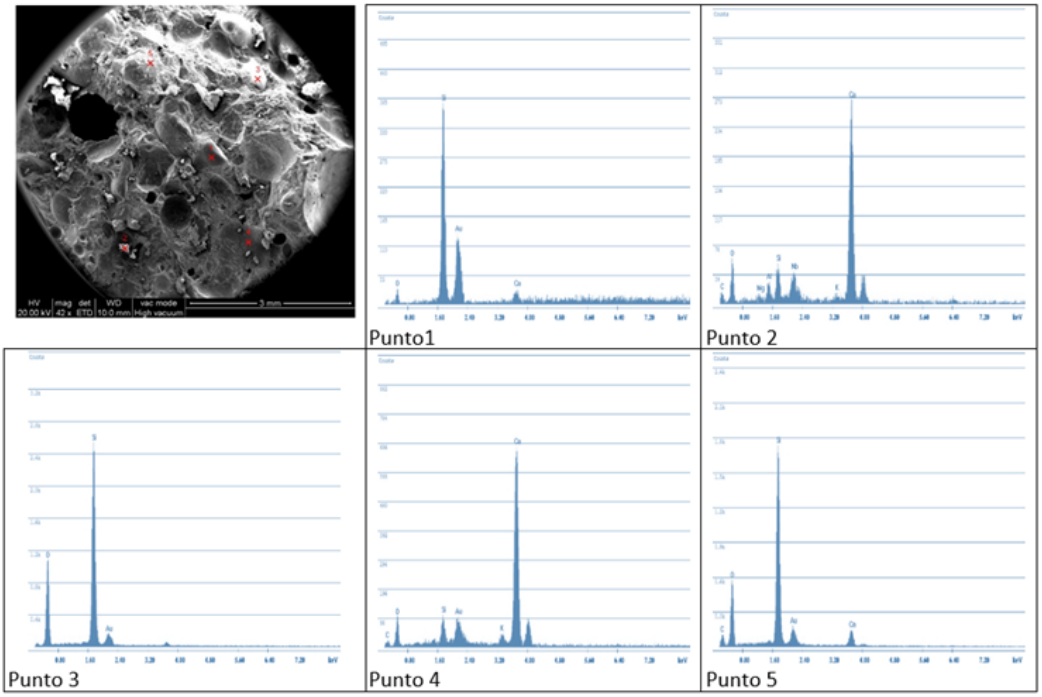


Figura A.8: Analisi al SEM sul Provino 2

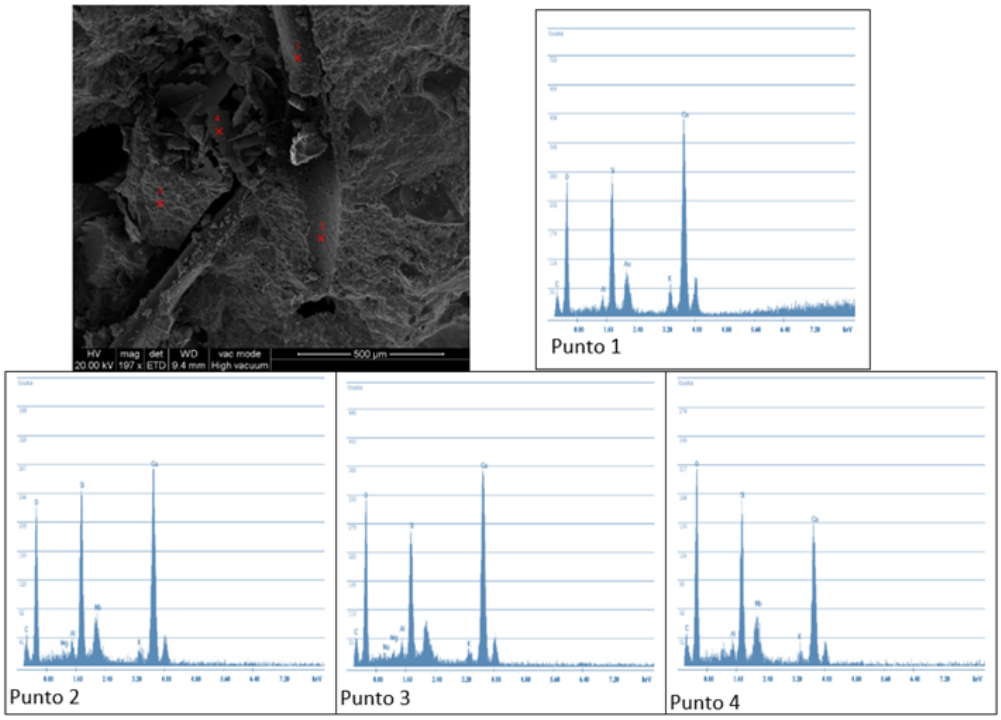


Figura A.9: Analisi al SEM sul Provino 3

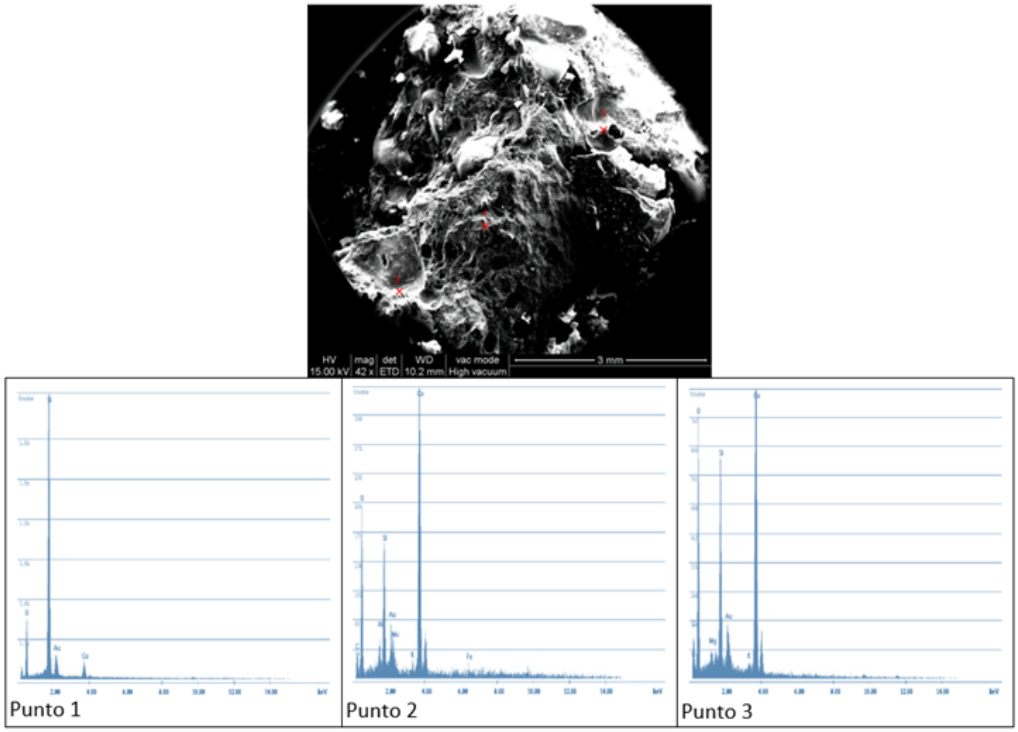


Figura A.10: Analisi al SEM sul Provino 4

A.0.2 Test di diffrazione ai raggi X (DRX)

