

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria dei Materiali**

Tesi di Laurea Magistrale

**Scarti di lavorazione della pietra
ornamentale: analisi di reimpiego in
formulazioni geopolimeriche contenenti
loppa d'altoforno.**



Relatore:
prof. PALMERO Paola

Candidato:
Ghiotti Stefano

Ottobre 2017

*Agli amici,
quelli di sempre, quelli nuovi, quelli perduti ma poi ritrovati,
per il tepore di infinite risate e momenti assieme.*

*A Fra(ncesca),
luce improvvisa nella mia vita.
Ma soprattutto, ai miei genitori,
guide della mia esistenza,
e alla nonna,
perché mi piace pensare di averla ancora accanto.*

Indice

Capitolo I.....	1
<i>Geopolimeri</i>	
1.1 Cosa sono i geopolimeri.....	2
1.2 Cenni storici.....	3
1.3 Componenti di partenza.....	5
1.3.1 Polveri allumino-silicatiche.....	5
1.3.2 Soluzione alcalina.....	6
1.3.3 Cariche e/o additivi.....	10
1.4 Processo produttivo.....	10
1.4.1 Dissoluzione.....	12
1.4.2 Condensazione.....	12
1.4.3 Indurimento.....	13
1.5 Microstruttura.....	14
1.6 Proprietà.....	17
1.6.1 Proprietà meccaniche.....	18
1.6.2 Proprietà termiche.....	19
1.6.3 Proprietà rispetto ai classici materiali da costruzione.....	19
1.6.4 Geopolimeri e mappe di Ashby.....	20
1.7 Applicazioni.....	22
1.7.1 Edilizia.....	22
1.7.2 Campo biomedico.....	26
1.7.3 Industria ceramica.....	27
1.7.4 Industria automobilistica.....	27
1.7.5 Industria aerospaziale.....	27
1.7.6 Industria navale.....	29
1.7.7 Settore artistico, decorativo e del restauro.....	30
1.7.8 Applicazioni ad alte temperature.....	32
1.7.9 Inertizzazione di rifiuti.....	32

1.8 Impatto ambientale: confronto con i materiali cementizi.....	33
Bibliografia e sitografia.....	37
Capitolo II.....	42
<i>Fanghi di segagione</i>	
2.1 Cosa sono i fanghi di segagione.....	43
2.2 Andamento del mercato lapideo.....	44
2.2.1 Mercato delle costruzioni.....	44
2.2.2 Mercato dei prodotti lapidei.....	46
2.2.3 Il mercato lapideo italiano.....	47
2.2.4 Incidenza del mercato lapideo sulle quantità di fanghi di segagione...	48
2.3 Problematiche relative allo smaltimento.....	49
2.4 Possibili reimpieghi.....	51
2.4.1 Smagranti per manufatti in laterizio.....	51
2.4.2 Cariche per la produzione di pietre agglomerate.....	51
2.4.3 Cariche nella realizzazione di manufatti decorativi.....	52
2.4.4 Filler per conglomerati bituminosi.....	52
2.4.5 Impermeabilizzante e coibentante in discariche.....	52
2.4.6 Fondente negli impasti per gres colorati.....	53
2.4.7 Agricoltura.....	53
Bibliografia e sitografia.....	55
CAPITOLO III.....	57
<i>Materiali e preparazione</i>	
3.1 Mix-design.....	58
3.2 Analisi effettuate.....	59
3.2.1 Granulometria.....	59
3.2.2 Diffrattometria di raggi X.....	60
3.2.3 Analisi chimica tramite XRF.....	62

3.2.4	Analisi al FESEM.....	62
3.3	Materie prime.....	62
3.3.1	NaOH.....	62
3.3.2	Silicato di sodio.....	63
3.3.3	Fanghi CSL.....	63
3.3.4	Loppa.....	65
3.3.5	Sabbia.....	67
3.4	Strumentazione di laboratorio.....	68
3.5	Preparazione.....	70
3.5.1	Preparazione delle materie prime.....	71
3.5.2	Preparazione della miscela.....	71
3.5.3	Codice identificativo dei provini.....	75
CAPITOLO IV.....		77
<i>Piano sperimentale e prove effettuate</i>		
4.1	Piano sperimentale.....	78
4.2	Determinazione della densità.....	80
4.3	Test meccanici.....	80
4.4	Prove di durabilità.....	83
4.4.1	Metodo di prova per la determinazione della sensibilità al gelo.....	83
4.4.2	Metodo di prova per la determinazione della resistenza agli attacchi acidi.....	85
4.4.3	Immersione in acqua.....	85
CAPITOLO V.....		86
<i>Risultati e conclusioni</i>		
5.1	Espressione dei risultati.....	87
5.1.1	Misure di densità.....	87
5.1.2	Sviluppo di proprietà meccaniche durante stagionatura.....	89

5.1.3 Prove di durabilità.....	94
5.2 Discussione dei risultati.....	97
Bibliografia.....	105
Ringraziamenti.....	107

Introduzione e scopo della ricerca

Negli ultimi anni si è assistito ad un sempre maggior uso del termine “*sostenibilità*”.

Nata intorno al 1987, questa parola indica:

“uno sviluppo che garantisce la soddisfazione dei bisogni della generazione attuale, senza danneggiare la possibilità delle generazioni future di soddisfare le proprie necessità”.

Tuttavia, nonostante gli enormi sforzi compiuti negli ultimi decenni per rendere davvero sostenibile l'attività antropica sulla terra, i numeri relativi all'inquinamento, allo sfruttamento smodato delle risorse non rinnovabili, alle emissioni di CO₂ e alla produzione di rifiuti parlano chiaro...

... senza che compaia la parola *sostenibilità*.

Infatti, nonostante queste problematiche siano un tema di dominio pubblico sulla bocca di tutti, sono ancora troppe le realtà produttive altamente inquinanti; realtà i cui effetti si concretizzano in una produzione di rifiuti difficilmente smaltibili, in alti livelli di emissioni di CO₂ e, di conseguenza, in altissimi impatti ambientali.

Fortunatamente è in corso un cambiamento, spinto anche da prestigiosi organismi come le Nazioni Unite, che ha portato all'organizzazione di vertici internazionali e alla stesura di innumerevoli protocolli ambientali.

La comunità scientifica è risultata da subito molto presente, interessandosi alle tematiche in questione.

Questa costante attenzione ha incentivato la nascita di un numero sempre più grande di gruppi di ricerca, in tutto il mondo e nei settori più svariati, aventi come obiettivo comune quello di preservare il nostro pianeta per le generazioni future.

Si è reso necessario, in questo contesto, agire a livello capillare e completo, senza sottovalutare nessun settore ed è proprio a questo scopo che sono nati dei progetti mirati a risolvere singole problematiche ambientali.

L'industria edilizia è una delle realtà produttive più importanti, con una fetta di mercato mondiale molto vicina al 10%, ed è considerata univocamente una delle cause più importanti di inquinamento e consumo delle risorse naturali.

Si stima infatti che sia responsabile, a livello globale, del consumo di 1/6 dell'acqua dolce complessivamente prelevata, di 1/4 del raccolto di legname e, in generale, che coinvolga i 2/5 del flusso totale di materiali ed energia.

Nel contesto europeo, i dati relativi all'industria dell'edilizia nell'anno 2000 parlano di un consumo energetico che corrisponde al 45% del totale, con una produzione di inquinamento atmosferico vicina al 50%, uno sfruttamento di circa la metà delle risorse naturali impiegate e una produzione del 50% dei rifiuti nel vecchio continente.

I dati relativi all'industria cementizia avvalorano queste stime, con statistiche che parlano di produzioni annue nell'ordine di miliardi di tonnellate di materiale.

Una soluzione, sempre più studiata e adottata, risulta essere quella di impiegare nelle miscele materiali di riserva derivanti da altri processi industriali, traendo da ciò vantaggi multipli, come il riutilizzo di scarti altrimenti destinati a smaltimento (compiendo di fatto una valorizzazione degli stessi) e la possibilità di diminuire di conseguenza le quantità di materiale appositamente prodotto.

Quest'ultimo aspetto si accompagna, come ovvio, a una riduzione delle emissioni legate al ciclo produttivo dei canonici materiali da costruzione.

Una filosofia produttiva di questo genere, ispirata ad un'economia cosiddetta circolare, permetterebbe un risparmio in termini di materie prime ed emissioni, nonché una riduzione delle classiche problematiche, ambientali ed economiche, legate a processi di smaltimento.

Uno di questi riguarda il difficile smaltimento degli scarti di lavorazione delle pietre ornamentali: i fanghi di segazione.

Nel panorama dell'industria lapidea l'accumulo di questa tipologia di materiale, considerato a tutti gli effetti uno scarto di difficile e costoso smaltimento, rappresenta una questione estremamente spinosa.

I fanghi di segazione infatti, a causa della loro granulometria estremamente fine, presentano generalmente bassi valori di permeabilità, cioè risultano asfittici, se presenti in notevoli quantità.

Questa indesiderata caratteristica, nel caso di uno smaltimento in natura senza le opportune premure (come avveniva normalmente in passato), potrebbe portare a morte per soffocamento della flora e della fauna presenti nel sottosuolo del sito di stoccaggio.

Nel caso invece di smaltimenti diretti in corsi d'acqua, prassi anch'essa molto diffusa fino a pochi decenni addietro, questi scarti si rendono responsabili di interferenze molto negative nei processi di fotosintesi degli organismi vegetali acquatici, portando anche in questo caso a danneggiamenti irreversibili degli ecosistemi locali.

Inoltre, il consumo degli utensili da taglio e la necessità di una lubrificazione costante dei macchinari, rende possibile la presenza di elementi altamente inquinanti nelle polveri di scarto, come appunto metalli pesanti e TPH (idrocarburi pesanti).

Questa ulteriore problematica è oggi scongiurata da severi protocolli di bonifica, che fanno tuttavia lievitare estremamente i costi di un eventuale smaltimento.

Sono ancora numerose le ricerche per un possibile rimpiego dei fanghi, senza però che si sia tuttora giunti a una soluzione univocamente accettata.

Parallelamente, a partire dagli anni 70', una nuova tipologia di materiali è stata, passo dopo passo, sviluppata, principalmente ad opera di un chimico francese di nome Davidovits.

Si tratta dei geopolimeri.

I geopolimeri possono essere definiti, in linea di massima, come leganti idraulici prodotti a partire da polveri inorganiche, principalmente allumino-silicatiche, disciolte in un ambiente fortemente basico.

Con il passare degli anni, diverse tipologie di sottoprodotti sono stati impiegati come materie prime per la realizzazione di questi materiali ed è a questo punto che comincia a introdursi il presente lavoro di tesi, atto a studiare l'impiego degli scarti di lavorazione della pietra ornamentale in formulazioni geopolimeriche.

Infatti, vista la natura principalmente silicatica di questo tipo di polveri (i silicati sono infatti i composti maggiormente diffusi nelle rocce della litosfera), i fanghi di segazione potrebbero essere una fonte sostenibile di materie prime per una produzione smart di formulazioni geopolimeriche.

La realizzazione di materiali geopolimerici a base di fanghi di segazione permetterebbe non solo di evitare costose procedure di smaltimento ma anche di trasformare quello che ad oggi è principalmente uno scarto, in una preziosa risorsa.

Scopo della ricerca è stato quindi la caratterizzazione e l'analisi di malte geopolimeriche contenenti, come polveri reattive, fanghi di segazione in miscela al 50% in peso con loppa d'altoforno e realizzate ponendo particolare attenzione a ogni fase del processo di formatura, il quale è stato, in questo modo, ottimizzato quanto più possibile.

La realizzazione dei provini, preceduta da analisi atte a verificare la bontà delle materie prime impiegate, è stato però solo il primo passo della sperimentazione, proseguita con diverse condizioni di stagionatura dei campioni, al fine di determinare quale di queste potesse esaltare al meglio lo sviluppo di proprietà nel materiale.

In particolare sono state sperimentate condizioni di maturazione in ambiente secco, umido e in bagno d'acqua.

Per verificare i livelli di resistenza sono stati compiuti rigorosi test meccanici di resistenza a flessione e a compressione, a intervalli accuratamente determinati in fase di stesura del piano sperimentale, ottenendo quindi dati subito confrontati con quelli relativi a classiche malte cementizie.

Inoltre sono stati compiuti test di durabilità per una prima osservazione sul comportamento di queste miscele in ambienti particolarmente severi, come quelli gelivi.

Complessivamente, questo lavoro ha di conseguenza portato ad una maggiore comprensione sul comportamento e sullo sviluppo di proprietà meccaniche di questa innovativa miscela, mettendo alla luce risultati di tutto rispetto se confrontati con quelli di classiche malte cementizie, accompagnati dai vantaggi dell'impiego di materiali altrimenti destinati ad un difficile e oneroso smaltimento in discarica.

1. Geopolimeri

1.1 Cosa sono i geopolimeri

Definizione e classificazione dei geopolimeri sono argomenti ancor'oggi molto discussi e dibattuti, ma in linea di massima i geopolimeri possono essere definiti come leganti idraulici prodotti a partire da polveri inorganiche, principalmente allumino-silicatiche, disciolte in un ambiente fortemente basico [1].

Il prefisso *geo-* indica che si parla di un prodotto di geosintesi, cioè di un prodotto che mima materiali già presenti in natura; il suffisso *-polimero* si riferisce invece al processo di produzione (geopolimerizzazione¹), ovvero una polimerizzazione per policondensazione.

Ragionando sul fatto che vengono prodotti sfruttando una reazione chimica piuttosto che un trattamento termico di sinterizzazione, alcuni autori hanno iniziato a definire questa classe di materiali “ceramiche consolidate per reazione alcalina” (“alkali bonded ceramics”) [2]; le proprietà chimico-fisiche e meccaniche ottenibili sono infatti confrontabili con quelle tipiche delle ceramiche.

Chimicamente e strutturalmente, i geopolimeri sono essenzialmente confrontabili con le rocce naturali, anche per durezza, longevità e stabilità chimica mentre, rispetto ai cementi, possiedono strutture più reticolate e complesse.

Una proposta di classificazione (avanzata da J.S.J. van Deventer e J.L. Provis e indicata in Figura 1.1) prende in considerazione il contenuto di calcio e alluminio [3].

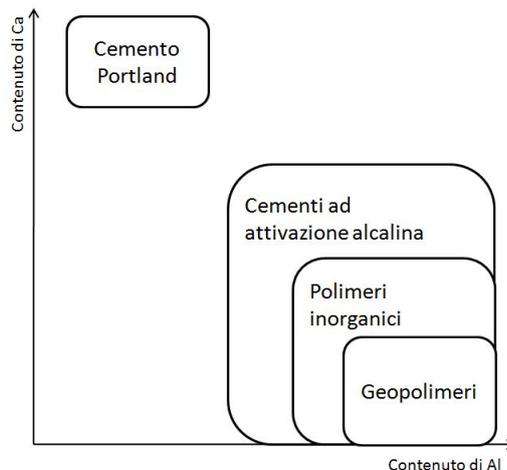


Figura 1.1: Proposta di classificazione di “materiali attivati con alcali” secondo J.S.J. Van Deventer e J.L. Provis. Sono riportati per confronto anche i cementi portland. (Fonte: C.Leonelli, M. Romagnoli, “Geopolimeri. Polimeri inorganici chimicamente attivati”. ICerS, 2011).

Con il termine “cementi ad attivazione alcalina” ci si riferisce ad una famiglia di leganti inorganici derivanti dalla reazione tra un sale di un metallo alcalino con una polvere di silicati.

¹ Reazione che si sviluppa tra una polvere di natura allumino-silicatica e una soluzione acquosa generalmente di idrossidi o silicati alcalini, che porta alla formazione di un materiale allumino-silicatico amorfo.

I polimeri inorganici (maggior contenuto di alluminio e sodio) si differenziano dai precedenti per una microstruttura disordinata ed un maggior grado di reticolazione delle catene silicatiche.

I geopolimeri sono un sottoinsieme dei polimeri inorganici, caratterizzato da un maggior contenuto di allumina, un altissimo contenuto di sodio ed un più basso tenore di calcio.

Una peculiarità dei geopolimeri è quella di non possedere fasi cristalline idrate o carbonatate.