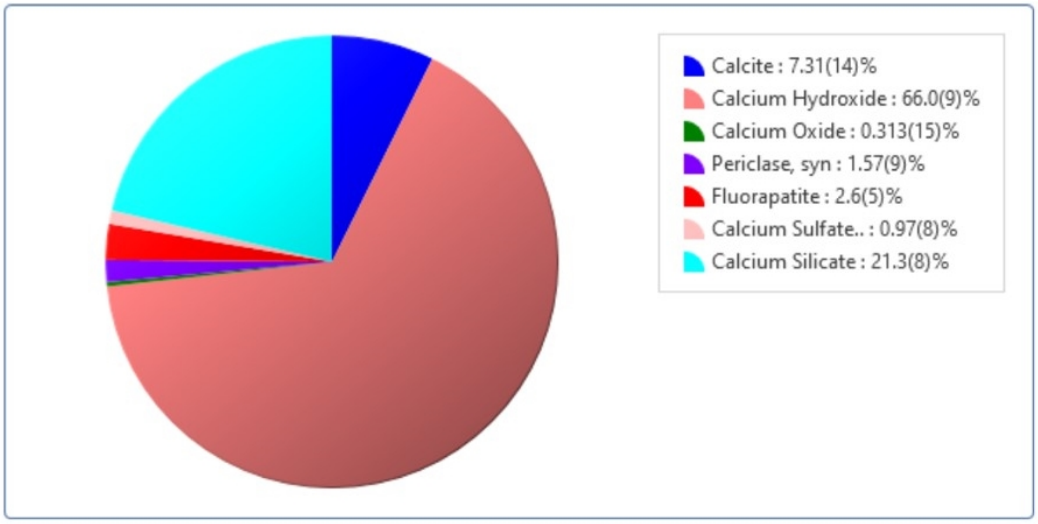


Figura A.11: Analisi al DRX (metodo RIR) sulle ceneri di 0.088 mm

A.0.3 Resistenza a flessione

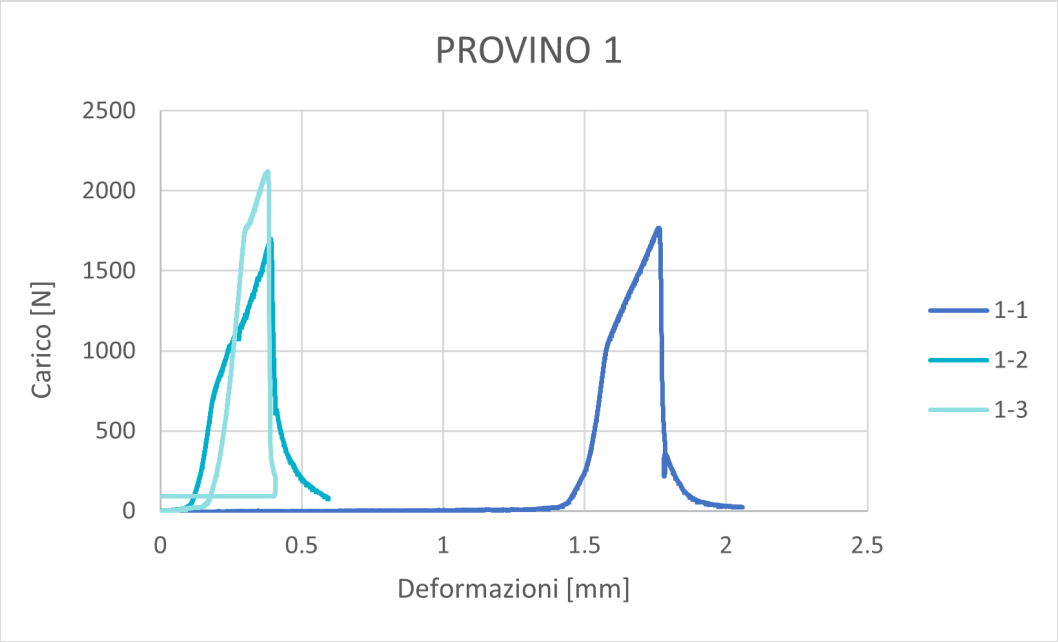


Figura A.12: Grafico carico-deformazione (P-σ) resistenza a flessione del Provino 1

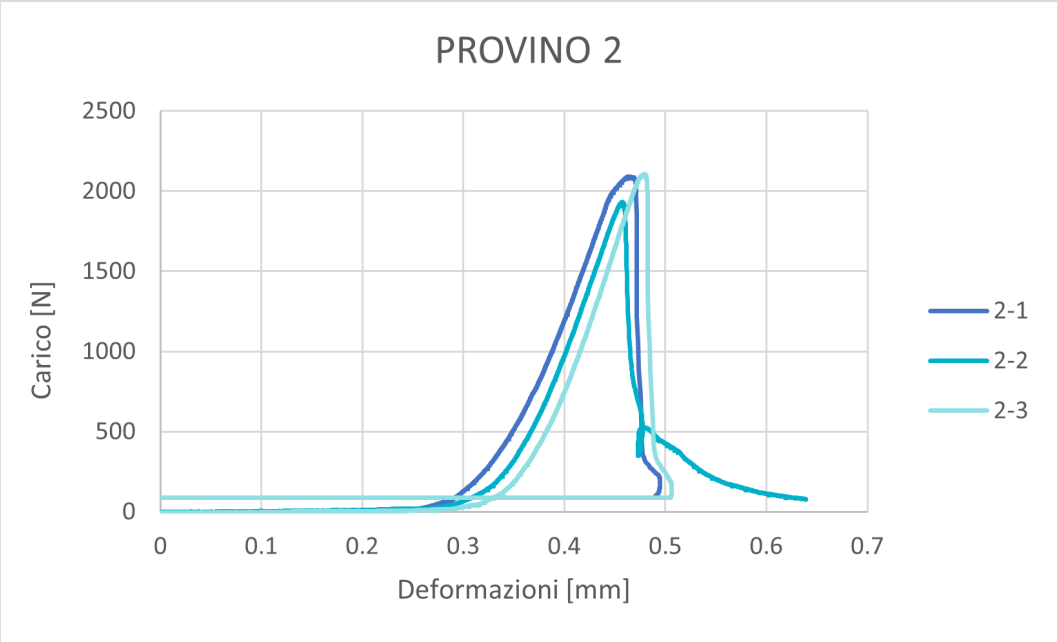


Figura A.13: Grafico carico-deformazione (P-σ) resistenza a flessione del Provino 2

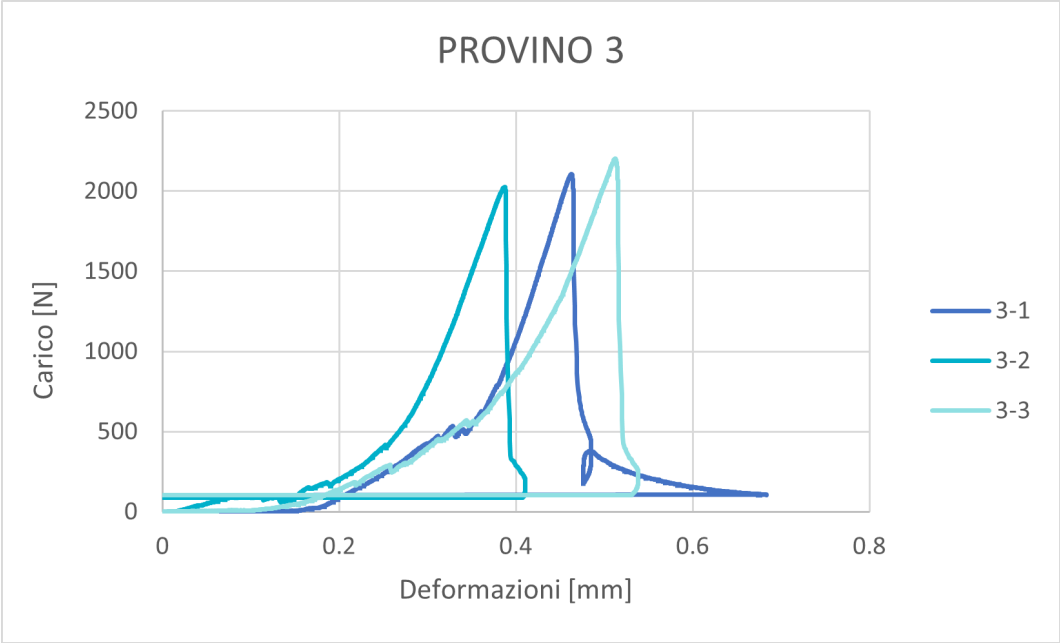


Figura A.14: Grafico carico-deformazione (P-σ) resistenza a flessione del Provino 3

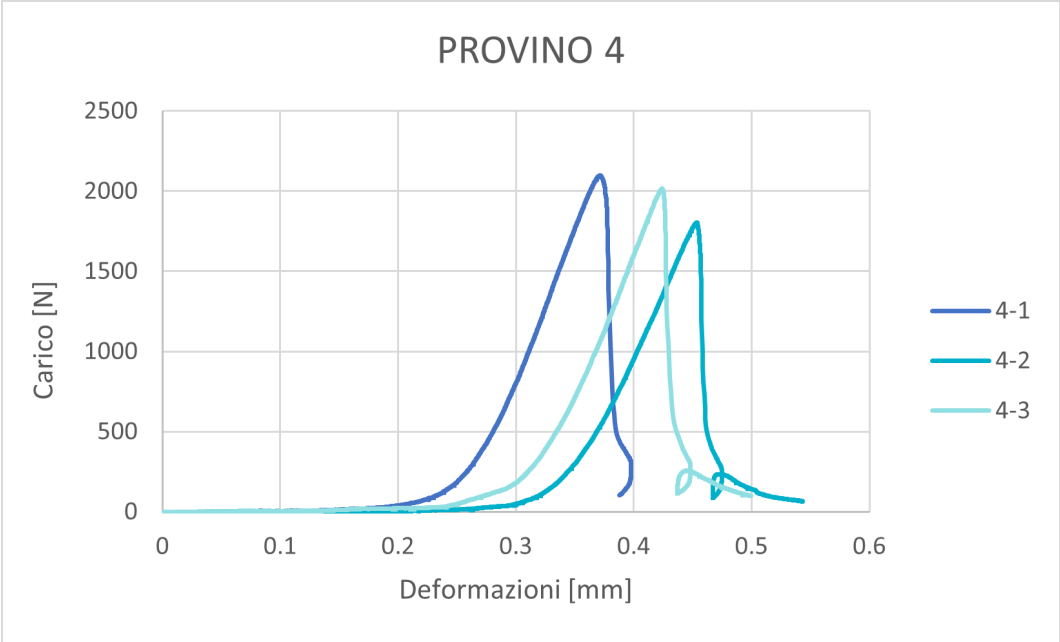


Figura A.15: Grafico carico-deformazione (P-σ) resistenza a flessione del Provino 4

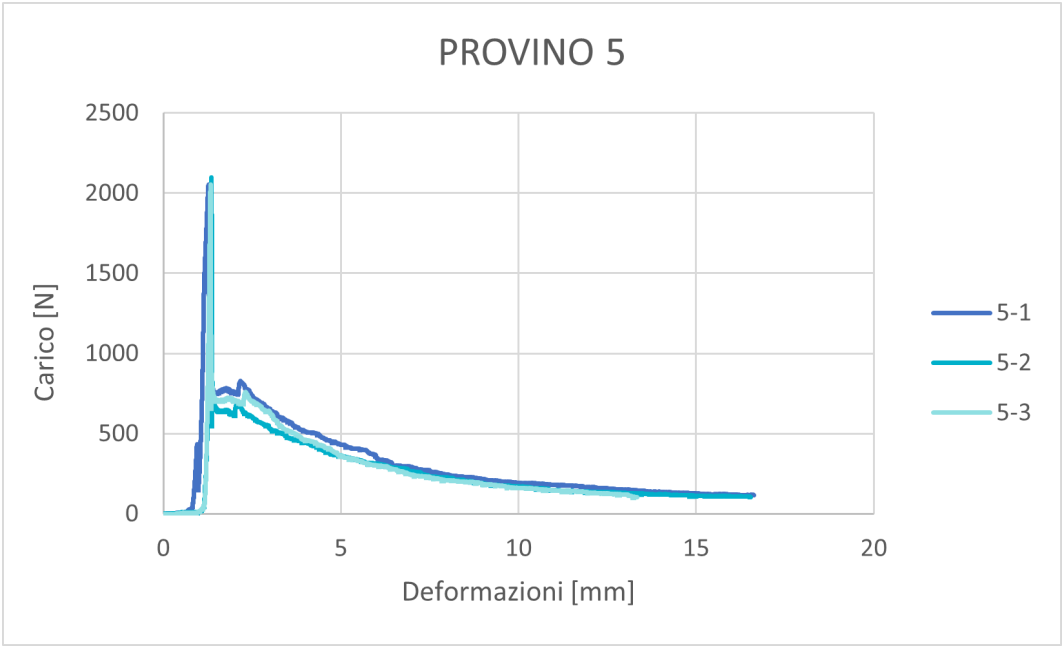


Figura A.16: Grafico carico-deformazione (P-σ) resistenza a flessione del Provino 5

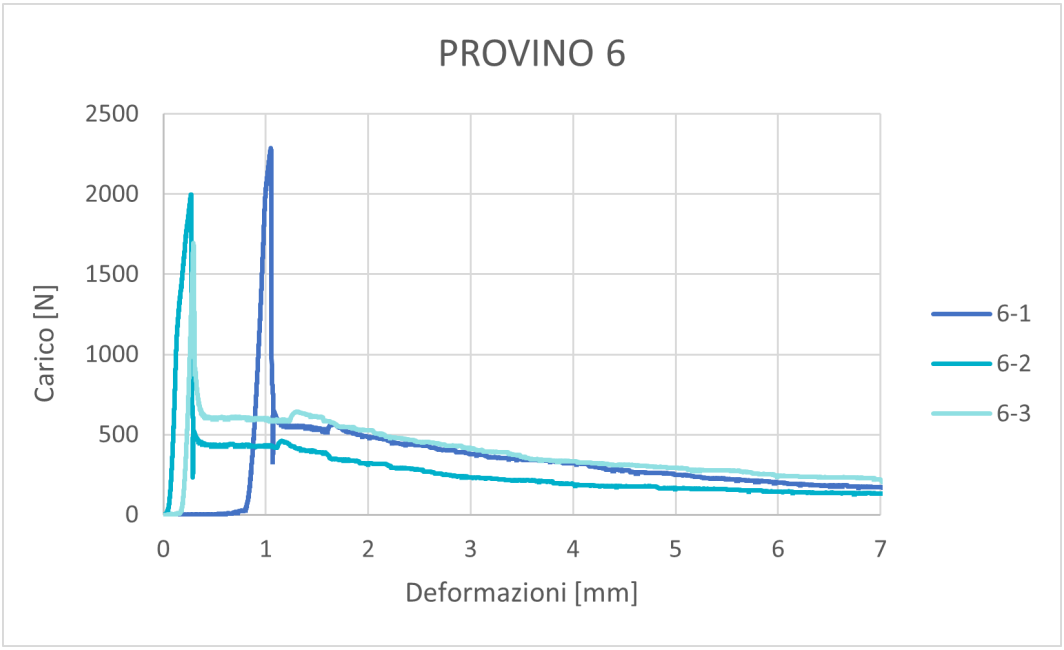


Figura A.17: Grafico carico-deformazione (P-σ) resistenza a flessione del Provino 6