1.2 Cenni storici

Risale agli anni 50', ad opera di Victor Glukhovsky, la sintesi dei cosiddetti "soil cements": leganti allumino-silicatici derivanti da argille, ceneri vulcaniche, feldspati e scorie di diversi tipi che, attivati con soluzione alcalina, esibiscono proprietà del tutto superiori ai materiali cementizi allora in uso [4]. La ricerca partì dall'analisi delle differenze tra cementi antichi e calcestruzzi moderni e dall'obiettivo di trasporre nei sistemi cementizi il processo geologico di trasformazione di alcune rocce vulcaniche in zeoliti, giungendo così ad un modello di reattività composto da quattro fasi (distruzione, coagulazione, condensazione e cristallizzazione): modello non lontano da quello tuttora proposto per i materiali geopolimerici.

La scoperta di questo ricercatore ucraino del Kiev Institute of Civil Engineering (KICE) diede forte ispirazione al chimico francese Joseph Davidovits², che nel 1978, all'età di 43 anni, arrivò a coniare il termine "geopolimeri" per indicare polimeri inorganici (principalmente a base di metacaolino) prodotti artificialmente a partire da alluminosilicati (contenenti gruppi SiO_4 e AlO_4), attraverso un processo definito geopolimerizzazione [5]. L'obiettivo principale della ricerca era trovare materiali non organici capaci di resistere al calore e agli attacchi di solventi organici ed acidi.

Ma fu già nei primi anni 70' che Davidovits e alcuni suoi collaboratori iniziarono a parlare di geopolimeri; risale al 1972 la fondazione di una compagnia di ricerca privata denominata Cordi SA (successivamente rinominata Cordi-Géopolymère).

Nel 1979 nasce, sempre ad opera di Davidovits, un'organizzazione scientifica no-profit chiamata "Géopolymér institute" [6], che dal 2009 organizza annualmente, in una località a nord di Parigi, il "Geopolymer Camp": si tratta di incontri, aperti a chiunque possa avere interesse all'argomento dei geopolimeri, per diffondere liberamente i progressi ottenuti e discutere in materia di eventuali nuovi campi applicativi.

Facendo un passo indietro, già negli anni 30' furono effettuati studi in questa direzione: nel 1930, H. Kunt lavorò sull'analisi del comportamento di scorie industriali in presenza di una soluzione di idrossido di potassio e nel 1937, un lavoro di ricerca di Chassevent, valutò la reattività di scorie simili con soluzioni di idrossido, potassio e sodio [7].

Agli anni 40' risalgono invece ricerche su materiali da costruzione derivanti da attivazione alcalina di solidi in polvere diversi dal classico cemento Portland (clinker-free). Questi studi, compiuti dal belga Purdon, iniziarono anch'essi con l'impiego di scorie industriali e di diverse tipologie di soluzioni alcaline [8,9].

² Nato nel 1935, Joseph Davidovits è un chimico francese noto per la determinazione del concetto e della chimica dei geopolimeri; autore di un notevole numero di articoli e organizzatore di numerose conferenze, possiede la paternità di oltre 50 brevetti in tema.

Tornando agli ultimi decenni di storia, negli anni 90' J. Wastiels scoprì che era possibile ottenere geopolimeri ad alte prestazioni attivando chimicamente ceneri di centrali a carbone [10], aprendo in questo modo la strada ad un più largo impiego di questi materiali in ambito strutturale.

Negli anni successivi, tra il 1998 e il 2002, presero il via, ad opera di Davidovits, le prime tre conferenze internazionali sul tema dei geopolimeri e nel 2005, come celebrazione dei 26 anni di attività del Geopolymer Institute, Venne organizzato il “Geopolymer Word Congress”.

Da allora si susseguirono interessanti studi, i quali sono stati raccolti e riassunti in uno scritto di J.L. Provis e J.S.J. Van Deventer dal titolo “Geopolymers: structures, processing, properties, and industrial applications.”.

Il crescente interesse della comunità scientifica verso questa nuova classe di materiali è stata confermata negli anni dal sempre maggior numero di pubblicazioni contenente la keyword “geopolymer” (Figura 1.2); crescita che si conferma esponenziale anche negli anni 2014, 2015 e 2016.

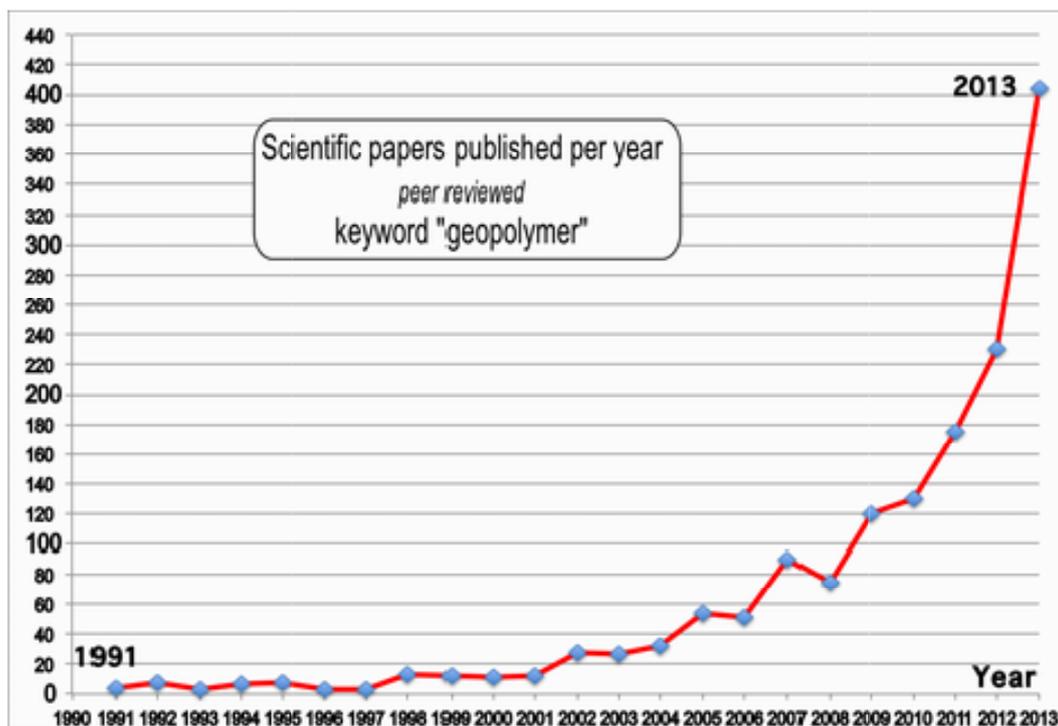


Figura 1.2: Numero di pubblicazioni per anno contenente la keyword “Geopolymer”. (Fonte: <http://www.geopolymer.org>).

Anche il numero dei paesi coinvolti in ricerche sui geopolimeri (Figura 1.3) risulta in crescita, a riprova del notevole interesse che il mondo accademico sta mostrando verso questa tipologia di materiali [6].

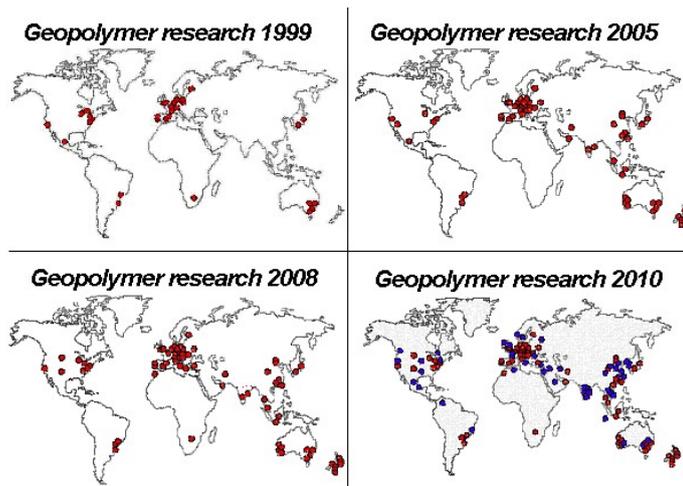


Figura 1.3: Paesi coinvolti in ricerche sui geopolimeri dal 1999 al 2010. (Fonte: www.geopolymer.org).

1.3 Componenti di partenza

Le tipologie di materie prime necessarie per la produzione di geopolimeri sono essenzialmente tre:

- Polveri reattive allumino-silicatiche;
- Soluzione attivante alcalina;
- Eventuali additivi e/o cariche.



Figura 1.4: Materie prime necessarie alla produzione dei geopolimeri e loro funzioni (Fonte: C.Leonelli, M. Romagnoli, “Geopolimeri. Polimeri inorganici chimicamente attivati”. ICerS, 2011).

1.3.1 Polveri allumino-silicatiche

La scelta delle polveri di partenza è di vitale importanza – rivestendo queste un ruolo essenziale nel processo di formazione del geopolimero- e dipende molto dall’applicazione a cui sarà destinato il materiale. Questa fondamentale selezione viene effettuata valutando numerosi parametri come ad esempio morfologia, caratteristiche chimico-composizionali, tenore in silicio e reattività.

Ai fini della geopolimerizzazione devono essere usate materie prime reattive ricche in silicio (come ad esempio ceneri volanti, scorie d'altoforno o pula di riso) e in alluminio (argille caolinitiche o bentonitiche).

Un metodo per incrementare la reattività dei componenti pulverulenti di partenza consiste nel sottoporre le polveri ad un processo di calcinazione: l'attivazione termica può infatti aumentare la porzione amorfa, notoriamente molto più reattiva rispetto a quella cristallina [11].

Un altro parametro che può variare, a seconda del materiale impiegato, è la richiesta d'acqua al fine di avere una lavorabilità accettabile. Questa variazione dipende anche dalla superficie specifica e influenza soprattutto le condizioni di stagionatura (tempo e temperatura): in questa fase è infatti essenziale che tutta l'acqua non facente parte della struttura geopolimerica sia correttamente evacuata.

Un'altra caratteristica delle polveri è il rapporto Si/Al: parametro fondamentale nel mix-design di un geopolimero. Inoltre è possibile che un determinato tipo di polveri possa contenere differenti cationi o anioni che possono poi essere presenti anche nella struttura del geopolimero.

Di seguito sono riportate le tipologie di polveri finora più utilizzate:

➤ Caolino calcinato (metacaolino)

Il metacaolino è la materia prima per eccellenza nella produzione dei geopolimeri: la sua peculiare coordinazione cationica lo rende facilmente aggredibile dalle soluzioni alcaline e di conseguenza risulta essere altamente reattivo.

La reattività di queste polveri dipende in larga misura dalle caratteristiche morfologiche, composizionali e mineralogiche del materiale impiegato, dal suo grado di deidrossilazione³, agglomerazione e superficie specifica; quest'ultime sono funzione del processo di produzione del metacaolino (temperatura di calcinazione e tipologia di forno) [12] a partire da polveri caolinitiche.

³ La deidrossilazione del caolino ha inizio generalmente a una temperatura appena superiore ai 500°C dando origine al metacaolino, il quale è stabile tra i 600 e 900°C. Questo processo, attivato termicamente, può essere di due tipi (intra- o inter- deidrossilazione) che portano rispettivamente alla formazione di metacaolino con alluminio in pentacoordinazione o in coordinazione tetravalente.

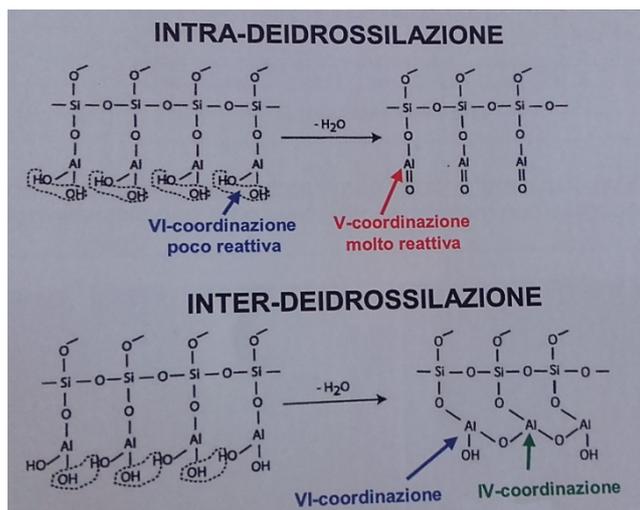


Figura 1.5: Possibili meccanismi di deidrossilazione durante il processo di calcinazione del caolino. (Fonte: C.Leonelli, M. Romagnoli, “Geopolimeri. Polimeri inorganici chimicamente attivati”. ICerS, 2011).

Questa tipologia di polveri minerali viene generalmente utilizzata per applicazioni high-tech o per impieghi ad alte temperature (adesivi, rivestimenti, stampi, isolanti, etc...).

➤ Ceneri volanti

Residuo solido della combustione di carbone in centrali termoelettriche (separato dai fumi attraverso appositi filtri elettrostatici o meccanici) e inizialmente impiegate come additivo nei cementi Portland, le ceneri volanti risultano molto ricche in alluminio e silicio. A causa dell’elevata temperatura di combustione del carbone, che può normalmente arrivare fino a 1400°C, le impurità minerali presenti nel carbone (quarzo, pirite, argilla, ecc...) fondono formando piccole goccioline che, trascinate dai fumi, una volta fuori dalla caldaia subiscono un brusco raffreddamento e solidificano sotto forma di celle cave sferoidali (cenosfere).

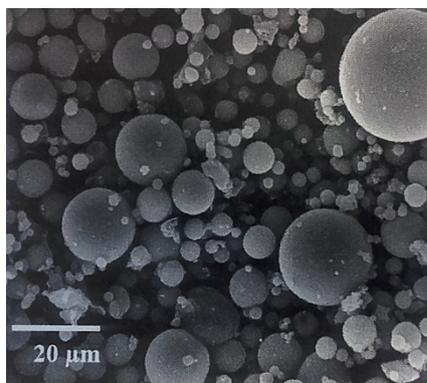


Figura 1.6: Micrografia SEM di una cenere volante. (Fonte: C.Leonelli, M. Romagnoli, “Geopolimeri. Polimeri inorganici chimicamente attivati”. ICerS, 2011).

A causa di questo drastico raffreddamento, la struttura risulta principalmente amorfa, con possibile presenza di piccole percentuali di fasi cristalline (come per esempio mullite,

ematite, magnetite, quarzo o residui carboniosi). Come ovvio, le caratteristiche composizionali delle ceneri dipendono da quelle del carbone combusto.

Fattori importantissimi con questo tipo di materia prima sono la granulometria (studi di Fernandez-Jimenez e Palomo hanno dimostrato l'influenza della granulometria sulla resistenza meccanica ottenibile [13]) e la carica superficiale delle particelle. Quest'ultima influenza i fenomeni iniziali di trasporto degli ossidrilici sulla superficie delle particelle, fase a cui seguono i processi di idrolisi alcalina [14].

➤ Loppa d'altoforno

La loppa d'altoforno è un sottoprodotto nei processi di produzione della ghisa, principalmente di composizione calcio-alluminosilicatica.

Tabella 1.1: Composizione media di una loppa espressa in percentuali in peso. (Fonte: C.Leonelli, M. Romagnoli, "Geopolimeri. Polimeri inorganici chimicamente attivati". ICerS, 2011.)

Composizione media espressa in ossidi (% in peso)	
Al ₂ O ₃	9-12
Al ₂ O ₃ + SiO ₂	44-47
CaO	35-45
MgO	5-15

Può acquisire caratteristiche idrauliche se raffreddata bruscamente all'uscita dall'altoforno e granulata sotto forma di particelle irregolari e porose a struttura amorfa. Successivamente, per massimizzare l'area superficiale e di conseguenza la reattività, il materiale viene finemente macinato. Questi processi si rendono necessari in quanto la loppa non macinata è pressoché inerte. La reattività della loppa dipende fortemente dalla quantità di fase vetrosa, dalla finezza del macinato e dalla distribuzione granulometrica.

Questa tipologia di polveri, la cui composizione chimica può essere leggermente modificata a seguito di trattamenti di affinazione, dà origine alla classe di geopolimeri denominata "alkali-activated slag cements" [13].

➤ Polveri minerali derivanti da scarti di lavorazione delle pietre

La lavorazione di taglio e levigatura delle pietre ornamentali produce una tipologia di scarti che si suppone essere adatta all'impiego come materia prima nella formulazione di impasti geopolimerici. Si tratta dei cosiddetti fanghi di segazione, molto ricchi in silice e estremamente dipendenti dalla composizione del tipo di pietra lavorato. Nel capitolo successivo verrà analizzato nel dettaglio questa tipologia di materiali.