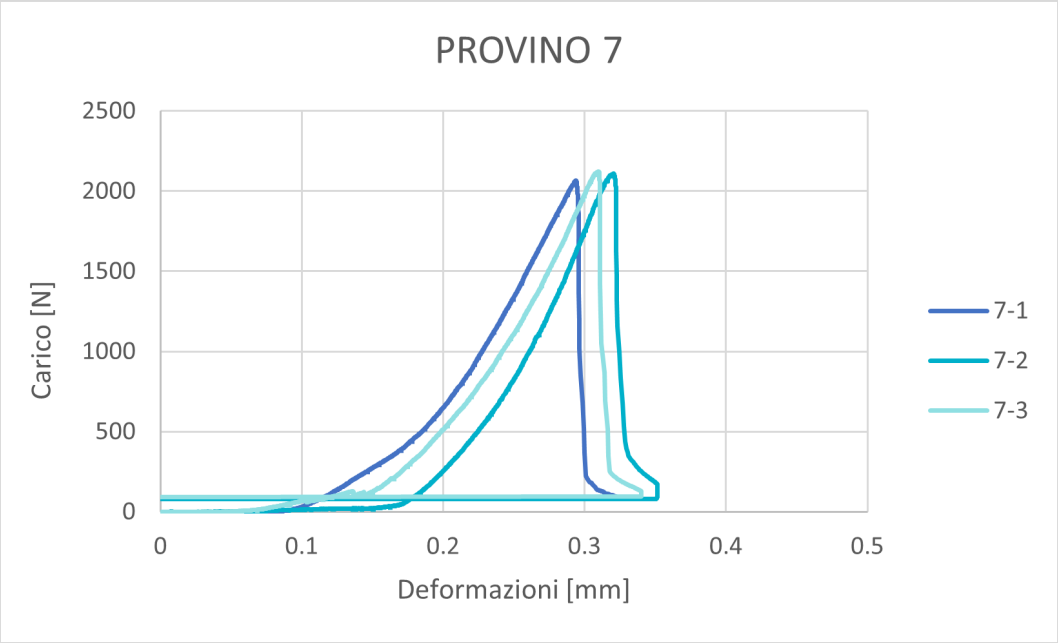


Figura A.18: Grafico carico-deformazione (P-σ) resistenza a flessione del Provino 7

A.0.4 Resistenza a compressione

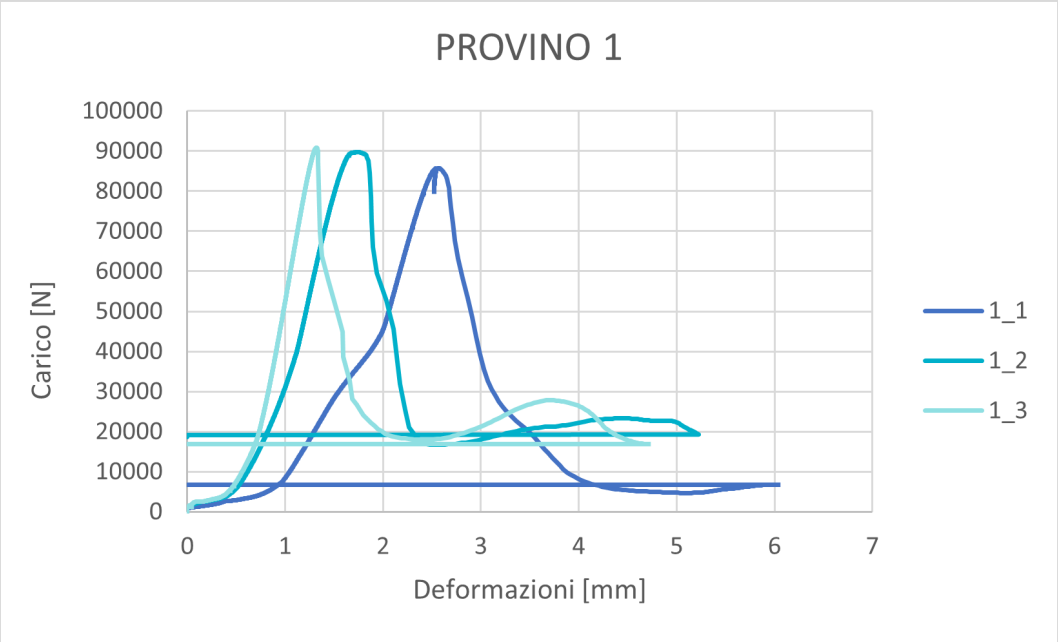


Figura A.19: Grafico carico-deformazione (P-σ) resistenza a compressione del Provino 1

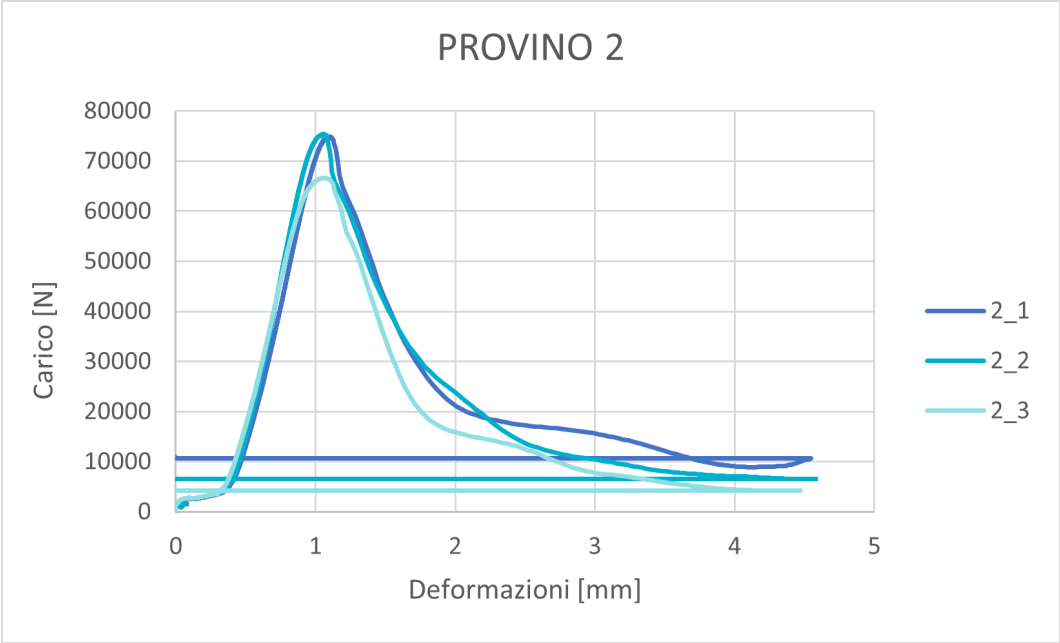


Figura A.20: Grafico carico-deformazione (P-σ) resistenza a compressione del Provino 2

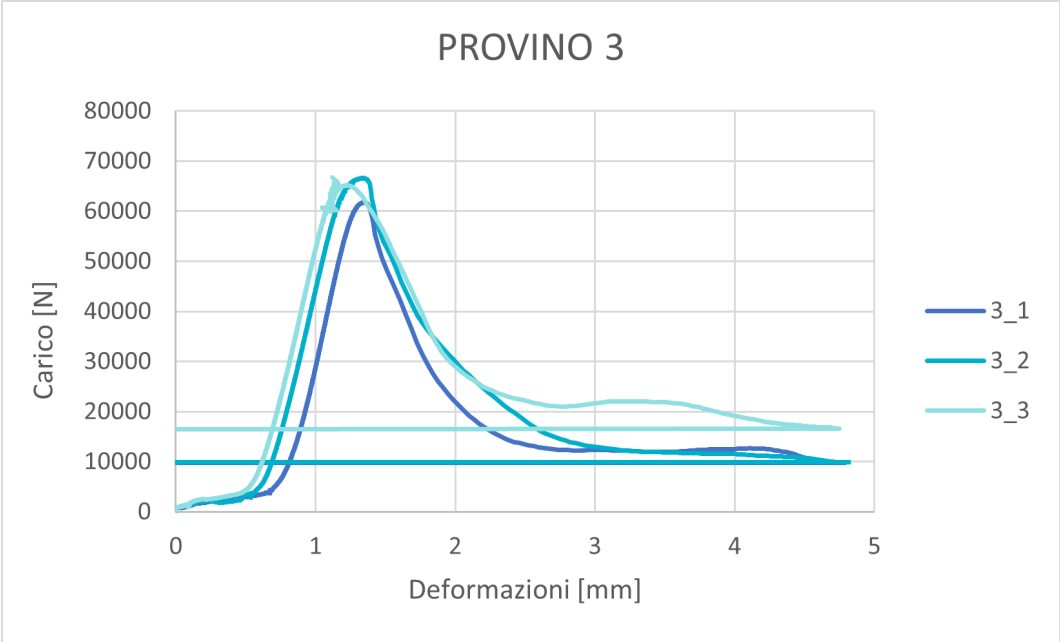


Figura A.21: Grafico carico-deformazione (P-σ) resistenza a compressione del Provino 3