➤ Pozzolane

Le polveri pozzolaniche naturali (piroclastiti sciolte), provenienti da eruzioni vulcaniche di tipo esplosivo, possiedono una struttura amorfa principalmente silicea e come ovvio hanno una composizione dipendente dalla zona di provenienza.

Esse possiedono un certo grado di reattività in soluzione alcalina che ben si adatta al loro impiego nella produzione di geopolimeri [15,16].

La reattività di queste polveri (che risulta minore rispetto alle altre polveri sopra descritte) può essere aumentata con un trattamento termico di consolidamento, il quale avviene generalmente a 400°C, al fine di arrivare a produrre manufatti con buone proprietà meccaniche [17]. È tuttavia necessario prestare attenzione a questo trattamento termico controllandolo in modo molto accurato per non aumentare la porzione cristallina di partenza.

L'utilizzo di questo materiale è destinato alla produzione di geopolimeri impiegati in campo edile.

Nella realizzazione di geopolimeri possono anche essere utilizzate materie prime di sintesi estremamente pure e amorfe come la ρ -allumina e la silice piogenica [18].

I metacaolini sono le materie prime maggiormente utilizzate; seguono le ceneri di centrali elettriche a carbone e le scorie d'altoforno [19].

1.3.2 Soluzione alcalina

Gli attivatori comunemente impiegati sono generalmente idrossidi, solfati, carbonati e silicati alcalini. Alcuni esempi possono essere NaOH, KOH, silicati di sodio e potassio, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Na_2SiO_4 e K_2SiO_4 o piccole quantità di clinker [20]. Quelli maggiormente in uso con il metacaolino, sono silicati di sodio e potassio dispersi in soluzione acquosa.

Le soluzioni acquose di silicati alcalini sono prodotte dissolvendo in acqua ad elevata temperatura i silicati, oppure mediante dissoluzione idrotermale di materiali ricchi in silice reattiva (generalmente sabbia) nell'idonea soluzione di idrossido alcalino.

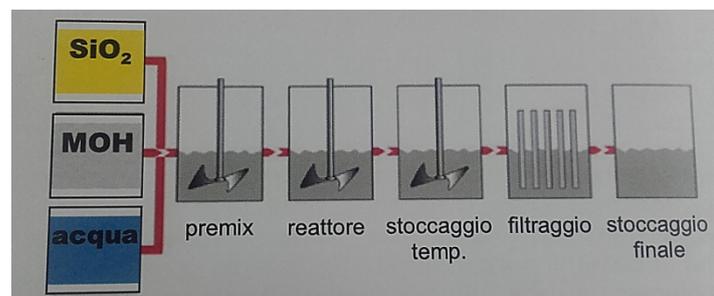
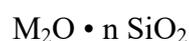


Figura 1.7: Schema del processo di produzione di soluzioni di silicati alcalini. (Fonte: C.Leonelli, M. Romagnoli, “Geopolimeri. Polimeri inorganici chimicamente attivati”. ICerS, 2011).

Le soluzioni così ottenute sono poi filtrate e corrette in composizione per arrivare alle specifiche desiderate. I silicati alcalini in soluzione acquosa generalmente non hanno una stechiometria ben definita (derivano dalla combinazione di ossidi metalli alcalini e silice) e sono normalmente indicabili con la seguente formula generale:



dove: M=Na, K, Li, Cs; n = rapporto molare (numero di moli di silice per mole di ossido di metallo alcalino) [21].

Il ruolo di questa componente, fondamentale nei processi di geopolimerizzazione, è quello di attivare il silicio e l'alluminio presenti nelle polveri di partenza, innescando in questo modo la trasformazione della struttura vetrosa in un composto solido e compatto.

L'alcalinità della soluzione (che aumenta al diminuire del rapporto molare n) risulta essere un fattore molto importante, poiché influenza il grado di polimerizzazione ottenibile nel manufatto: è quindi essenziale, in fase progettuale, concentrarsi anche sulla corretta formulazione della soluzione attivante.

Inoltre, regolando il pH della soluzione è possibile influenzare la resistenza meccanica dei manufatti geopolimerici e il tempo richiesto per il loro indurimento (che diminuisce all'aumentare del pH [22]). Di fatto, ad alti pH si osserva un miglioramento della lavorabilità dell'impasto [23].

È stato inoltre dimostrato che la dimensione del catione può influenzare anche le proprietà di refrattarietà del prodotto finale, che migliorano all'aumentare delle dimensioni del catione impiegato [24].

Esiste anche la possibilità di impiegare attivatori alcalini solidi, come ad esempio miscele di silicato di sodio con carbonato di sodio (in percentuale inferiore al 10%), al fine di evitare l'impiego di soluzioni liquide irritanti o corrosive [25].

1.3.3 Cariche e/o additivi

Le mansioni di questa classe di componenti (di sintesi o naturali, la cui natura può essere metallica, organica o inorganica) possono essere molteplici: mantenimento della stabilità dimensionale durante la presa, ottimizzazione della reologia, variazione controllata della velocità di presa, miglioramento delle proprietà meccaniche o termiche e, più generalmente, funzionalizzazione del materiale. La forma delle cariche influisce principalmente sulle proprietà meccaniche del manufatto mentre la loro natura chimica ha invece effetti sulle proprietà termiche o chimico-fisiche.

Esempi di cariche (e relativi benefici) possono essere:

- Cariche minerali per limitare il ritiro dimensionale;
- Cariche reattive o additivi di presa (come ad esempio il cemento Portland) per incrementare le proprietà meccaniche.

Risulta consigliabile che le cariche siano compatibili termicamente (al fine di evitare stress termici in temperatura) e fondamentalmente inerti durante il processo di geopolimerizzazione.

1.4 Processo produttivo

La produzione dei geopolimeri si articola principalmente in 3 fasi:

- Miscelazione delle materie prime;
- Colatura in stampi;
- Stagionatura.

Lo step iniziale (miscelazione delle materie prime) consiste in un processo di dissoluzione di polveri amorfe allumino-silicatiche in una soluzione basica, step al quale segue colatura in stampi e consolidamento del materiale.

La permanenza negli stampi è necessaria solo fino all'ottenimento di una consistenza tale da poter mantenere la forma desiderata: la stagionatura potrebbe essere quindi parzialmente effettuata fuori stampo. Per facilitare le operazioni di estrazione viene di norma applicato agli stampi un velo di distaccante come ad esempio grasso siliconico.

Questi passaggi avvengono generalmente in ambiente non riscaldato, fatta eccezione per polveri poco reattive o per la realizzazione di manufatti destinati a impieghi strutturali: in questi ultimi casi si opera fino a temperature di circa 200°C. Il riscaldamento permette una maggior completezza della reazione a discapito tuttavia dell'economicità del processo. Può essere inoltre anche prevista l'aggiunta di additivi leganti per garantire una maggiore consistenza finale.

Un grande pregio di questi materiali è l'ottenimento di una modesta resistenza meccanica già dopo poche ore di stagionatura.

Nella realizzazione di questo materiale è di fondamentale importanza un'attenta analisi delle quantità chimiche in gioco, in quanto queste avranno influenza su molti aspetti del geopolimero; possiamo infatti affermare che generalmente:

- Il rapporto molare Si/Al influenza marcatamente le proprietà fisiche [26];
- Al crescere del rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ cresce il tempo di presa [27];
- Il rapporto Na/Al regola il corretto bilanciamento delle cariche;
- Il grado di concentrazione del catione nella soluzione attivante influenza il grado di polimerizzazione del processo e di conseguenza la resistenza a compressione;
- Il grado di alcalinità della soluzione attivante permette invece di regolare le quantità prodotte.

Errori nella formulazione chimica possono portare a conseguenze molto gravi come sviluppi di tensioni, rottura dei manufatti o molto più semplicemente a proprietà meccaniche assolutamente non degne di nota.

La letteratura è ricca di indicazioni sulle quantità chimiche entro le quali mantenersi per ottenere risultati apprezzabili.

Entrando più nel dettaglio, la geopolimerizzazione può essere vista come un insieme di processi interconnessi e spesso simultanei [28]. Si possono individuare:

- Dissoluzione;
- Condensazione;
- Indurimento.

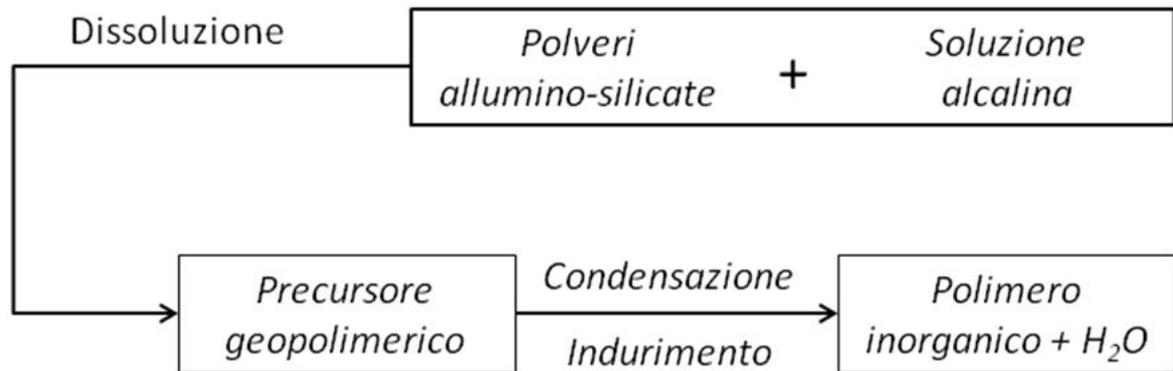


Figura 1.8: Fasi del processo produttivo dei geopolimeri.

1.4.1 Dissoluzione

La dissoluzione di polveri allumino-silicatiche avviene per solubilizzazione fortemente basica, con modesto consumo di acqua. Questo fenomeno ha luogo durante la miscelazione delle polveri di partenza con la soluzione alcalina attivante, che ha il compito di fornire ioni OH⁻.

La dissoluzione interessa per intero la fase amorfa mentre la porzione cristallina delle polveri, essendo chimicamente più resistente, viene attivata solo superficialmente con eventuali distacchi di tetraedri di silice ed allumina.

Rilevante è il valore del pH della soluzione alcalina, che deve mantenersi su valori importanti di basicità (il più possibile vicino a 14) per poi decrescere fino a circa 11 verso la fine del processo.

Questo processo precede la formazione di oligomeri, portando alla formazione di un sol.

La buona riuscita di questa fase iniziale è importante per ottenere una buona lavorabilità dell'impasto e a tal proposito è fondamentale un accurato studio sulla formulazione della soluzione attivante.

1.4.2 Condensazione

La condensazione (gelificazione) implica una trasformazione del sol in gel, attraverso reazioni in fase acquosa. Viene quindi a crearsi un reticolo tridimensionale irregolare che, funzionando da mezzo di reazione, permette di arrivare ad una complessa struttura di silicati, alluminati e allumino-silicati.

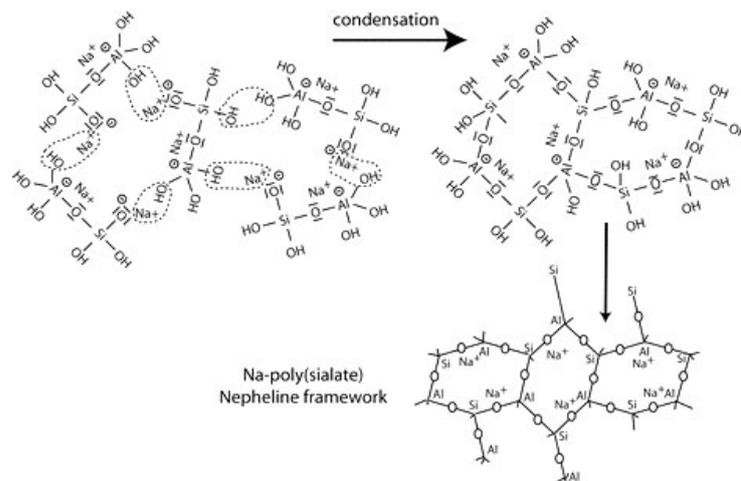


Figura 1.9: Esempio di condensazione in processi di formazione di geopolimeri. (Fonte: www.geopolymer.org).

Le tempistiche della condensazione dipendono dalle caratteristiche del sistema considerato, come la composizione della soluzione attivante e la natura delle polveri di partenza.

1.4.3 Indurimento

Il processo di indurimento (anche indicato con il termine “curing”) prevede la migrazione dell’acqua di condensazione e di quella residua della soluzione verso la superficie del manufatto. Questo trasferimento avviene per capillarità attraverso le porosità del manufatto e risulta particolarmente critico perché può indurre stati tensionali e creare zone con differente densità.

E’ necessario quindi focalizzare l’attenzione nell’ottimizzazione dei parametri di questo processo, al fine di minimizzare gli aspetti negativi, come imbarcamenti e diminuzione delle proprietà meccaniche; tutto ciò si traduce in processi effettuati a temperature superiori a quella ambientale e/o mantenimento in atmosfera umida, al fine di rendere meno drastico il curing e l’essiccamento del materiale. Studi a riguardo hanno dimostrato una crescita della resistenza a compressione al crescere della temperatura di stagionatura; oltre i 100°C si osserva invece una decrescita causata dalla totale perdita d’acqua dei campioni (Joseph).

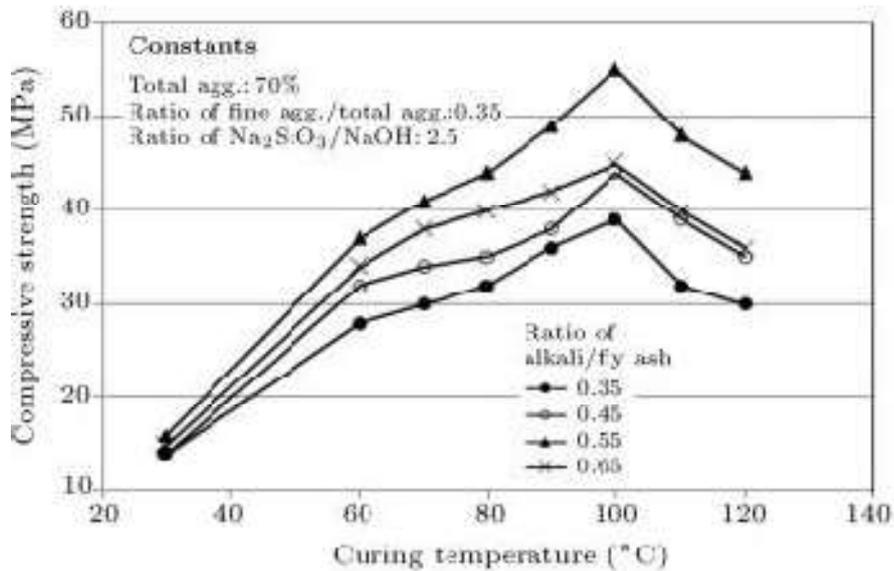


Figura 1.10: Resistenza a compressione al variare della temperatura di stagionatura (Joseph).

1.5 Microstruttura

La microstruttura dei geopolimeri è formata da catene o reti di molecole legate covalentemente tra loro per dare origine ad un complesso strutturale amorfo o semi-cristallino, il quale risulta nel suo insieme molto disordinato. Le catene sono principalmente silicatiche con un contenuto variabile di alluminio ed un importante tenore di sodio e potassio. Nello specifico, questa struttura risulta formata da tetraedri di silicio ((SiO₄)⁴⁻) e di alluminio ((AlO₄)⁵⁻), dispersi in una matrice nano-porosa, che condividono tra loro gli atomi di ossigeno dei vertici.

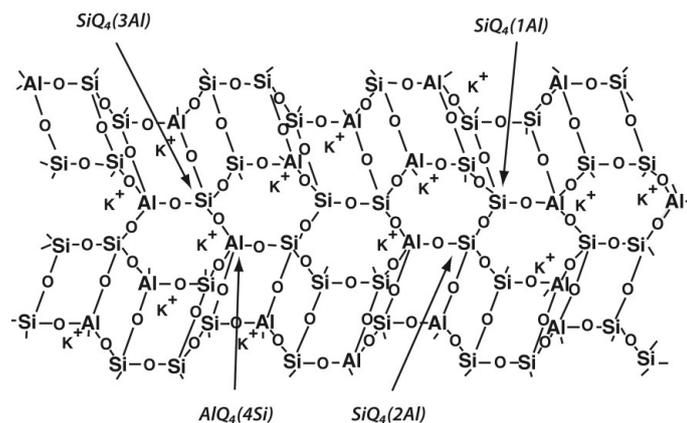


Figura 1.11: Esempio di modello strutturale di un materiale geopolimerico. (Fonte: www.geopolymer.org).