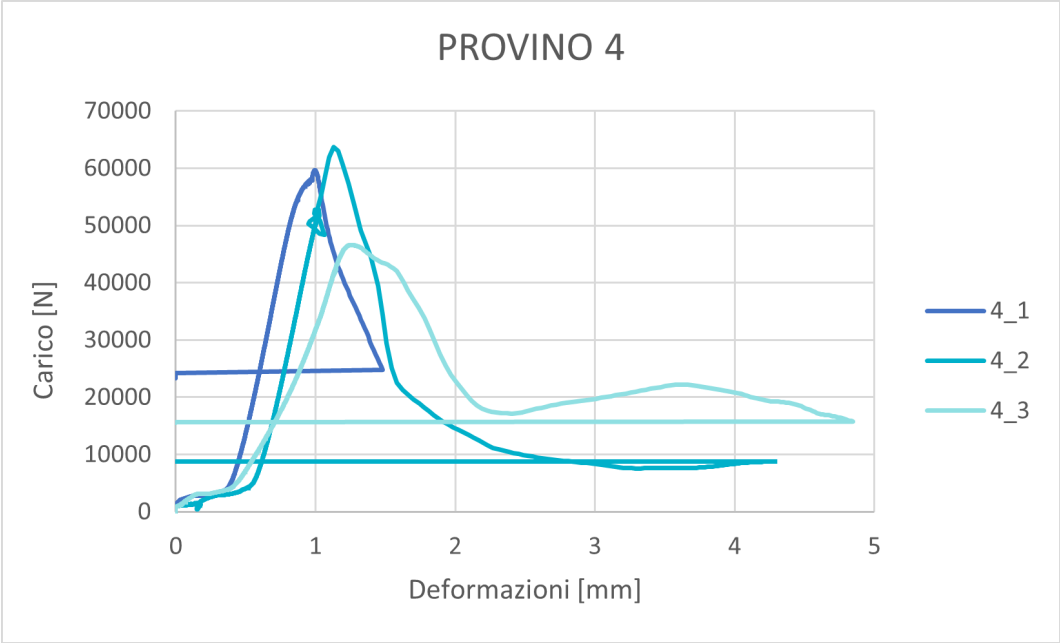


Figura A.22: Grafico carico-deformazione (P-σ) resistenza a compressione del Provino 4

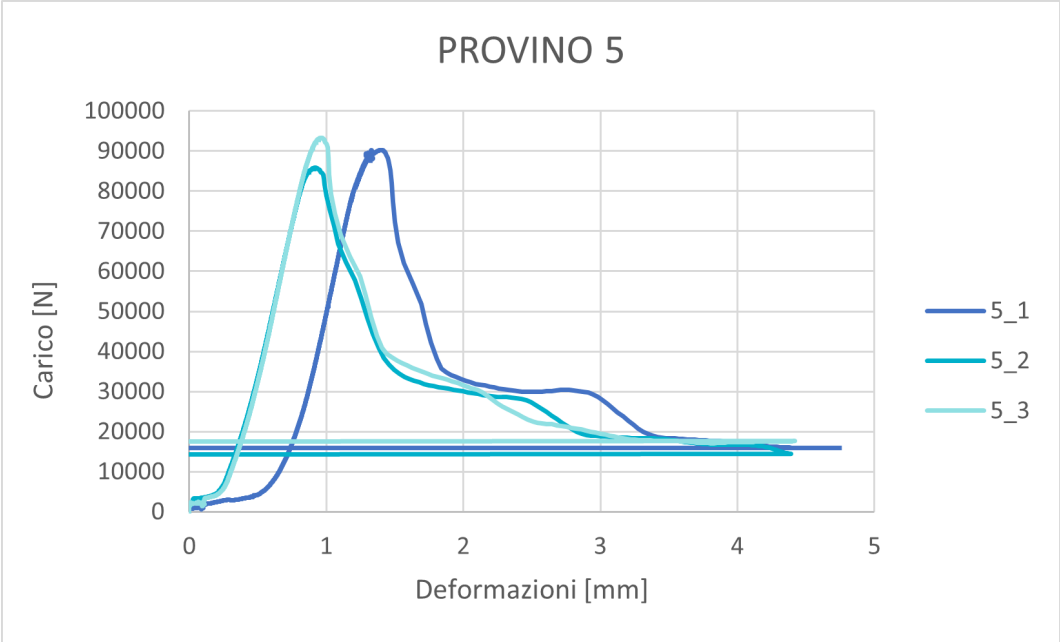


Figura A.23: Grafico carico-deformazione (P-σ) resistenza a compressione del Provino 5

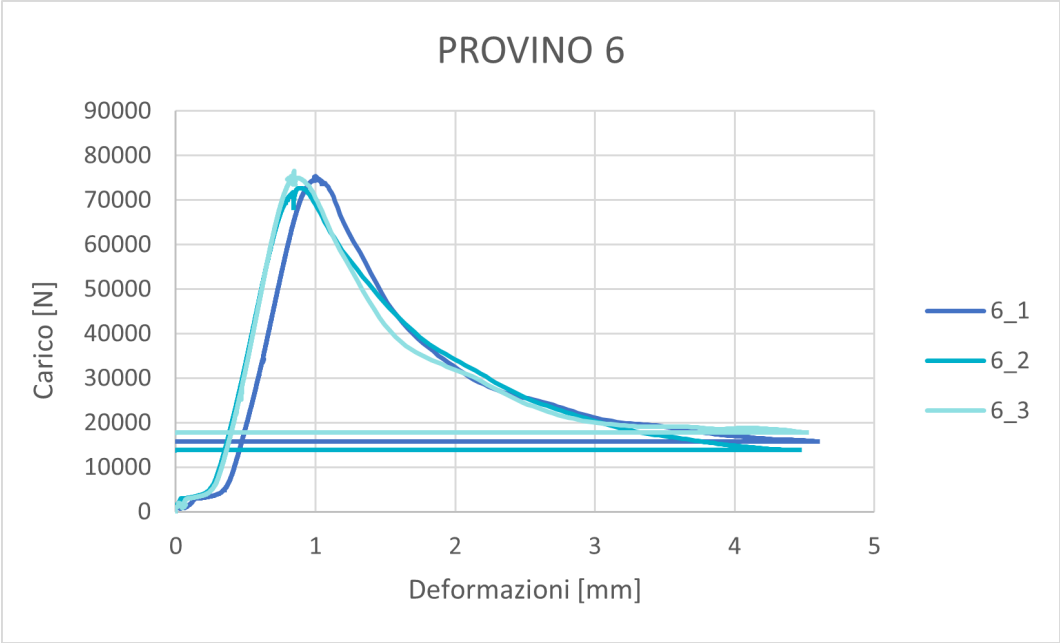


Figura A.24: Grafico carico-deformazione (P-σ) resistenza a compressione del Provino 6