Nel 1982 Davidovits introdusse il termine “sialato” per descrivere la struttura allumino-silicatica dei geopolimeri, che risultano quindi materiali la cui unità costitutiva è appunto il sialato⁴.

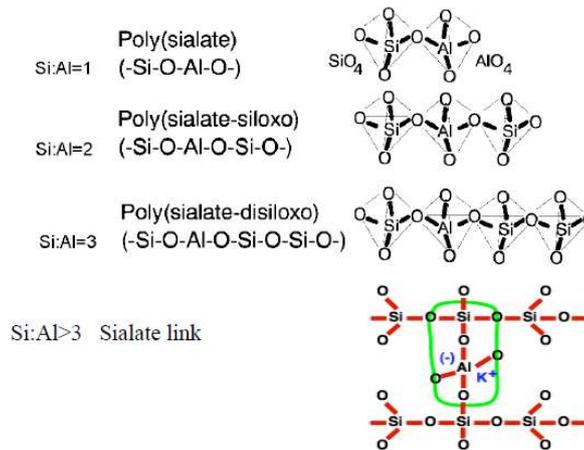


Figura 1.12: Strutture di poli-sialati. (Fonte: www.geopolymer.org).

Per processi produttivi che avvengono a basse temperature (generalmente vicine a quella ambiente), la struttura atomica del materiale indurito si presenta amorfa mentre quando durante il ciclo produttivo il materiale viene sottoposto a trattamenti termici importanti (per polveri poco reattive o per impieghi strutturali le temperature di processo possono raggiungere i 500 °C), la struttura presenta tipicamente più alte percentuali di cristallinità.

Anche eventuali additivi leganti hanno come effetto quello di aumentare il grado di cristallinità del materiale.

In media, rispetto ai cementi, le strutture tridimensionali presenti nei geopolimeri sono più reticolate e complesse: da un punto di vista atomico ci sono analogie le strutture dei vetri, fondamentalmente amorse o solo parzialmente cristalline [29,30,31].

Nel caso dei geopolimeri allumino-silicatici è possibile individuare un network tridimensionale formato da tetraedri $(\text{SiO}_4)^{4-}$ e $(\text{AlO}_4)^{5-}$ collegati tra loro con ponti ossigeno ai vertici.

⁴ I sialati (silicio osso alluminati) sono catene e anelli di polimeri con Si^{4+} e Al^{3+} legati a 4 atomi di ossigeno.

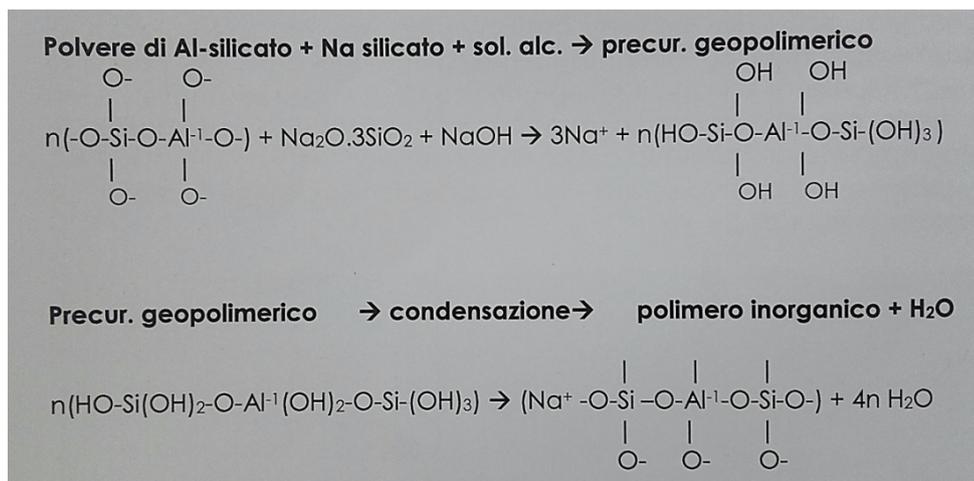


Figura 1.13: Struttura atomica dei geopolimeri allumino-silicatici nei quali i tetraedri con al centro atomi di Si ed Al sono collegati tra loro con condivisione di un atomo di ossigeno. (Fonte: C.Leonelli, M. Romagnoli, “Geopolimeri. Polimeri inorganici chimicamente attivati”. ICerS, 2011).

In questi network cluster delle dimensioni di 5-10 nm dei sopracitati tetraedri (con alternanza generalmente casuale tra atomi di Si e Al) sono dispersi in una matrice altamente porosa, la cui porosità interconnessa risulta in marcata dipendenza con il rapporto molare Si/Al [32,33].

Tabella 1.2: Correlazione tra dimensioni dei pori e rapporto Si/Al. (Fonte: C.Leonelli, M. Romagnoli, “Geopolimeri. Polimeri inorganici chimicamente attivati”. ICerS, 2011).

Rapporto molare Si/Al	Diametro dei pori
~ 1	1÷10 µm
~ 1,65	10 µm >
~ 2,5	~ 5 nm

Per ogni tetraedro con al centro un atomo di alluminio sarà presente una carica elettrica negativa in eccesso rispetto al corrispondente tetraedro di silice. Questa carica in eccesso può essere neutralizzata da uno ione positivo (generalmente Na⁺ o K⁺), presente nella soluzione alcalina.

Uno scompensamento di carica che porti ad un eccesso di ioni positivi potrebbe, vista la facilità con cui tali ioni possono carbonatarsi in Na₂CO₃ e K₂CO₃, dare origine a microfrazture e stati tensionali nel manufatto, che potrebbero con facilità anche portare il pezzo a rottura [34]. Inoltre, in ambiente umido, potrebbero innescarsi processi di scambio ionico con lo ione H⁺, rendendo possibile una rischiosa comparsa di sforzi di trazione agli apici delle cricche, esattamente come avviene nei vetri [35].

1.6 Proprietà

Non è compito facile definire con esattezza le proprietà di questa classe di materiali, dipendendo esse da tutta una serie di parametri riguardanti materiali di partenza (polveri minerali, soluzione alcalina, tipologie di cariche, etc...) e variabili nei processi produttivi impiegati (concentrazione soluzione alcalina, temperatura di curing, condizioni e durata della stagionatura, etc...) [36]. È quindi evidente come una preliminare conoscenza della destinazione d'uso del manufatto, e di conseguenza delle caratteristiche richieste, sia fondamentale per lo sviluppo della formulazione più adatta.

Al giorno d'oggi non è ancora presente un quadro completo e dettagliato di tutte le potenziali proprietà e applicazioni dei geopolimeri, a causa della vastità dell'argomento e dell'alto grado di specializzazione che generalmente caratterizza le ricerche su questi materiali.

Appare tuttavia possibile indicare, in modo svincolato le une dalle altre, alcune proprietà di rilievo che rendono questi materiali molto interessanti in svariati campi applicativi:

- Indurimento rapido e notevole resistenza a compressione a seguito di un breve periodo di maturazione;
- Elevata resistenza all'abrasione, soprattutto se caricati con fibre in PTFE [37];
- Resistenza alle alte temperature e al fuoco diretto, senza emissione di gas tossici [38];
- Bassa conducibilità termica [39];
- Minimo ritiro dimensionale e ottima definizione superficiale nel replicare elementi stampati [38];
- Eccellente resistenza chimica, in particolare ad acidi e soluzioni saline [40];
- Assenza di reazioni parassite con aggregati alcalini [41];
- Buona adesione a cementi, vetro, acciaio e ceramiche [42];
- Possibilità di applicazione come rivestimento protettivo di strutture in acciaio, grazie alla bassa permeabilità ai cloruri e a alti valori di pH residuale [43,44].

È da evidenziare, come già affermato in precedenza, che queste caratteristiche non sono presenti assieme in tutti i prodotti geopolimerici ma possono manifestarsi da sole o in gruppo, previa un adeguato design della miscela.

Alcuni dei parametri che possono invece influenzare in modo sensibile tutte queste proprietà sono:

- Microstruttura;
- Porosità;
- Composizione chimica, cristallinità, reattività e granulometria delle polveri minerali di partenza;
- Rapporto molare Si/Al;
- Scelta del processo produttivo (chimica del processo);
- Grado di polimerizzazione (completezza della reazione);

- Distribuzione e durezza della fase non disciolta;
- Tipologia, formulazione e pH della soluzione alcalina attivante;
- Adesione interfacciale tra gel e fase non disciolta.

In Figura 1.14 è rappresentato, per diverse combinazioni geopolimeriche, l'andamento della resistenza a compressione dopo 7 giorni in funzione del rapporto molare Si/Al [45].

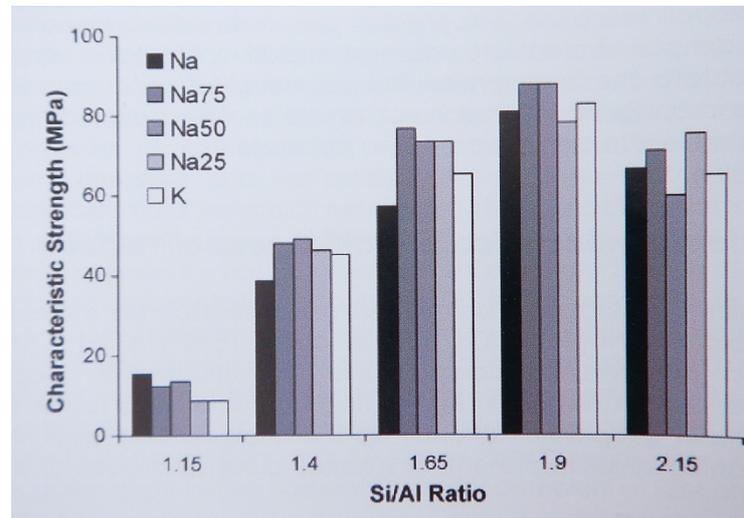


Figura 1.14: dipendenza della resistenza a compressione a 7 giorni dai rapporti Si/Al. [45]

Di seguito verranno analizzate macroclassi di proprietà relativamente a formulazioni già profondamente investigate e, in alcuni casi, già prodotte industrialmente.

1.6.1 Proprietà meccaniche

Approfondendo le proprietà meccaniche dei geopolimeri si può affermare che la tridimensionalità della loro struttura, associata all'eventuale presenza di particelle residue non disciolte, permetta il raggiungimento di buoni livelli di resistenza a compressione, che può raggiungere valori generalmente compresi tra 20 MPa (anche solo dopo 4 ore dalle operazioni di formatura) e oltre 100 MPa a completa stagionatura [46].

Anche la completezza della reazione contribuisce in modo molto marcato all'acquisizione di adeguate resistenze meccaniche: un'incompletezza della reazione può infatti creare disomogeneità nella densità di legami chimici, con formazione di una microstruttura non perfettamente omogenea e di conseguenza meno resistente a frattura. La presenza di specie chimiche attive, derivanti da processi di geopolimerizzazione incompleti, all'apice di una cricca comporta un'ulteriore diminuzione della resistenza meccanica.

È inoltre importante ricordare come le variazioni strutturali che avvengono durante la geopolimerizzazione siano in stretta dipendenza con la chimica del processo, in quanto a differenti cationi impiegati possono corrispondere differenti strutture finali; di conseguenza le proprietà meccaniche, essendo esse influenzate dalla microstruttura, possono fornire quindi, con le relative accortezze, un indice qualitativo dell'impasto geopolimerico.

Un'altra variabile molto importante è la porosità che, intesa principalmente come distribuzione dimensionale dei pori piuttosto che come volume cumulativo, influisce in maniera molto marcata sulla sensibilità di propagazione delle cricche, fungendo da fattore di concentrazione degli sforzi. È stata dimostrata una correlazione tra il rapporto Si/Al e il grado di porosità del manufatto finale [47].

La resistenza meccanica può anche essere correlata alle quantità di materie prime presenti nell'impasto di partenza: numerosi studi hanno indagato ad esempio l'influenza del metacaolino sulle proprietà finali del materiale, soprattutto per comprendere la correlazione tra quantità disciolta e sviluppo di resistenza. È stato dimostrato come un aumento della quantità di metacaolino disciolto provochi un aumento di volume del gel polimerico, che risulta inoltre più ricco in alluminio e silicio. La conseguenza è una maggior omogeneità strutturale, associabile ad un più elevato grado di polimerizzazione e ad un aumento considerevole della resistenza meccanica a compressione [48].

1.6.2 Proprietà termiche

Come già brevemente accennato, alcune formulazioni geopolimeriche possono rivelarsi particolarmente adatte per un utilizzo ad alte temperature.

Numerosissime simulazioni d'incendio hanno dimostrato che questi materiali, anche se rinforzati con fibre di carbonio, non bruciano neanche se esposti a fiamma diretta, manifestando al massimo fenomeni di sinterizzazione, fusione o espansione. Una diretta conseguenza è l'assenza di fumi tossici. Inoltre, fino a temperature nell'ordine di 1000°C-1200°C sono in grado di mantenere fino al 60% della resistenza a flessione originaria, dimostrando un'eccezionale tolleranza al calore.

Questa peculiarità è accompagnata anche da bassa conducibilità termica (con valori che si attestano rispettivamente intorno a 0,23 e 1,10 per materiali a minore o maggiore densità) e a coefficienti di espansione termica facilmente regolabile, in quanto molto dipendente dalla composizione dell'impasto. Quest'ultima caratteristica risulta di estrema importanza nella produzione di pezzi operanti ad elevate temperatura, in quanto si presta a un design più specifico, funzionale e su misura dei prodotti.

1.6.3 Proprietà rispetto ai classici materiali da costruzione

I geopolimeri, nell'ambito dei materiali da costruzione, sono in grado di offrire buone alternative rispetto ai materiali attualmente in uso, come ad esempio cemento Portland, PVC, resine epossidiche, poliesteri, poliuretani, etc...

In fig. sono elencati i vantaggi dei geopolimeri rispetto ai comuni materiali da costruzione.



Figura 1.15: Vantaggi dei geopolimeri rispetto ai comuni materiali da costruzione attualmente impegnati. (Fonte: C.Leonelli, M. Romagnoli, “Geopolimeri. Polimeri inorganici chimicamente attivati”. ICerS, 2011).

1.6.4 Geopolimeri e mappe di Ashby

Strumenti molto utili per la comprensione delle proprietà di questa classe di materiali risultano essere i diagrammi di Ashby, che permettono di valutare in modo sinergico due proprietà scelte dal progettista disponendo di un confronto immediato con svariati altri macrogruppi di materiali.

In questo modo è possibile disporre di un quadro molto più completo e più d’aiuto nella progettazione.

In figura sono presenti diversi diagrammi di Ashby in cui la densità viene legata alla resistenza a compressione (fig.), al modulo di Young (modulo elastico) (Fig.), alla conducibilità termica (Fig.) e al modulo di rottura a flessione (Fig.). In questo modo è possibile avere un’idea visiva del comportamento specifico delle principali classi di materiali, tra cui i geopolimeri (contradistinti dal colore arancione).

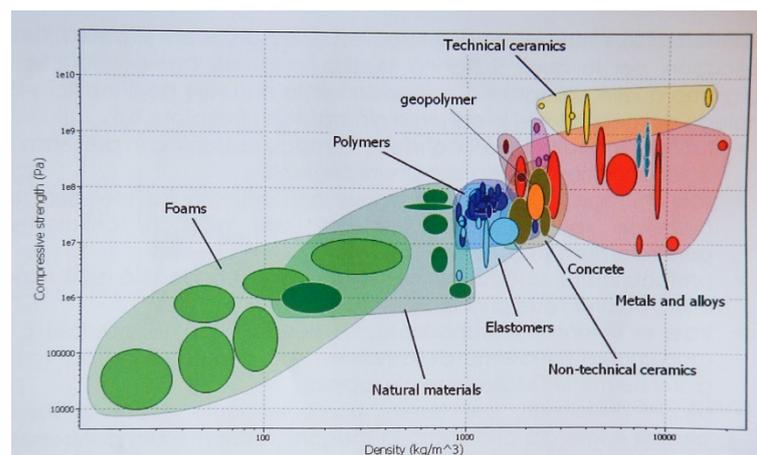


Figura 1.16: Diagramma di Ashby rappresentante le diverse classi di materiali (geopolimeri rappresentati in arancione) in funzione di resistenza a compressione e densità. (Fonte: C.Leonelli, M. Romagnoli, “Geopolimeri. Polimeri inorganici chimicamente attivati”. ICerS, 2011).

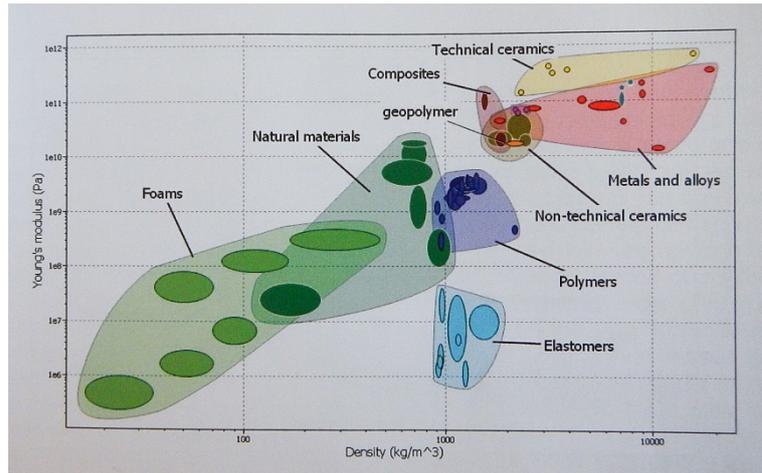


Figura 1.17: Diagramma di Ashby rappresentante le diverse classi di materiali (geopolimeri rappresentati in arancione) in funzione di modulo elastico e densità. (Fonte: C.Leonelli, M. Romagnoli, “Geopolimeri. Polimeri inorganici chimicamente attivati”. ICerS, 2011).

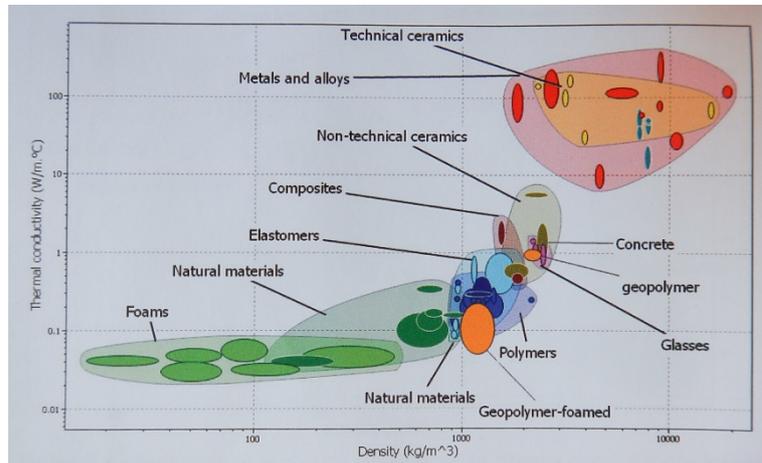


Figura 1.18: Diagramma di Ashby rappresentante le diverse classi di materiali (geopolimeri rappresentati in arancione) in funzione di conducibilità termica e densità. (Fonte: C.Leonelli, M. Romagnoli, “Geopolimeri. Polimeri inorganici chimicamente attivati”. ICerS, 2011).

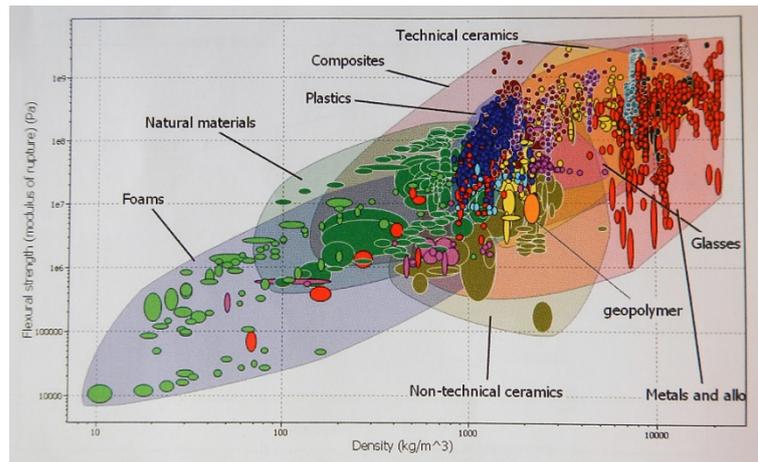


Figura 1.19: Diagramma di Ashby rappresentante le diverse classi di materiali (geopolimeri rappresentati in arancione) in funzione del modulo di rottura a flessione e densità. (Fonte: C.Leonelli, M. Romagnoli, “Geopolimeri. Polimeri inorganici chimicamente attivati”. ICerS, 2011).

1.7 Applicazioni

Risulta riduttivo e per nulla facile inquadrare questo innovativo materiale in ben definiti e ristretti campi applicativi. Questo paragrafo vuole quindi solamente fornire un quadro del tutto indicativo su alcuni degli utilizzi più investigati, innovativi e comprovati dei materiali geopolimerici.

I primi utilizzi dei geopolimeri in applicazioni industriali risalgono agli anni 70' e nacquero per sfruttare la notevole resistenza termica di questi (all'epoca) "nuovi" materiali.

Di seguito verranno elencati alcuni esempi di impiego [49].

1.7.1 Edilizia

E' in questo settore che i geopolimeri vengono utilizzati maggiormente perché hanno buone proprietà meccaniche, sono economici, duraturi, più leggeri (minore densità) e possiedono una maggior resistenza agli attacchi chimici rispetto a molti altri materiali tradizionali. Un altro vantaggio dato dall'utilizzo dei geopolimeri è la rapidità con cui il materiale colato è in grado di acquisire resistenza meccanica, che già dopo poche ore raggiunge livelli discreti.

Tuttavia, l'impiego dei materiali geopolimerici in ambito strutturale iniziò solo negli anni 90', grazie agli studi di Wasten che permisero di ottenere materiali ad alte prestazioni partendo da un'attivazione chimica di ceneri volanti, derivanti da processi di combustione di carbone in centrali termoelettriche [50].

È importante però sottolineare che oggi in Italia e nel contesto europeo le applicazioni studiate non si sono ancora affermate a livello di utilizzo comune, a differenza di quanto accade in Australia (paese, primo fra tutti, all'avanguardia in questo ambito) e Stati Uniti, che presentano molte applicazioni concrete dei geopolimeri. In questi paesi gli impieghi più comuni sono stati e sono tuttora la realizzazione e riparazione di fondi autostradali e di piste di atterraggio: in entrambi i casi la velocità con cui il materiale indurisce e acquisisce proprietà meccaniche permette di ridurre al minimo la

durata dei lavori, rendendo molto celere la realizzazione di nuove opere o, nel caso di lavori di manutenzione, creando disagi molto meno marcati al traffico veicolare e aereo.

Uno dei prodotti maggiormente di successo per questo tipo di applicazioni è stato il cemento geopolimerico Pyrament®, sviluppato a cavallo tra il 1980 e il 1990 da una delle principali compagnie americane produttrici di cemento, la Lone Star Industries. Tra i suoi primi impieghi c'è quello nella realizzazione di un aeroporto militare temporaneo durante la Guerra del Golfo ad opera della US Air Force Engineering.



Figura 1.20: Lavori di riparazione di una strada con cemento Pyrament®. (Fonte: www.geopolymer.org).

Scendendo nel dettaglio, il Pyrament® è costituito in parte da normale cemento Portland ed in parte da cemento geopolimerico e, nel caso dell'impiego in piste di atterraggio, sono sufficienti dalle 4 alle 6 ore di indurimento perché sopporti le sollecitazioni di un Boeing in fase di atterraggio. Il suo impiego continuò con successo fino al 1996, anno in cui problematiche finanziarie della società produttrice (non legate in alcun modo a ragioni tecniche) portarono alla cessazione della produzione.

Più recentemente il gruppo australiano Zeobond Group lanciò sul mercato l'E-Crete™, un cemento geopolimerico a base di cenere volante e non contenente Portland per usi più generici, come pavimentazioni di marciapiedi o sentieri, elementi prefabbricati, barriere acustiche, etc...

Analogie in termini di comportamento meccanico sono state evidenziate tra calcestruzzi geopolimerici e calcestruzzi tradizionali a base di cemento Portland [51].

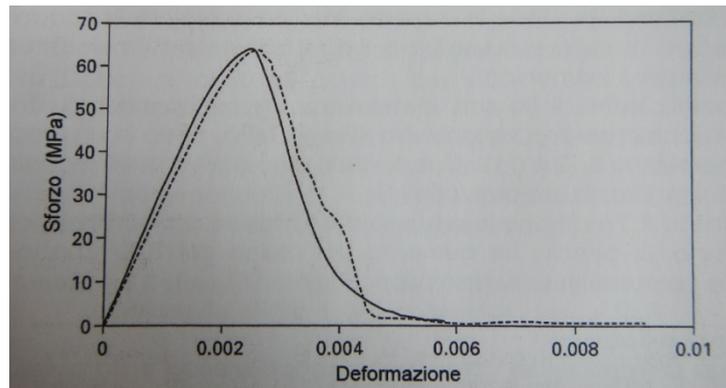


Figura 1.21: Comportamento a compressione per un calcestruzzo geopolimerico (curva tratteggiata) e per un calcestruzzo tradizionale (curva continua). (Fonte: C.Leonelli, M. Romagnoli, “Geopolimeri. Polimeri inorganici chimicamente attivati”. ICerS, 2011.).

I calcestruzzi geopolimerici sono generalmente preparati con una piccola aggiunta nell’impasto di un superfluidificante, al fine di migliorare la lavorabilità dell’impasto permettendo di mantenere contenuti i quantitativi di acqua: l’acqua in eccesso andrebbe infatti ad inficiare sulle caratteristiche meccaniche finali del manufatto.

I cementi geopolimerici possiedono inoltre:

- Buona aderenza alle barre d’acciaio [52];
- Ottima resistenza alle alte temperature [53], in processi degradativi con reazioni alcali-silice⁵, e se esposti ad attacchi acidi, a solfati e ad’acqua marina [54];
- Maggior livello protettivo dalla corrosione nei confronti dell’armatura in acciaio [55].

Questi punti di forza rendono molto adatti i materiali geopolimerici per applicazioni edili e strutturali.

A livello di ulteriori esempi applicativi, è possibile citare i rinforzi strutturali in matrice geopolimerica, ovvero compositi fibro-rinforzati (Externally Bonded – Fiber Reinforced Polymer, EB-FRP) applicati esternamente per opere di ripristino di strutture già esistenti. Al giorno d’oggi l’impiego degli EB-FRP rappresenta una tecnica molto consolidata, i cui materiali d’impiego sono regolati da normative, codici e linee guida internazionali. Tuttavia non mancano in questi materiali compositi alcuni punti di debolezza, come ad esempio il degrado delle proprietà meccaniche con l’aumento di temperatura (influenzato dalla temperatura di transizione vetrosa della resina). Questi svantaggi sono tuttavia un potente incentivo alla ricerca per il perfezionamento tecnico dei materiali in questo ambito.

Inoltre, in campo edile c’è uno spiccato interesse più in generale sui materiali ibridi organici-inorganici⁶ a base di geopolimeri, che offrirebbero un interessante connubio tra

⁵ La reazione alcali-silice è un processo di degrado che coinvolge gli ossidi alcalini derivanti dagli alcali presenti nel legante idraulico, e alcune forme reattive di silice presenti negli aggregati. Nel caso dei geopolimeri queste reazioni avvengono esclusivamente nelle fasi di dissoluzione e condensazione e hanno un ruolo positivo in quanto contribuiscono a rendere più saldo il legame tra aggregati e pasta geopolimerica.

⁶ I materiali ibridi organici-inorganici rappresentano una classe di materiali innovativi in cui coesistono fasi inorganiche ed organiche, interpenstrate su scala molecolare [56].

proprietà chimico-fisiche innovative e la nota eco sostenibilità dei materiali a base geopolimerica.

I geopolimeri sono stati anche utilizzati per realizzazioni di impianti fognari, grazie alla maggior resistenza agli attacchi chimici e alla maggiore stabilità in presenza di acido solfidrico.

Per quanto riguarda componenti architettonici prefabbricati è possibile trovare sul mercato numerose proposte come gli Eco-Panel Insulpor, formati da un impasto geopolimerico al cui interno sono disperse sfere di poraver, oppure i prodotti della Banah Cem (UK) [57] che consistono in diverse combinazioni a sandwich tra geopolimeri e svariati materiali isolanti.

Rimanendo in ambito architettonico, spicca tra tutte l'applicazione dei geopolimeri nella costruzione del Global Change Institute (GCI)⁷, primo edificio al mondo che abbia utilizzato con successo il calcestruzzo geopolimerico per scopi strutturali, in cui 33 grandi travi prefabbricate in questo materiale permettono lo sviluppo di quattro piani fuori terra, tre dei quali sospesi.



Figura 1.22: Global Change Institute, Brisbane, Australia. (Fonte: www.hassellstudio.com).

Queste enormi travi sono state realizzate a partire da cemento geopolimerico EFC (Earth Friendly Concrete) prodotto dalla Wagners e a base di ceneri volanti e scorie d'altoforno con aggiunta di sabbia e aggregati.

⁷ Realizzato nel 2013, l'istituto è gestito dall'University of Queensland con sede a Brisbane, Australia ed vanta il primato di essere uno degli edifici a più alto livello di sostenibilità nel mondo.



Figura 1.23: Travi prefabbricate impiegate nella realizzazione del GCI. (Fonte:www.geopolymer.org).

La realizzazione di quest'opera segna di fatto un grande passo avanti nell'utilizzo dei geopolimeri in ambito strutturale, anticipando di fatto le previsioni dei ricercatori a riguardo.

Le ultime frontiere di studio per altre applicazioni in questo settore riguardano soprattutto la tematica del raffreddamento naturale degli edifici, per la quale sono tuttora oggetto di studio numerose formulazioni geopolimeriche.

1.7.2 Campo Biomedico

L'utilizzo dei geopolimeri in ambito biologico non ha ancora trovato applicazioni specifiche, complice anche la necessità di un lungo iter, atto a testare biostabilità e biocompatibilità del materiale. Tuttavia esistono, da sperimentazioni in vivo tuttora in corso, ottimi riscontri per numerose formulazioni.

Inoltre, la formazione durante il processo di sintesi di gruppi -OH superficiali rende questa tipologia di materiali molto interessante per impieghi in questo ambito perché risulta favorita la formazione spontanea di idrossiapatite⁸ quando il materiale è posto a contatto con fluidi biologici.

In fase di produzione, un trattamento termico a temperature comprese tra 250°C e 625°C, permette di rendere sufficientemente poroso il materiale e di immobilizzare all'interno del reticolo gli atomi di alcali ma soprattutto quelli di alluminio [58]. E' stato infatti dimostrato che un rilascio di ioni metallici nell'organismo può creare pericolose problematiche e fenomeni di tossicità anche acuti pur essendo altresì vero che piccole concentrazioni di alluminio libero possano stimolare la proliferazione degli osteoblasti⁹ e la formazione di nuovo tessuto osseo.

⁸ L'idrossiapatite, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, è un minerale della famiglia delle apatiti che costituisce il componente più importante delle ossa: il 99% del calcio presente nell'organismo umano è infatti immagazzinato nel tessuto osseo sotto forma di idrossiapatite.

Inoltre, nella forma sintetica, l'idrossiapatite è il ceramico bioattivo più usato in campo biomedico.

⁹ [...] elemento cellulare dotato della capacità di produrre tutti i costituenti della sostanza organica del tessuto osseo[...] (Fonte: enciclopedia Treccani).

1.7.3 Industria ceramica

Nell'industria ceramica i geopolimeri hanno trovato applicazioni sia in componenti ad alte prestazioni (come utensili o ceramiche per stampi), sia per prodotti di uso più comune, come piastrelle e mattonelle, prodotti con ridotti consumi di energia e, di conseguenza, con costi decisamente inferiori rispetto ai prodotti ceramici tradizionali, i quali necessitano in fase produttiva di importanti e onerosi trattamenti termici.

1.7.4 Industria automobilistica

In questo ambito i geopolimeri vengono oggi normalmente utilizzati sotto forma di matrici composite, strutturalmente o con funzioni di schermatura termica (operanti in un range di temperatura da 300°C a 1000°C), principalmente nel campo delle competizioni automobilistiche di alto livello.