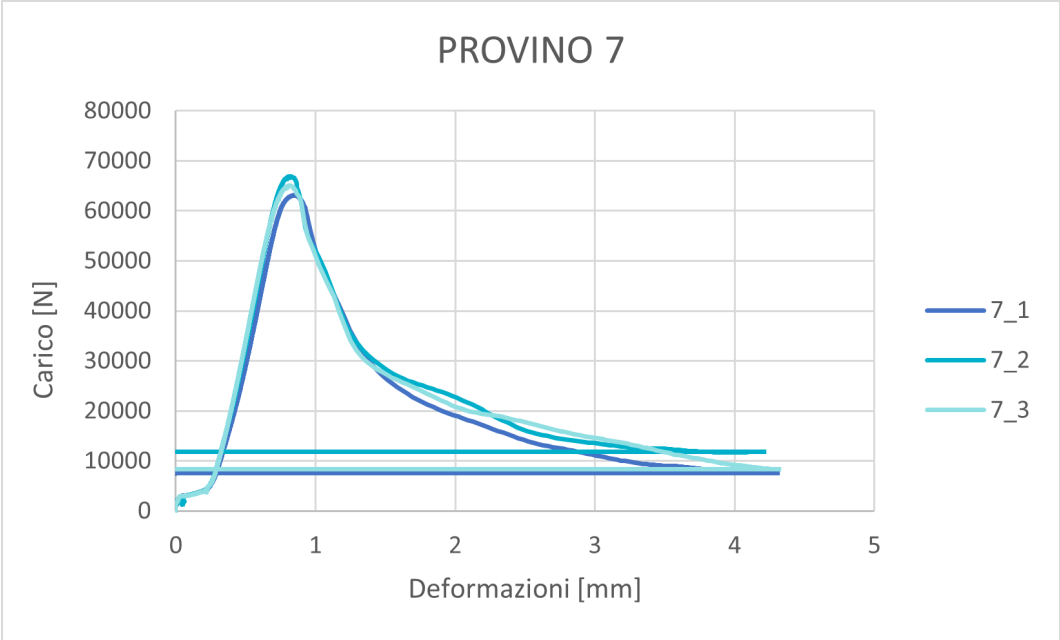


Figura A.25: Grafico carico-deformazione (P-σ) resistenza a compressione del Provino 7

Bibliografia

[1] "Valutazione delle proprietà fresche e indurite del calcestruzzo autocompattante ai fumi di silice (SCC)". In: *Ricerca su strutture e materiali ingegneristici* 7 (2021), pp. 211–223.

[2] *Progettazione e controllo delle miscele di calcestruzzo*. Vol. 5420. 2002.

[3] "Rendere il cemento "più verde" con le ceneri volanti". In: *Internazionale concreto* 21 (1999), pp. 61–66.

[4] *Cemento, perché fa così male al clima e come "ripulirlo"*. QualEnergia.it. URL: https://www.qualenergia.it/articoli/cemento-perche-fa-cosi-male-al-clima-e-come-ripulirlo/#:~:text=L'industria%5C%20mondiale%5C%20del%5C%20cemento,'8%5C%25%5C%20delle%5C%20emissioni%5C%20totali..

[5] URL: https://www.carbonbrief.org/.

[6] *Una nuova tecnologia per la cattura del carbonio aiuta i cementifici a fare la propria parte per il pianeta*. CORDIS- Risultati della ricerca dell'UE. URL: https://cordis.europa.eu/article/id/430319-new-carbon-capture-technology-helps-cement-plants-do-their-bit-for-the-planet/it.

[7] E.R. Teixeira, A. Camões e F.G. Branco. "Valorisation of wood fly ash on concrete". In: *Resources, Conservation and Recycling* 145 (2019), pp. 292–310.

[8] Yan Zhuge, Weiwei Duan e Yue Liu. "9 - Utilization of wood waste ash in green concrete production". In: *Sustainable Concrete Made with Ashes and Dust from Different Sources*. A cura di Rafat Siddique e Rafik Belarbi. Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering. Woodhead Publishing, 2022, pp. 419–450.

[9] K. Pavithra et al. "Studies on usage of natural fibers and eco sand for sustainable concreting". In: *Materials Today: Proceedings* 49 (2022). GCRASM 2021, pp. 1689–1693.

[10] "Proprietà meccaniche del calcestruzzo gommato utilizzando la gomma di scarto del camion". In: *Materiali oggi: Atti* 39 (2021).

[11] "Nuova malta leggera per applicazione strutturale: valutazione delle proprietà di porosità, resistenza e morfologia". In: *Conferenza internazionale sulle tendenze emergenti nell'ingegneria (ICETE)*. 2020, pp. 59–65.

[12] "Una rassegna di rinforzi fibrosi del calcestruzzo". In: *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 36 (2017), pp. 519–552.

[13] "Materiali da costruzione cementizi rinforzati con fibre vegetali: una rassegna". In: *Materiali da costruzione e da costruzione* 25 (2011), pp. 575–581.

[14] "Rinforzo in cemento con fibre riciclate". In: *Journal of Materials in Civil Engineering* 12 (2000), pp. 314–319.

[15] "Come si avvicinano gli studiosi all'economia circolare? Una revisione sistematica della letteratura". In: *Rivista di produzione più pulita* 178 (2018), pp. 703–722.

[16] Roberto Merli et al. "Recycled fibers in reinforced concrete: A systematic literature review". In: *Journal of Cleaner Production* 248 (2020), p. 119207.

[17] "Valutazione ambientale dei calcestruzzi verdi rispetto al calcestruzzo convenzionale mediante LCA". In: *Gestione dei rifiuti* 45 (2015).

[18] Chiara Alessandro. *Cemento*. Tradimalt blog. 2018. URL: `https://blog.tradimalt.com/cemento-2/`.

[19] *I calcestruzzi innovativi. L'impegno del settore per vincere la sfida della sostenibilità delle costruzioni.* federbeton blog. 2020. URL: `https://blog.federbeton.it/i-calcestruzzi-innovativi-limpegno-del-settore-per-vincere-la-sfida-della-sostenibilita-delle-costruzioni/`.

[20] Trinath Chowdhury. "Bio-concrete: Design and Development". In: (mar. 2019).

[21] Wei Du, Quantao Liu e Runsheng Lin. "Effects of toluene-di-isocyanate microcapsules on the frost resistance and self-repairing capability of concrete under freeze-thaw cycles". In: *Journal of Building Engineering* 44 (2021), p. 102880. ISSN: 2352-7102. DOI: `https://doi.org/10.1016/j.jobe.2021.102880`. URL: `https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352710221007385`.

[22] Xuan Zhang et al. "Effects of carrier on the performance of bacteria-based self-healing concrete". In: *Construction and Building Materials* 305 (2021), p. 124771. ISSN: 0950-0618. DOI: `https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124771`. URL: `https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061821025253`.

[23] Guilherme Miguel Amantino et al. "Assessment of bio-aggregate concretes' properties with rice residue". In: *Journal of Building Engineering* 52 (2022), p. 104348. ISSN: 2352-7102. DOI: `https://doi.org/10.1016/j.jobe.2022.104348`. URL: `https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352710222003618`.

[24] *Le conseguenze della produzione di cemento*. ASPO Italia. URL: https://www.aspoitalia.it/attachments/article/378/2020-01-25%5C%20Le%5C%20conseguenze%5C%20della%5C%20produzione%5C%20di%5C%20cemento%5C%20-%5C%20Dario%5C%20Zampieri.pdf.

[25] Feberbeton. *L'industria del cemento verso la decarbonizzazione*. Rapp. tecn. 2021. URL: https://blog.federbeton.it/industria-del-cemento-verso-la-decarbonizzazione/.

[26] *Alternative per la gestione dei rifiuti solidi dell'industria cartaria e cellulosa: produzione di etanolo*. 1994.

[27] Rafat Siddique. "Utilization of wood ash in concrete manufacturing". In: *Resources, Conservation and Recycling* 67 (2012), pp. 27–33.

[28] *UNI EN 451-2:2017. Metodo di prova delle ceneri volanti. Determinazione del titolo mediante setacciatura a umido*. Norma UNI. 2017.

[29] *UNI-EN-1097-5:2008. Prove per determinare le proprietà meccaniche e fisiche degli aggregati - Parte 5: Determinazione del contenuto d'acqua per essiccazione in forno ventilato*. Norma UNI. 2008.

[30] *UNI-EN-1097-6:2013. Prove per determinare le proprietà meccaniche e fisiche degli aggregati - Parte 6: Determinazione della massa volumica dei granuli e dell'assorbimento d'acqua.* Norma UNI. 2013.

[31] *UNI EN 450-1:2012. Cenere volante per calcestruzzo.Definizione, specifiche e criteri di conformità*. Norma UNI. 2012.

[32] *UNI EN 15937:2013. Fanghi, rifiuti organici trattati e suolo — Determinazione della conduttività elettrica specifica*. Norma UNI. 2013.

[33] *UNI EN 196-2:2013. Metodo di prova del cemento. Parte 2: Analisi chimica del cemento*. Norma UNI. 2013.

[34] *UNI EN 15933:2012. Fanghi, rifiuti organici trattati e suolo — Determinazione del pH*. Norma UNI. 2012.

[35] *UNI EN 14997:2015. Caratterizzazione dei rifiuti — Prova di comportamento alla lisciviazione — Influenza del pH sulla lisciviazione con controllo continuo del pH*. Norma UNI. 2015.

[36] *Il SEM*. GEMMOLOGICAL TRAINING CENTRE GTC. 2018. URL: https://www.stimeperizieconsulenze.eu/16-analisi-scientifiche/61-il-sem.html.

[37] Andrzej M Brandt. "Fibre reinforced cement-based (FRC) composites after over 40 years of development in building and civil engineering". In: *Composite structures* 86.1-3 (2008), pp. 3–9.

[38] G. Ramakrishna e T. Sundararajan. “Impact strength of a few natural fibre reinforced cement mortar slabs: a comparative study”. In: *Cement and Concrete Composites* 27.5 (2005). Natural fibre reinforced cement composites, pp. 547–553. ISSN: 0958-9465. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2004.09.006. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946504001453.

[39] Rosamaria Codispoti et al. “Mechanical performance of natural fiber-reinforced composites for the strengthening of masonry”. In: *Composites Part B: Engineering* 77 (2015), pp. 74–83.

[40] Oussama Benaimeche et al. “The influence of date palm mesh fibre reinforcement on flexural and fracture behaviour of a cement-based mortar”. In: *Composites Part B: Engineering* 152 (2018), pp. 292–299. ISSN: 1359-8368. DOI: https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.07.017. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359836818310114.

[41] G Ramakrishna e T Sundararajan. “Impact strength of a few natural fibre reinforced cement mortar slabs: a comparative study”. In: *Cement and concrete composites* 27.5 (2005), pp. 547–553.

[42] Fernando Pacheco-Torgal e Said Jalali. “Cementitious building materials reinforced with vegetable fibres: A review”. In: *Construction and Building Materials* 25.2 (2011), pp. 575–581.

[43] Saandeepani Vajje e NR Krishna. “Study on addition of the natural fibers into concrete”. In: *International Journal of Scientific & Technology Research* 2.11 (2013), pp. 213–218.

[44] Federico Oyedeji Falope, Luca Lanzoni e Angelo Marcello Tarantino. “Modified hinged beam test on steel fabric reinforced cementitious matrix (SFRCM)”. In: *Composites Part B: Engineering* 146 (2018), pp. 232–243.

[45] Vincenzo Savino et al. “Simple and effective models to predict the compressive and tensile strength of HPFRC as the steel fiber content and type changes”. In: *Composites Part B: Engineering* 137 (2018), pp. 153–162.

[46] Luca Lanzoni et al. “Concrete beams stiffened by polymer-based mortar layers: Experimental investigation and modeling”. In: *Construction and Building Materials* 105 (2016), pp. 321–335.

[47] Mònica Ardanuy, Josep Claramunt e Romildo Dias Toledo Filho. “Cellulosic fiber reinforced cement-based composites: A review of recent research”. In: *Construction and building materials* 79 (2015), pp. 115–128.

[48] Luiz C Roma Jr, Luciane S Martello e Holmer Savastano Jr. “Evaluation of mechanical, physical and thermal performance of cement-based tiles reinforced with vegetable fibers”. In: *Construction and Building Materials* 22.4 (2008), pp. 668–674.

[49] Omar Faruk et al. “Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010”. In: *Progress in polymer science* 37.11 (2012), pp. 1552–1596.

[50] G. Araya-Letelier et al. "Effectiveness of new natural fibers on damage-mechanical performance of mortar". In: *Construction and Building Materials* 152 (2017), pp. 672–682. ISSN: 0950-0618. DOI: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.07.072. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061817314058.

[51] Sidney Mindess, FJ Young e David Darwin. "Concrete 2nd Editio". In: *Technical Documents* (2003).

[52] M. Skrifvars e A. Persson S. K. Ramamoorthy. "A Review of Natural Fibers Used in Biocomposites: Plant, Animal and Regenerated Cellulose Fibers". In: *Polymer Reviews* 55 (2015), pp. 107–162.

[53] I.-I. Bucişcanu e S. S. Maier H. Rajabinejad. "Current approaches for a raw wool waste management and unconventional valorization: a review". In: (2018), pp. 1–36.

[54] *Smaltimento e valorizzazione dei rifiuti di suini iberici dai macelli*. Iberwaste. 2016. URL: http://ec.europa.eu/environment/life/project/Projects.

[55] URL: https://www.plasticfinder.it/pbt/.

[56] Fantilli AP Jóźwiak-Niedźwiedzka D. "Compositi a base di cemento rinforzato con lana". In: *Building Materials* Vol.13 (2020), pp.3590-1–13.

[57] C. M. Helepciuc. "SHEEP WOOL–A NATURAL MATERIAL USED IN CIVIL ENGINEERING". In: 63 (2017).

[58] *UNI EN 196-1:2005. Metodo di prova dei cementi. Parte 1: Determinazione delle resistenze meccaniche*. Norma UNI. 2005.

[59] Rejini Rajamma et al. "Characterisation and use of biomass fly ash in cement-based materials". In: *Journal of hazardous materials* 172 (set. 2009), pp. 1049–60. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.07.109.

[60] *UNI EN 1936:2006. Metodi di prova della pietra naturale - Determinazione della densità reale e apparente e della porosità totale e aperta*. Norma UNI. 2006.

[61] *Definizione:Cemento*. Calchèra San Giorgio - Scuola d'Arte Muraria. URL: https://www.scuoladartemuraria.org/dizionario-bioedilizia-restauro/definizione/cemento.

[62] *UNI EN 197-1:2011. Cemento - Parte 1: Composizione, specificazioni e criteri di conformità per cementi comuni*. Norma UNI. 2011.

[63] *UNI EN 197-1:2011 Composizione, Specificazioni e Criteri di Conformità per i Cementi Comuni*. Azichem. 2018. URL: https://www.azichem.com/news/uni-en-197-1-2011-composizione-specificazioni-e-criteri-di-conformit%5C%C3%5C%A0-per-cementi-comuni/249/.

[64] *UNI EN 1008:2002. Acqua di miscelazione per calcestruzzo - Specifica per campionamento, test e valutare l'idoneità dell'acqua, compreso acqua recuperata da processi nel industria del cemento, come acqua di impasto per calcestruzzo.* Norma UNI. 2002.

[65] *L'acqua di impasto nel conglomerato cementizio armato.* Studio Sciurti. 2020. URL: https://www.studiosciurti.it/acqua-di-impasto.

[66] J. Zhou X. Chen S. Wu. "Influence of porosity on compressive and tensile strength of cement mortar". In: *Construction and Building Materials* Vol.40 (2013), pp.869–874.

[67] In: *Construction and Building Materials* Vol.29 (2012), pp.308–315.

[68] Jóźwiak-Niedźwiedzka D Fantilli AP. "Influenza dell'alcalinità del cemento Portland sulla malta rinforzata con lana, Atti dell'istituto degli ingegneri civili". In: *Building Materials* Vol.174 (2021), pp.172–181.