I primi utilizzi in questa direzione risalgono alla stagione 1994-1995 di Formula 1, quando la scuderia Benetton-Renault progettò e mise in opera uno scudo termico in materiale composito a matrice geopolimerica rinforzato con elementi in carbonio [59].



Figura 1.24: Benetton-Renault Formula 1 Sport Car. (Fonte: www.google.it).

L'innovazione e l'esperienza maturate nel settore sportivo delle auto da corsa su componenti geopolimerici potrebbe facilmente trasferirsi, come dichiarato più volte dallo stesso Davidovits, alla produzione in serie di parti per automobili convenzionali, come ad esempio in componenti dell'impianto di scarico, resistenti alla corrosione, o in schermi per la protezione termica. In questo modo, data l'importanza e la diffusione del settore automotive nel mondo, si assisterebbe a un ulteriore incremento esponenziale nell'impiego dei geopolimeri.

1.7.5 Industria aerospaziale

La ricerca nel campo dell'industria aerospaziale si concentra principalmente nello sviluppo di tecnologie utilizzate in ambito militare (come ad esempio quelle impiegate nella realizzazione di cargo, elicotteri o caccia bombardieri), con investimenti molto importanti in termini monetari e con livelli di divulgazione delle innovazioni spesso molto bassi. Tuttavia sono noti centinaia di impieghi dei geopolimeri in questo campo, per componentistiche e utensili.

Ad esempio è possibile citare l'impiego di materiali geopolimerici in stampi, attrezzature e strumenti per lo sviluppo e la realizzazione, ad opera della compagnia aeronautica francese Dassault Aviation, del caccia da combattimento denominato Dassault Rafale [59].



Figura 1.25: Aereo caccia multiruolo francese “Dassault Rafale” in volo. (Fonte: www.google.it).

Un'altra importante applicazione riguarda lo sviluppo di materiali antifiama per impieghi interni agli aeromobili, anche civili, al fine di garantire a passeggeri e personale di bordo il più alto tasso di sicurezza possibile contro lo sviluppo di incendi sia durante il volo, sia in caso di atterraggi di fortuna e impatti di lieve entità. A tal proposito risale al 1994, sotto la guida della U.S. Federal Aviation Administration (F.A.A.), la nascita di un programma di ricerca per lo sviluppo di materiali a basso costo, ecosostenibili e resistenti al fuoco per applicazioni in compositi adatti a questo impiego. Furono selezionati compositi geopolimerici rinforzati con fibre di carbonio che, differentemente dai compositi tradizionali a matrice polimerica, garantiscono incombustione e assenza di fumi, anche dopo prolungata esposizione a un intenso flusso di calore, manifestando al massimo fenomeni caratteristici di sinterizzazione, fusione o espansione [59].

In questa stessa linea, il primo tessuto laminato non infiammabile prodotto per stive e cabine degli aerei venne presentato per la prima volta ad Atlantic City (NJ, USA), nel novembre del 1998, durante la International Aircraft Fire Cabin Safety Research Conference [59].



Figura 1.26: Arredamento interno di un aereo per il trasporto passeggeri. Dalla figura è evidente la quantità di materiale che, se non perfettamente ignifugo, potrebbe dare origini a incendi e sviluppo di fumi tossici. (Fonte: www.google.it).

1.7.6 Industria navale

Anche in questo caso l'impiego di compositi a matrice organica, di conseguenza problematici dal punto di vista della resistenza al fuoco e del possibile sviluppo di fumi e sostanze tossiche, risulta inaccettabile per il mantenimento dei normali standard di sicurezza. In analogia a quanto detto per l'industria aerospaziale, sono stati adottati materiali compositi geopolimerici in alternativa ai classici materiali compositi.

In particolare, i principali prodotti impiegati sono generalmente pannelli compositi e decorazioni antifiamma da impiegare su navi militari e da crociera, realizzati -nella maggior parte dei casi- in Geopoly-therm, composito geopolimerico sotto brevetto particolarmente adatto e comprovato per utilizzi in sistemi (semplici o a sandwich) resistenti al fuoco [59].



Figura 1.27: Nave da crociera. (fonte:www.google.it).

1.7.7 Settore artistico, decorativo e del restauro

La facilità con cui è possibile plasmare i materiali geopolimerici, la loro somiglianza alle rocce naturali e la possibilità di ottenere innumerevoli tessiture e sfumature di colori con relativa semplicità li rende molto interessanti nel mondo dell'arte.



Figura 1.28: Impiego dei materiali geopolimerici nell'ambito della statuaria. (Fonte: www.Geopolymer.org).

Il pioniere nell'utilizzo dei geopolimeri in campo artistico viene universalmente riconosciuto in G. Grimal, scultore e pittore francese, che dal 1982 utilizza con notevole successo di pubblico questo tipo di materie prime per le sue sculture.



Figura 1.29: Georges Grimal (sulla destra) con Joseph Davidovits alla cerimonia di presentazione di una conferenza sui geopolimeri, Saint-Quentin, 1999. (Fonte: <https://www.davidovits.info/in-memoriam-georges-grimal-pioneer-in-geopolymer-sculpture-art>).

La sua opera più famosa, chiamata "Dramatized Sculptor" (Figura 1.30), è realizzata in geopolimeri e racchiude una particolare attenzione alla resa della luce, per ottenere particolari effetti artistici.



Figura 1.30: “Dramatized Sculptor”, G. Grimal.

(Fonte: <https://www.geopolymer.org/applications/potential-utilizations-in-art-and-decoration>)

Non mancano inoltre applicazioni e studi nel campo della conservazione di manufatti realizzati in materiali lapidei naturali ed artificiali. Tuttavia lo sviluppo in questa direzione è purtroppo mosso quasi sempre da ricerche libere non finanziate, che di conseguenza necessitano di tempi molto più lunghi (rispetto a ricerche generosamente finanziate come ad esempio quelle riguardanti applicazioni militari) per un corretto studio sul comportamento e le proprietà dei materiali in analisi.

Molto interessante risulta essere l'utilizzo come consolidanti superficiali, malte da restauro o nella realizzazione di pietre artificiali per la sostituzione di pezzi mancanti o danneggiati.

Questo crescente interesse nei confronti dei geopolimeri si è originato in parte anche grazie all'attuale tendenza, nel campo della conservazione dei materiali lapidei, di privilegiare, nelle opere di intervento, i consolidanti inorganici rispetto a quelli organici, perché considerati estremamente più affini alle pietre, alle malte e ai laterizi.

Negli ultimi anni, in Italia, sono in corso da parte del CNR¹⁰ ICVBC¹¹ (in collaborazione con il CNR IGAG¹²) ricerche atte a realizzare consolidanti geopolimerici nella cui preparazione le classiche soluzioni alcaline possano venire rimpiazzate da altre sostanze attivanti meno dannose per i supporti lapidei da trattare [60]. Una valida alternativa potrebbe essere quella di utilizzare materie prime maggiormente reattive, con un conseguente impiego di soluzioni attivanti in quantità minori, che non risulterebbero quindi dannose.

In ambito più architettonico sono stati compiuti studi d'impiego riguardanti la stabilizzazione chimica dei terreni argillosi nelle costruzioni in terra cruda, molto diffuse nelle regioni a clima caldo e secco.

¹⁰ Consiglio Nazionale delle Ricerche. (<https://www.cnr.it/it>).

¹¹ Istituto per la Conservazione e la Valorizzazione dei Beni Culturali.

¹² Istituto di Geologia Ambientale e Geoingegneria.

1.7.8 Applicazioni ad alte temperature

I geopolimeri hanno avuto origine, in tempi moderni, dalla ricerca di materiali resistenti al fuoco: intorno agli anni '70 numerosi e catastrofici incendi avvenuti in Francia, spinsero Joseph Davidovits a porsi come obiettivo della sua ricerca quello di trovare nuovi materiali non infiammabili e non combustibili. Queste caratteristiche sono tuttora richieste in un numero elevatissimo di applicazioni in moltissimi settori.

Davidovits arrivò anche a sviluppare sistemi geopolimerici barriera ultrasottili per incrementare la resistenza al fuoco [61].

Per questa tipologia d'impiego i geopolimeri vengono generalmente rinforzati con fibre e grazie alle buone proprietà termiche vengono impiegati ad esempio per realizzare stampi per fonderia, come refrattari o adesivi inorganici, in pannelli e pareti coibentanti/isolanti e, in campo aeronautico e automobilistico, sotto forma di rivestimenti per pezzi particolarmente esposti a intense sorgenti di calore.

Prendendo come esempio la realizzazione di stampi, quelli compositi a base geopolimerica risultano essere meno costosi rispetto a quelli in nichel, possedendo inoltre la maggior parte dei requisiti indispensabili per i materiali da stampo a caldo: alta stabilità termica (la temperatura di lavoro di uno stampo può facilmente arrivare intorno ai 1500°C), resistenza meccanica, basso coefficiente di espansione termica, alta temperatura di ossidazione, facilità nell'estrazione dell'oggetto stampato, lungo ciclo di vita (riduzione dei costi legati alla sostituzione degli stampi e di conseguenza riduzione dei costi produttivi), stabilità in ambiente alcalino e preriscaldamento dello stampo generalmente non necessario.

Un altro esempio applicativo riguarda, nell'industria manifatturiera del vetro, i rivestimenti dei dispositivi per la manipolazione a caldo delle bottiglie. In questi processi la temperatura si aggira intorno ai 750°C ed è necessario preservare i componenti (rulli, molle d'estrazione e vari dispositivi) da un eccessivo riscaldamento, affinché non subiscano danneggiamenti.

1.7.9 Inertizzazione di rifiuti

Uno dei possibili ruoli che un materiale geopolimerico può rivestire è quello di matrice per l'immobilizzazione, l'inertizzazione e lo stoccaggio definitivo di rifiuti estremamente pericolosi, come metalli pesanti e scorie radioattive.

Questa classe di materiali è infatti adatta a raggiungere tre obiettivi indispensabili per l'impiego in tecnologie di immobilizzazione:

- Sigillatura dei materiali da smaltire in un monolite impermeabile;
- Riduzione della mobilità degli elementi pericolosi mediante una solida struttura 3-D;
- Durabilità, per superare senza danneggiamenti ogni tipo di stress ambientale.

I geopolimeri inoltre, essendo ricavabili da materie prime anch'esse di scarto, si inseriscono perfettamente in un contesto altamente sostenibile di gestione e trattamento dei rifiuti pericolosi, costituendo in questo campo applicativo una validissima alternativa a cementi e calcestruzzi.

Un valido esempio applicativo si trova nello sviluppo della tecnologia Geopolytech®, sviluppata dalla B.P.S. Engineering e dalla Cordi-Gèopolymère, nell'ambito di un progetto di ricerca europeo denominato GEOCISTEM [59].



Figura 1.31: Logo del progetto di ricerca europeo denominato GEOCISTEM. (Fonte: www.geopolymers.org).

Scopo di questo progetto, che ha permesso di ottenere ottimi risultati con materiali altamente tossici (metalli pesanti, uranio, radio, arsenico e idrocarburi), è lo sviluppo di una metodologia di incapsulamento e contenimento a lungo termine di rifiuti pericolosi (come ad esempio fanghi tossici o radioattivi, scarti provenienti da pozze di decantazione e rifiuti semisolidi di impianti di trattamento delle acque) che prevede il colaggio in stampi cubici di acciaio del geopolimero miscelato con le sostanze da stoccare. A solidificazione avvenuta il materiale viene destinato ad appositi siti di stoccaggio.



Figura 1.32: Stoccaggio dei cubi di materiale geopolimerico contenente le scorie tossiche. (Fonte: Valentina Medri. “Geopolimeri: “ceramiche” per uno sviluppo sostenibile”. L'industria dei laterizi, gennaio-febbraio (2009)).

1.8 Impatto ambientale: confronto con i materiali cementizi.

L'industria cementizia è, nel panorama mondiale, una delle più energivore in assoluto, con stime che la vedono responsabile di circa l'8% delle emissioni di CO₂ e del 6% delle emissioni di gas serra a livello mondiale. Nel panorama europeo il settore edilizio è causa di un fortissimo impatto ambientale: consuma il 45% dell'energia prodotta e circa il 40% delle risorse naturali non rinnovabili, con un tasso di inquinamento atmosferico che si attesta al 40% e un'emissione di rifiuti che raggiunge quasi la metà del totale.

Questi alti valori di emissioni derivano in misura marcata dalla scelta dei materiali. Il processo produttivo del cemento prevede infatti altissime temperature per la calcinazione delle materie prime (che possono con facilità arrivare a 1400°C-1500°C); inoltre vi è un'ulteriore liberazione spontanea di anidride carbonica come sottoprodotto di reazione: si stima che la produzione di una tonnellata di cemento Portland liberi direttamente 0,55 tonnellate di CO₂ che vanno a sommarsi ad altre 0,40 tonnellate, legate ai processi di combustioni necessari alla calcinazione, arrivando complessivamente a un totale di quasi una tonnellata di CO₂ emessa per la produzione di una pari quantità di cemento Portland.

È d'obbligo specificare che nei cementi di miscela¹³ il livello di emissioni per la produzione può scendere di circa il 10-15% rispetto al comune Portland.

La generazione di CO₂ nella formazione dei geopolimeri è invece molto inferiore, soprattutto a causa delle minori temperature di processo, necessarie alla produzione di questi materiali. Infatti si rende necessaria, non in tutti i casi, esclusivamente la calcinazione dei soli ingredienti geologici, a temperature comprese tra 650°C e 800°C, quindi molto inferiori a quelle richieste nella produzione del comune cemento. Questi dati portano ad una forte riduzione delle emissioni di anidride carbonica, che va dal 40% fino all'80-90%, a seconda ovviamente della tipologia di formulazione dell'impasto [62].

Questi valori sono estremamente significativi se si pensa al possibile impiego dei geopolimeri in sostituzione dei cementi nello sviluppo edilizio in paesi fortemente emergenti.

In tabella è possibile osservare le differenze in termini energetici e di emissioni, associate rispettivamente alla produzione di cemento Portland e di due tipologie di cementi geopolimerici (GP).

Tabella 1.4: Comparazione dell'energia richiesta nella produzione di cemento Portland e due tipologie di cemento geopolimerico. (Fonte: J. Davidovits, "Geopolymere Cement: a review", Institut Géopolimère, gennaio 2013, p. 7).

Energia richiesta [MJ/t]	Calcinazione	Macinazione	Soluzione di silicato	Totale	Riduzione [%]
Cemento Portland	4270	430	0	4700	0
GP-Ceneri Volanti/Scorie	1200	390	375	1965	59
GP-Metacaolino	1950	390	375	2715	43

Tabella 1.5: Comparazione dell'emissioni di CO₂ nella produzione di cemento Portland e due tipologie di cemento geopolimerico. (Fonte: J. Davidovits, "Geopolymere Cement: a review", Institut Géopolimère, gennaio 2013, p. 7).

Emissioni CO ₂ [t]	Calcinazione	Macinazione	Soluzione di silicato	Totale	Riduzione [%]
Cemento Portland	1000	0.020	0	1.020	0
GP-Ceneri Volanti/Scorie	0.140	0.018	0.050	0.208	80
GP-Metacaolino	0.240	0.018	0.050	0.308	70

Prendendo in esame il consumo di energia nelle tabelle sopra riportate, si può notare che la riduzione nel consumo di energia in un caso molto favorevole (nel quale le polveri minerali di partenza non necessitano di trattamenti termici di calcinazione) può arrivare a

¹³ I cementi di miscela sono particolari cementi contenenti nell'impasto materie prime (con capacità idrauliche) diverse dal comune cemento Portland e generalmente ottenibili con un consumo di energia più ridotto.

valori vicini al 60% mentre si attesta a percentuali leggermente minori (intorno al 43%) nel caso sia necessario compiere trattamenti termici, come la calcinazione del caolino.

Per quanto riguarda le emissioni di anidride carbonica dei casi appena considerati risulta chiaro come il trattamento termico per l'ottenimento del metacaolino incida negativamente. Tuttavia il cemento geopolimerico a base di metacaolino vede una riduzione del 70% rispetto al cemento Portland, contro una riduzione che sale all'80% nel caso si impieghino ceneri volanti [62].