[69] Dulnik J Fantilli AP Jóźwiak-Niedźwiedzka D Gibas K. "La compatibilità tra fibre di lana e malte cementizie". In: (2017), pp.42–47.

[70] *La sostenibilità del processo e del prodotto - Cemento.* AITEC. 2020. URL: https://www.aitecweb.com/Sostenibilit%5C%C3%5C%A0/Sostenibilit%5C%C3%5C%A0-del-processo-e-del-prodotto.

[71] *Un Green Deal europeo.* Sito ufficiale dell'Unione Europea. 2019. URL: https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal_it.

[72] *Life Cycle Assessment (LCA): società verso "l'impatto ZERO".* Leyton. 2021. URL: https://leyton.com/it/life-cycle-assessment-lca-societa-verso-limpatto-zero.

[73] *UNI EN ISO 14040:2006+A1:2020. Gestione ambientale — Valutazione del ciclo di vita — Principi e quadro.* Norma ISO.

[74] *EPD - La dichiarazione ambientale di prodotto.* epd italy. 2018. URL: https://www.epditaly.it/epd-2/.

[75] URL: https://www.ingenio-web.it/25642-i-criteri-ambientali-minimi-cam-negli-appalti-pubblici-cosa-sono-e-a-cosa-servono/.

[76] *Piano d'azione Nazionale sul Green Public Procurement (PANGPP).* 2021.

[77] URL: https://www.arpa.veneto.it/servizi-ambientali/ippc/riferimenti/normativa/migliori-tecnologie-disponibili-bat#:~:text=Le%5C%20BAT%5C%20sono%5C%20le%5C%20migliori,materie%5C%20prime%5C%20utilizzate%5C%20nel%5C%20processo..

[78] URL: https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/production-cement-lime-and-magnesium-oxide.

[79] *The ecoinvent database.* Ecoinvent. URL: https://ecoinvent.org/the-ecoinvent-database/.

[80] *PD CEN/TR 15840:2009. Valutazione di conformità delle ceneri volanti per calcestruzzo. Linee guida per l'applicazione della EN 450-2.* Norma UNI. 2009.

[81] *UNI EN 14227-4:2013. Miscele legate idraulicamente. Specifiche. Ceneri volanti per miscele legate idraulicamente.* Norma UNI. 2013.

[82] *UNI EN 451-1:2017-TC. Modifiche rilevate. Metodo di prova delle ceneri volanti.* Norma UNI. 2017.

[83] *ASTM C618-19. Specifiche standard per ceneri volanti di carbone e pozzolana naturale grezza o calcinata per l'uso nel calcestruzzo.* Norma ASTM. 2019.

[84] *ASTM E1755-01:2020. Metodo di prova standard per le ceneri nella biomassa.* Norma ASTM. 2019.

[85] *ASTM D1102-84:2021. Metodo di prova standard per la cenere nel legno.* Norma ASTM. 2021.

[86] *UNI EN ISO/TS 12720:2014. Sostenibilità negli edifici e nelle opere di ingegneria civile - Linee guida sull'applicazione dei principi generali della ISO 15392.* Norma ISO. 2014.

[87] *UNI EN ISO 15392:2008. Sostenibilità nell'edilizia - Principi generali.* Norma ISO. 2008.

[88] *UNI EN ISO 21929-1:2011. Sostenibilità nell'edilizia - Indicatori di sostenibilità - Parte 1: Quadro per lo sviluppo di indicatori e set di base di indicatori per gli edifici.* Norma ISO. 2011.

[89] *UNI EN ISO/TS 21929-2:2015. Sostenibilità nell'edilizia - Indicatori di sostenibilità - Parte 2: Quadro per lo sviluppo di indicatori per il civile opere di ingegneria.* Norma ISO. 2015.

[90] *UNI EN ISO 21930:2007. Sostenibilità nell'edilizia - Dichiarazione ambientale di prodotti da costruzione.* Norma ISO. 2007.

[91] *UNI EN ISO 21931-1:2010. Sostenibilità nell'edilizia - Quadro dei metodi di valutazione delle prestazioni ambientali delle costruzioni opere - Parte 1: Edifici.* Norma ISO. 2010.

[92] *UNI EN ISO/TR 21932:2013. La sostenibilità negli edifici e nelle opere di ingegneria civile - Una rassegna di terminologia.* Norma ISO. 2013.

[93] *UNI EN CEN/TR 15941:2010. Sostenibilità delle opere edili - Prodotto ambientale dichiarazioni - Metodologia per la selezione e l'utilizzo dei dati generici.* Norma CEN. 2010.

[94] *UNI EN CEN/TR 16970:2016. Sostenibilità delle opere edili - Linee guida per la attuazione della EN 15804.* Norma CEN. 2016.

[95] *UNI EN 15643-1:2010. Sostenibilità delle costruzioni - Valutazione della sostenibilità degli edifici - Parte 1: Quadro di riferimento generale.* Norma UNI. 2010.

[96] *UNI EN 15643-2:2011. Sostenibilità delle costruzioni - Valutazione degli edifici - Parte 2: Quadro di riferimento per la valutazione della prestazione ambientale.* Norma UNI. 2011.

[97] *UNI EN 15643-3:2012. Sostenibilità delle costruzioni - Valutazione degli edifici - Parte 3: Quadro di riferimento per la valutazione delle prestazioni sociali.* Norma UNI. 2012.

[98] *UNI EN 15643-4:2012. Sostenibilità delle costruzioni - Valutazione degli edifici - Parte 4: Valutazione delle prestazioni economiche.* Norma UNI. 2012.

[99] *UNI EN 15804:2012. Sostenibilità delle costruzioni - Dichiarazioni ambientali di prodotto - Regole chiave di sviluppo per categoria di prodotto.* Norma UNI. 2012.

[100] *UNI EN 15942:2011. Sostenibilità delle costruzioni - Dichiarazioni ambientali di prodotto - Modelli di comunicazione azienda verso azienda (B2B).* Norma UNI. 2011.

[101] *UNI EN 15978:2011. Sostenibilità delle costruzioni - Valutazione della prestazione ambientale degli edifici - Metodo di calcolo.* Norma UNI. 2011.

[102] *UNI EN 16309:2014. Sostenibilità delle costruzioni - Valutazione delle prestazioni socialidegli edifici - Metodologia di calcolo.* Norma UNI. 2014.

[103] *UNI EN 16627:2015. Sostenibilità nelle costruzioni - Valutazione della prestazione economica degli edifici - Metodi di calcolo.* Norma UNI. 2015.

[104] *UNI EN 11039-1-2:2003. Calcestruzzo rinforzato con fibre d'acciaio; Parte I: Definizioni, classificazione e designazione; Parte II: Metodo di prova per la determinazione della resistenza di prima fessurazione e degli indici di duttilità.* Norma UNI. 2003.

[105] *UNI EN 14889-1-2:2006. Fibre per calcestruzzo - Parte I: Fibre di acciaio; Parte II: Fibre polimeriche - Definizioni, specificazioni e conformità.* Norma UNI. 2006.

[106] *UNI EN 14721:2007. Metodo di prova per calcestruzzo con fibre metalliche - Misurazione del contenuto di fibre nel calcestruzzo fresco e nel calcestruzzo indurito.* Norma UNI. 2007.

[107] *CEN EN 14651:2007. Metodo di prova per calcestruzzo con fibre metalliche - Misurazione della resistenza a trazione per flessione [limite di proporzionalità (LOP), resistenza residua].* Norma CEN. 2007.

[108] *CEN EN 1992-1-1:2004/A1:2014. Eurocodice 2: Progettazione di strutture in calcestruzzo - Parte 1-1: Regole generali e regole per gli edifici.* Norma CEN. 2014.

[109] *UNI EN 206:2016. Calcestruzzo: specificazione, prestazione, produzione e conformità.* Norma UNI. 2016.

[110] *NTC 2018. Materiali e prodotti ad uso strutturale - Calcestruzzo fibrorinforzato (FRC).* Norma UNI. 2018.