Ulteriori traguardi in termini di sostenibilità¹⁴ e salvaguardia ambientale sono raggiungibili, come affermato dallo stesso Davidovits in un lavoro di review del 2013 (pubblicata dal geopolymer institute [64]), lavorando sull'utilizzo di soluzioni alcaline di scarto o maggiormente user-friendly, ovvero con un minor grado di tossicità e pericolosità sia per gli addetti alla produzione che per l'ambiente. L'utilizzo di soluzioni attivanti non appositamente realizzate porterebbe infatti ad un ulteriore calo nella produzione di emissioni [65]: il ruolo della soluzione alcalina infatti, nonostante in primo luogo possa non essere considerato importante, costituisce una voce molto pesante nel determinare l'impatto ambientale complessivo dei geopolimeri [66].

Il punto chiave a vantaggio dei geopolimeri in termini di sostenibilità è il poter utilizzare come materie prime materiali di scarto derivante da altre lavorazioni (considerato, la maggior parte delle volte, di non facile ed economico smaltimento). Questo permette, oltre a un'importante riduzione dei costi (intorno al 25-30% rispetto alla produzione ceramica [67] e tra il 10 e il 30% rispetto alla produzione del cemento Portland), una forte diminuzione delle emissioni atmosferiche. Inoltre, il reimpiego di scarti in nuovi processi produttivi ha un fortissimo impatto positivo in materia di salvaguardia dell'ambiente, riducendo i volumi di materiali in discarica e limitando eventuali possibili contaminazioni dovute a materiali non correttamente bonificati o falle negli strati impermeabilizzati dei siti di stoccaggio.

Tuttavia esistono anche lavori di ricerca i cui risultati risultano in netto disaccordo con quanto appena detto. Il dato contrastante riguarda principalmente il contributo energetico del trasporto, ipotizzato a lungo raggio, delle materie di scarto da rimpiangere nel processo di geopolimerizzazione e quello relativo alla produzione degli attivatori alcalini.

A titolo di esempio, un articolo pubblicato dal *Journal of Civil Engineering Technology and Research* [68] quantifica l'energia coinvolta nella produzione di 1 m³ di calcestruzzo geopolimerico, in relazione a medesimi quantitativi di calcestruzzo, realizzati impiegando cementi Portland ordinari (OPC) oppure cementi di miscela. I risultati, riportati in Tabella 1.6, sono a sorprendente e indicano una quantità di energia impiegata nella produzione dei geopolimeri del 48% più alta rispetto a una pari produzione di calcestruzzo ordinario.

¹⁴ Il concetto di sostenibilità è stato coniato nel 1987 e riguarda “[...] uno sviluppo che garantisce la soddisfazione dei bisogni della generazione attuale, senza danneggiare la possibilità delle generazioni future di soddisfare le proprie necessità[...]”. [63]

Tabella 1.6: Livelli di energia per m³ impiegata nella produzione di calcestruzzo ordinario, geopolimerico e con cementi di miscela [68].

	Embodied Energy (MJ/kg)	Ordinary (A)	GPC (B)	OPC+FA (C1)	OPC+GGBS (C2)	OPC+FA+GG BS (C3)
OPC	4.2	1470	0	1092	672	588
Fly Ash	0.74	0	407	67	0	62
GGBS	0.33	0	0	0	63	42
CoarseAgg	0.22	251	184	251	251	251
FineAgg	0.02	16	12	16	16	16
Superplastizer	12.6	13	72	24	24	24
Water		0	0	0	0	0
NaOH (8M)	6.56	0	630	0	0	0
NaSiO₂	5.37	0	1289	0	0	0
TOTAL		1750 MJ/m³	2594 MJ/m³	1449 MJ/m³	1025 MJ/m³	982 MJ/m³

Il totale riportato in tabella, relativamente ai geopolimeri, è da sommare ad un'ulteriore quota derivante dai trattamenti termici in fase di stagionatura, che porta il totale a una quota di 2662 MJ/m³.

L'articolo prosegue con un'ulteriore analisi dei costi, relativa alla produzione dei medesimi materiali, nella quale i geopolimeri si confermano i materiali più costosi, nello specifico del 67% in più rispetto ai calcestruzzi ordinari realizzati con cemento Portland.

È tuttavia d'obbligo specificare che lo stesso articolo indica i geopolimeri come materiali che in alcuni ambiti, grazie per esempio alla nota resistenza agli attacchi chimici severi, risultano avere un impatto ambientale decisamente inferiore rispetto ai materiali da costruzione tradizionali.

L'argomento in questione rimane quindi estremamente dibattuto, soprattutto per l'altissimo grado di variabilità di processo e per le innumerevoli modalità di reperimento/produzione degli attivatori alcalini e delle materie prime.

Bibliografia e sitografia

- [1] RILEM (Réunion Internationale des Laboratoires et Experts des Matériaux, systèmes de construction et ouvrages. www.rilem.net
- [2] M. Gordon, J. Bell, W.M. Kriven. “Geopolymers: Alkali Bonded Ceramics (ABCs) for high-tech applications”. *Ceram. Trans.* (2006). Vol. 175: pp.215-24.
- [3] J.S.J. van Deventer, J.L. Provis, P. Duxson, D.G. Brice. “Chemical research and climate change as drivers in the commercial adoption of alkali activated materials”. *Waste Biomass Valor.* (2010). Vol. 1: pp. 145-55.
- [4] V.D. Glukhovsky, G.S. Rostovskaja, G.V. Rumyna, “High Strength Slag-Alkaline cements”. *Communications 7th International Congress on the Chemistry of Cement* (1980). Vol 3: p. 164.
- [5] J. Davidovits. “Geopolimer: inorganic polymeric new materials”. *J. Thermal Analysis* (1991). Vol. 37: pp. 1633-56.
- [6] www.geopolymer.org
- [7] C. Shi, P.V. Krivenko, Della Roy, “Alkali-activated Cements and Concretes”, Taylor & Francis e-Library, 2006.
- [8] P.G. Malone, C.J. Randall, T. Kirkpatrick. “Potential applications of alkali-activated aluminosilicate binders in military operations”. GL-85-15, Geotechnical Laboratory Department of the Army, Washington D.C. USA, (1985).
- [9] P.V. Krivenko . “Alkali cements” *Proceedings of the First International Conference on Alkaline Cements and Concretes, Kiev, Ukraine, Curatore: P.V. Krivenko.* (1994) pp. 11-129.
- [10] J. Wastiels, X. Wu, S. Faignet, G. Patfoort, Mineral polymer based on fly ash, *Proceed. 9th Intl. Conf. Solid Waste Management, Philadelphia, PA, USA, 1993, 8pp.*
- [11] H. Xu, J.S.J. Van Deventer. “Geopolimerisation of multiple minerals”, *Miner Eng*(2002). Vol.15: pp. 1131-39.
- [12] V. Medri, S. Fabbri, J. Dedeczek, Z. Sobalik, Z. Tvaruzkova, A. Vaccari. “Role of the morphology and the dehydroxylation of metakaolins on geopolymerization”. *Appl. Clay Sci.* (2010). Vol. 50: pp. 538-45.
- [13] V.D. Glukhovsky, G.S. Rostovskaja, G.V. Rumyna. “High strength slag alkaline cements”. *Proceedings of the Seventh International Congress on the Chemistry of Cement* (1980). Vol. 3: pp. 164-8.
- [14] J.G.S. van Jaarsveld, J.S.J. van Deventer, G.C. Lukey. “The characterization of source materials in fly ash-based geopolymers”. *Materials Letters* (2003). Vol. 57: pp. 1272-80.
- [15] D. Bondar, C.J. Lynsdale, N.B. Milestone, N. Hassani, A.A. Ramezaniapour. “Engineering properties of alkali activated natural pozzolan Concrete”. *Proceedings of the Second International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies.* Curatori: J. Zachar, P. Claisse, (2010), Ancona, Italy.
- [16] A. Allahverdi, K. Mehrpour, E. Najafi Kani. “Taftan pozzolan-based geopolymer cement”. *IUST International Journal of Engineering Science* (2008). Vol. 19[3]: pp.1-5.

- [17] E. Kamseu, C. Leonelli, D. Perera, U.C. Melo, P.N. Lemougna. "Investigation of volcanic ash based geopolymers as potential building materials". *Interceram* (2009). Vol.58[2-3]: pp. 136-40.
- [18] R.A. Fletcher, K.J.D. MacKenzie, C.L. Nicholson, S. Shimada. "The composition range of aluminosilicate geopolymers". *J. Eur. Ceram. Soc.* (2005). Vol. 25: pp. 1471-77.
- [19] D. Khale, R. Chaudhary. "Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review". *J. Mater. Sci.* (2007). Vol. 42[9]: pp. 729-46.
- [20] D. Khale, R. Chaudhary. "Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review". *J. Mater. Sci.* (2007). Vol. 42[9]: pp. 729-46.
- [21] www.cees-silicates.eu
- [22] A. Roy, P.J. Schilling, H.C. Eaton. "Alkali activated class C fly ash cement". US Patent No. 5435843 (1996).
- [23] J.W. Phair, J.S.J. van Deventer. "Effect of Silicate Activator pH on the Leaching and Material Characteristics of Waste-Based Inorganic Polymers". *Miner Eng* (2001). Vol. 14: pp. 289-304.
- [24] D.C. Comrie, W.M. Kriven. "Composite cold ceramic geopolymer in a refractory application". *Ceramic Transactions* (2003). Vol. 153: pp. 211-25.
- [25] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, D. Revuelta. "Alkali activation of industrial by-products to develop new earth-friendly cements". *Proceeding of the 11th International Conference on Non-Conventional Materials And Technologies (NOMAT 2009)* 6-9 September 2009, Bath, UK.
- [26] P. Duxson, S.W. Mallicoat, G.C. Lukey, W.M. Kriven, J.S.J. van Deventer. "The effect of alkali and Si/Al ratio on development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* (2007). Vol. 292[1]: pp. 8-20.
- [27] P. De Silva, K. Sagoe-Crenstil, V. Sirivivatnanon. "Kinetics of geopolymerization: Role of Al₂O₃ and SiO₂". *Cement and concrete Research*, (2007), Vol.37 [4]: pp. 512-518.
- [28] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J.L. Provis, G.C. Lukey, A. Palomo, J.S.J. van Deventer, "Geopolymer technology: the current state of the art". *J. Mater. Sci.* 42, (2007), *Advances in geopolymer science & technology*, p. 2925.
- [29] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J.L. Provis, G.C. Lukey, A. Palomo, J.S.J. van Deventer. "Geopolymer technology: the current state of the art". *J. Mater.Sci.* (2007). Vol. 42[9]: pp. 2917-33.
- [30] P. Duxson, S.W. Mallicoat, G.C. Lukey, W.M. Kriven, J.S.J. van Deventer. "The effect of alkali and Si/Al ratio on development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* (2007). Vol. 292[1]: pp. 8-20.
- [31] J.W. Phair, J.D. Smith, J.S.J. van Deventer. "Characteristics of aluminosilicate hydrogels related to commercial geopolymers". *Mater. Lett.* (2003). Vol. 57: pp. 4356-67.
- [32] W.M. Kriven, J.L. Bell, M. Gordon. "Microstructure and microchemistry of fully reacted geopolymers and geopolymer matrix composites". *Ceram. Trans.* (2003). Vol. 153: pp. 227-50.

- [33] P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, S.W. Mallicoat, W.M. Kriven, J.S.J. van Deventer. "Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* (2005). Vol. 296 [1-3]: pp. 47-58.
- [34] M.R. Rowles, B.H. O'Connor. "Chemical and structural microanalysis of aluminosilicate geopolymers synthesized by sodium silicate activation of metakaolinite". *J. Amer. Ceram. Soc.* (2009). Vol. 92[10]: pp. 2354-61.
- [35] T.A. Michalske, S.W. Freiman. "A molecular interpretation of stresses-corrosion in silica". *Nature* (1982). Vol. 295[5849]: pp. 511-12.
- [36] P. Duxson, A. Fernandez-Jimenez, J.L. Provis, G.C. Lukey, A. Palomo, J.S.J. van Deventer, "Geopolymer technology: the current state of the art", *Advances in Geopolymer Science & Technology*, J. Mater. Sci, 2007.
- [37] H. Wang, H. Li, F. Yan. "Reduction in wear of metakaolinite-based geopolymer composite through filling of PTFE". *Wear* (2005). Vol. 258 [10]: pp. 1562-66.
- [38] J. Davidovits. "Geopolymer: inorganic polymeric new materials". *J. Thermal Analysis* (1991). Vol. 37. pp. 1633-56.
- [39] P. Duxson, G.C. Lukey, J.S.J. van Deventer. "Thermal conductivity of metakaolin geopolymers used as a first approximation for determining gel interconnectivity". *Ind. Eng. Chem. Res.* (2006). Vol. 45[23]: pp. 7781-88.
- [40] A. Palomo, M.T. Blanco-Valera, M.L. Granizo, F. Puertas, T. Vazquez, M.W. Grutzeck. "Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin". *Cem. Concr. Res.* (1991). Vol. 29 [7]: pp. 997-1004.
- [41] I.García-Lodeiro, A. Palomo, A. Fernandez-Jimenez. "Alkali-aggregate reaction in activated fly ash systems". *Cem. Concr. Res.* (2007). Vol. 37[2]: pp.175-83.
- [42] J.L. Bell, M. Gordon, W.M. Kriven. "Use of geopolymeric cements as a refractory adhesive for metal and ceramic joins". *Ceram. Eng. Sci. Proc.* (2005). Vol. 26[3]: pp. 407-413.
- [43] J.M. Miranda, A. Fernandez-Jimenez, J.A. González, A. Palomo, "Corrosion resistance in activated fly ash mortars", *Cem. Concr. Res.* 35 (6) (2005) 1210-1217.
- [44] Y. Muntingh. "Durability and diffusive behavior evaluation of geopolymeric material". M.Sc. Thesis, University of Stellenbosch, South Africa, 2006.
- [45] J.B. Wachtman, "Mechanical Properties of Ceramics". John Wiley & Sons, Inc. New York, 1996.
- [46] C.Leonelli, M. Romagnoli, "Geopolimeri. Polimeri inorganici chimicamente attivati". ICerS, 2011.
- [47] P. Duxson, S.W. Mallicoat, G.C. Lukey, W.M. Kriven, J.S.J. van Deventer. "Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* (2005). Vol. 269[1-3]:pp. 47-58.
- [48] H. Xu, "Geopolymerisation of aluminosilicate minerals". PhD Thesis, 2001, Department of Chemical Engineering, University of Melbourne, Australia.
- [49] J. Davidovits. "Geopolymers – Chemistry and applications". Ed. Institute Géopolimère, St. Quentin, France, ISBN-13: 9782951482012, (2008).

- [50] J. Wastiels, X. Wu, S. Faignet, G. Patfoort, Mineral polymer based on fly ash, Proceed. 9th Intl. Conf. Solid Waste Management, Philadelphia, PA, USA, 1993, 8pp.
- [51] B.V. Rangan. “Engineering properties of geopolymer concrete” in Geopolymer. Structure, processing properties and industrial applications, curator J.L. Provis J.S.J. van Deventer, woodhead Publishing in Materials, Cambridge UK (2008). Pp.211-226.
- [52] P. Sarker. “Bond strengths of geopolymer and cements concretes”. Advantages in Science and Technology (2010). 69: pp. 143-151.
- [53] R.E. Lyon, U. Sorathia, P.N. Balaguru, A. Foden, J. Davidovits, M. Davidovics. “Fire response of geopolymer structural composites”. Proceeding of the First International Conference on Fiber Composites in Infrastructure (ICCT’96), Tucson, Arizona, pp. 972-981.
- [54] A. Fernandez-Jimenez, I. Garcia-Lodeiro, A. Palomo. “Durability of alkali-activated fly ash cementitious materials”. J. Materials Science (2007). 42: pp. 3055-3065.
- [55] J.M. Miranda, A. Fernandez-Jimenez, J.A. Gonzalez, A. Palomo. “Corrosion resistance in activated fly ash mortars”. Cement and Concrete Research (2005). 35: pp. 1210-1217.
- [56] KICKELBICK, G. (Editor). “Hybrid Materials: Synthesis, Characterization and Applications”. Wiley_VCH, 2007.
- [57] <http://www.banahuk.co.uk/>
- [58] H. Oudadesse, A. Derrien, M. Lefloch, J. Davidovits. “MAS-NMR studies of geopolymers heat-treated for applications in biomaterials field”. J. Mater. Sci. (2007). Vol. 42[7]: pp. 3092-98.
- [59] <https://www.geopolymer.org/applications>
- [60] S. Rescic, P. Plescia, F. Fratini, A.M. Mecchi, E. Tempesta, G.M. Zuppi. “Geopolimeri nella conservazione dei Beni Culturali: proposta di un metodo alternativo di produzione di materiali geopolimerici per il consolidamento dei materiali lapidei”, atti Convegno Internazionale Scienza e Beni Culturali: Governare l’innovazione, Ed. Arcadia Ricerche srl, Venezia (2011).
- [61] J. Davidovits. “Ultra-thin and ultra-light fire-barrier made of fire-proof poly sialate fibre reinforced sheets (cfrp)”, in Proceed. 4th European Commission Conference on Research for protection, conservation and enhancement of cultural heritage: opportunities for European enterprises, Ed. A. Brandt-Grau and S. Pérez-Vitoria, Strasbourg (2002). pp:207.
- [62] J.Davidovits, “Geopolymere cement: a review”, Institut Géopolimère, gennaio 2013.
- [63] M. Hegger, V. Auch-Schwelk, M. Fuchs, T. Rosenkranz, “Grande Atlante di Architettura”, Atlante dei materiali, UTET scienze tecniche, Milanofiori Assago (MI), 2006, pp.8-31.
- [64] www.geopolymer.org/applications/geopolymer-cement
- [65] C. LEONELLI, Definizione, preparazione, proprietà ed applicazioni, in Geopolimeri: Polimeri inorganici chimicamente attivati, a cura di C. Leonelli e M. Romagnoli, Bologna, I.Cer.S., 2013, p.1-18.

[66] J.S.J. Van Deventer, J.L. Provis, P. Duxson, "Technical and commercial progress in the adoption of geopolymer cement", Elsevier, Minerals Engineering 29, (2012), pp. 89-104.

[67] P.V. Krivenko, "Status and Prospects of research and application of alkali-activated materials", Advances in Science and Technology, 2010, Vol. 69, pp 1-10.

[68] L.R. Manjunatha, Dr. Sandhya R. Anvekar, S. Savitha Sagari, K. Archana, "An Economic and Embodied Energy Comparison of Geo-polymer, Blended Cement and Traditional Concretes", Journal of Civil Engineering Technology and Research Volume 1, Number 1 (2014), pp. 33-40.

2. Fanghi di segagione

2.1 Cosa sono i fanghi di segazione

La segazione è una tipologia di lavorazione della pietra che permette di ricavare, attraverso operazioni di taglio a lama, lastre a partire da blocchi molto grandi. L'impiego di questa tecnica si è consolidato sempre di più nell'ultimo trentennio e permette una più facile realizzazione di manufatti con dimensioni standardizzate, grazie all'impiego di macchinari muniti di singole o multi lame diamantate generalmente circolari e di grande diametro. L'utilizzo di lame diamantate permette di mantenere sui tagli un livello di precisione mediamente più elevato.



Figura 2.1: Macchinari ad una lama (a sinistra) o più lame circolari (a destra) per il taglio delle pietre. (Fonte:www.google.it)

Durante la fase di taglio e la successiva operazione di levigatura la pietra viene bagnata con il duplice scopo di raffreddare gli utensili e minimizzare il rilascio di pulviscolo nell'ambiente di lavoro e in atmosfera. L'impiego di acqua causa principalmente la formazione di un fango, costituito dalla frazione più fine dei residui di taglio. Questa miscela di acqua e polveri lapidee viene denominata “fango di segazione” e costituisce, assieme ai frammenti di dimensioni più grossolane, gli scarti di questa tipologia di lavorazione.

Il fango appena ottenuto necessita di una disidratazione (generalmente praticata direttamente in-situ) per rendere lo scarto più facilmente maneggiabile e palabile al fine di agevolare il successivo trasporto e smaltimento. Per arrivare a questo risultato si procede inizialmente ad una fase di addensamento per decantazione, seguita da disidratazione e compattazione [1].

In generale si stima che le operazioni di taglio e rifinitura delle pietre ornamentali producano $0,1 \text{ m}^3$ di fango ogni tonnellata di roccia lavorata [2].

La composizione chimica di questo sottoprodotto di scarto non è ovviamente univoca e risulta in linea con quella del materiale sottoposto a lavorazione; generalmente è possibile affermare che i fanghi sono principalmente a base di silicio: i silicati sono infatti il materiale maggiormente diffuso nelle rocce della litosfera [3].

Di conseguenza la composizione è fortemente influenzata dalla zona di provenienza del materiale. Composizioni costanti nel tempo si avranno in impianti specializzati in un'unica tipologia di pietra che trattano esclusivamente prodotti locali; al contrario, se l'approvvigionamento avviene da svariate cave e si lavorano differenti tipologie di pietre, le caratteristiche dei fanghi risulteranno estremamente variabili nel tempo [4].

Anche la tipologia di utensile impiegato può avere ripercussioni sulle caratteristiche fisico-chimiche del fango: l'utilizzo di telai multilama non diamantati genera infatti scarti con granulometria mediamente più grossolana e con una concentrazione in ferro tipicamente maggiore rispetto a quella ottenuta con sistemi di taglio diamantati [5].

Per quanto riguarda la granulometria del pulviscolo costituente i fanghi di segazione, quest'ultima risulta relativamente eterogenea: può variare da pochi μm fino a 1-2 mm di diametro. È stato anche riscontrato che generalmente il 50% dei granuli possiede dimensioni inferiori a 0,025 mm [6].

Visivamente i fanghi presentano un aspetto grigiastro (più scuro o più chiaro a seconda della composizione), possiedono un tenore di umidità che si aggira intorno al 30-40% e hanno una massa volumica di circa 1,5-1,8 t/m^3 , anche considerando l'acqua residua presente.

2.2 Andamento del mercato lapideo

Al fine di comprendere in maniera più approfondita quale eco avrebbe una migliore gestione di riutilizzo dei fanghi di segazione è necessario disporre di un quadro complessivo riguardante il mercato dei prodotti lapidei, mondiale, europeo e italiano.

Tutte le informazioni e i dati che seguono derivano dal documento “Stone Settore 2015. Bilancio e prospettive del commercio internazionale dei prodotti lapidei.”, edito dalla Internazionale Marmi e Macchine (IMM), Carrara, a cura di Manuela Gussoni.

2.2.1 Mercato delle costruzioni

Nonostante le difficoltà arrivate con l'ultima grande crisi economica, il mercato mondiale delle costruzioni risulta nel 2014 in crescita di 3 punti percentuali; dato in linea con l'andamento dell'economia mondiale e con il trend previsto per il 2015 [1].

Nell'area europea il 2014 segna una ripresa del mercato, dopo sette anni di pesante crisi [2] (Fig.).

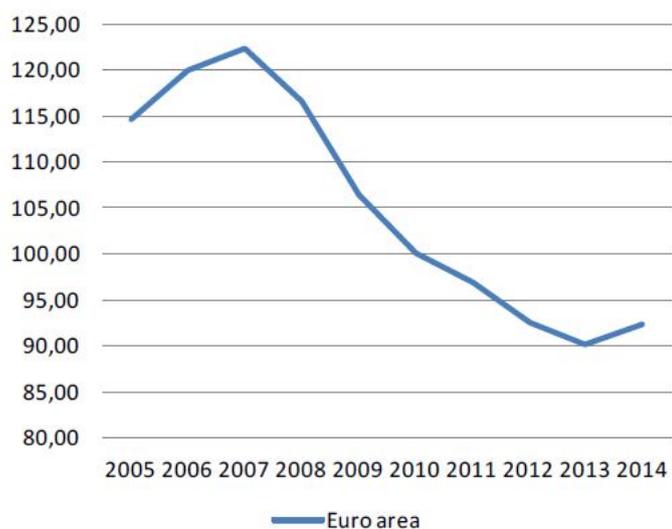


Figura 2.2: Indice di produzione nel settore europeo delle costruzioni residenziali e non (2010=100). (Fonte: Eurostat, rielaborazione IMM)

L'Italia si piazza in questo scenario rispettivamente al 10° e 4° posto nei panorami mondiali ed europei, vedendo il 2014 come 14esimo anno consecutivo di recessione [3].

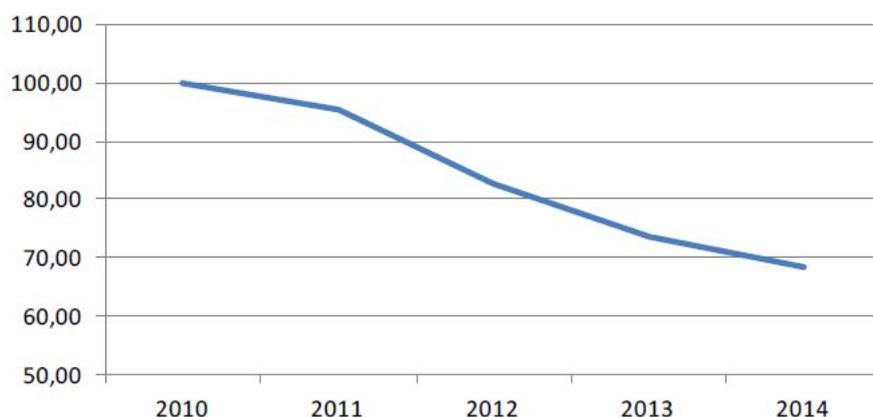


Figura 2.3: ITALIA, livelli di produzione nel settore delle costruzioni (2010=100). (Fonte: Eurostat, rielaborazione IMM)

Tuttavia, a partire dall'ultimo trimestre del 2014, sono emersi segnali positivi di ricrescita, con un nuovo segnale di incremento, localizzato soprattutto nelle grandi città.

Per inquadrare meglio la situazione italiana è necessario specificare che l'edilizia nel nostro paese è sempre più legata al settore del recupero. Infatti il valore degli interventi di recupero e manutenzione ordinaria incide per il 73% sul totale complessivo [4].

2.2.2 Mercato dei prodotti lapidei

Con un valore totale per il 2014 di 22,8 miliardi di euro, il commercio internazionale di prodotti lapidei segna una crescita dell'1,8% rispetto al 2013, con una quantità di materiale movimentato pari a 86 milioni di tonnellate.

In questo settore l'Italia si piazza al secondo posto per quota di mercato, dietro solamente al colossale mercato cinese (Figura 2.4).

Tabella 2.1: Quote di mercato nel commercio lapideo negli ultimi 3 anni. La figura indica i primi 10 nell'anno 2014: essi costituiscono complessivamente il 90% del valore dell'export mondiale, che nel 2014 risulta essere pari a 12,8 miliardi di euro. (Fonte: Global Trade Atlas, rielaborazione IMM)

Quote di mercato (primi 10 paesi 2014)			
Paese	2012	2013	2014
Cina	32,5%	34,2%	35,8%
Italia	13,7%	13,6%	13,5%
Turchia	12,1%	12,9%	12,1%
India	10,8%	10,3%	10,8%
Brasile	6,5%	7,2%	7,0%
Spagna	5,0%	4,8%	4,4%
Grecia	1,9%	1,9%	2,0%
Egitto	2,2%	2,1%	1,8%
Iran	1,1%	1,1%	1,8%
Portogallo	1,7%	1,7%	1,7%

L'attuale forte concorrenza di alcuni paesi emergenti, la maggior parte dei quali basano il loro vantaggio su un prezzo decisamente inferiore¹⁵, spinge i mercati europei a una commercializzazione di prodotti lapidei maggiormente eco-sostenibili. Questa tendenza, presa molto seriamente dalle pubbliche istituzioni, mira a sensibilizzare le imprese e gli addetti del settore verso un'ancor maggior tutela di lavoratori e ambiente. Nel 2007 si assiste alla stesura di un vero e proprio codice etico, denominato "A code of conduct for the natural stone sector" [5], diviso in tre sezioni, per affrontare al meglio problematiche sociali, lavorative ed ambientali dell'industria lapidea.

È inoltre al vaglio della Commissione Europea l'ipotesi di estendere, a protezione delle eccellenze italiane e non solo, la marcatura IGP¹⁶ anche a prodotti non agricoli, come ad esempio il pregiato marmo di Carrara. Questo tipo di marchio nasce per la tutela dell'intera comunità locale, permettendo una protezione estesa del prodotto e

¹⁵ a fronte di bassi costi di produzione dovuti in molti casi anche a scarse attenzioni nei confronti di problematiche sociali ed ambientali: bassi salari, orari di lavoro estenuanti, lavoro minorile, assenza di norme di sicurezza sul lavoro, inquinamento delle acque e degrado del territorio.

¹⁶ Indicazioni Geografiche Protette. "[...] il nome di una regione, di un luogo determinato o, in casi eccezionali, di un paese che serve a designare un prodotto agricolo o alimentare –originario di tale regione, di tale luogo determinato o di tale paese- e di cui una determinata qualità, la reputazione o un'altra caratteristica possa essere attribuita all'origine geografica e la cui produzione e/o trasformazione e/o elaborazione avvengano nell'area geografica determinata [...]"

incoraggiando le filiere a km 0. In questo modo si spinge a ridurre ulteriormente gli impatti ambientali, incrementando inoltre i livelli occupazionali a livello locale.

La domanda di materiale nel settore lapideo risulta fortemente condizionata dalla presenza di paesi in via di sviluppo, pronti ad investire in modo massiccio su piani urbanistici a livello residenziale e/o industriale. In questo Contesto viene posta l'Algeria, che dal 2001 investe ingenti capitali su grandi progetti infrastrutturali e di sviluppo economico, al fine di imporsi come potenza economica nella regione Nord africana.

L'Indonesia è altresì impegnata in questa direzione, con l'approvazione da parte del governo di un piano edilizio prevedente la costruzione di 10 nuove città, per favorire una più equa redistribuzione del reddito e un aumento dei posti di lavoro.

Anche la domanda di Colombia e Malesia risulta in crescita.

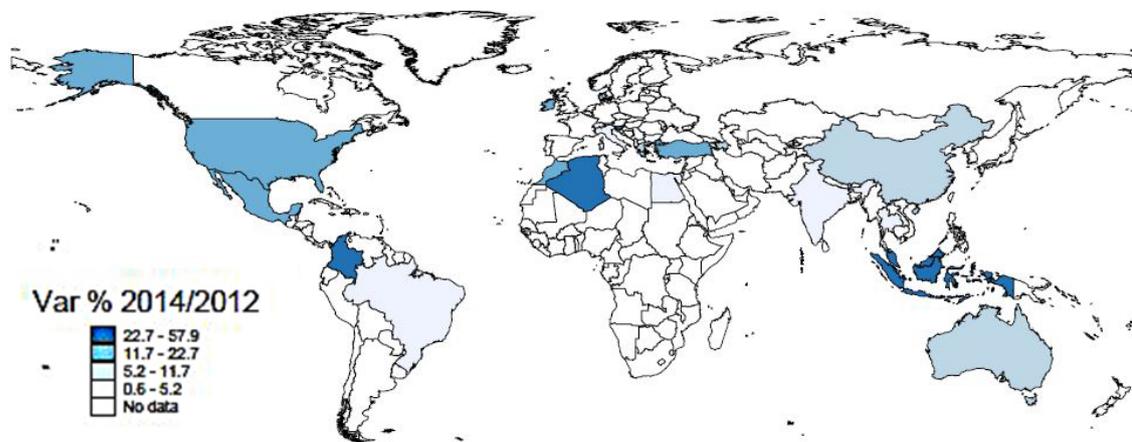


Figura 2.4: Domanda di materiali lapidei, variazione percentuale delle importazioni di materiali lapidei tra il 2012 e il 2014. In evidenza solo i paesi con un valore delle importazioni per l'anno 2014 superiore a 20 milioni di euro. (Fonte: Global Trade Atlas, rielaborazione IMM).

2.2.3 Il mercato lapideo italiano

Il mercato lapideo è in Italia una realtà molto importante che spicca soprattutto per la qualità della materia prima estratta e delle lavorazioni effettuate su di essa.

Secondo gli ultimi dati ISTAT, nel 2011 il settore lapideo italiano (considerando sia il comparto estrattivo che quello di lavorazione) contava un totale di 10.698 aziende disperse sul territorio nazionale, per un totale di 54.201 addetti.

Quello italiano è un panorama composto per il 90% di aziende di lavorazione della pietra (il comparto di lavorazione conta da sol 9.614 aziende per un totale di 46.380 posti di lavoro [6]) e per l'88% da piccole imprese con meno di 10 dipendenti.

Dalla Figura 2.5 si evince come l'industria di estrazione e lavorazione di materiali lapidei sia diffusissima su gran parte del territorio italiano.

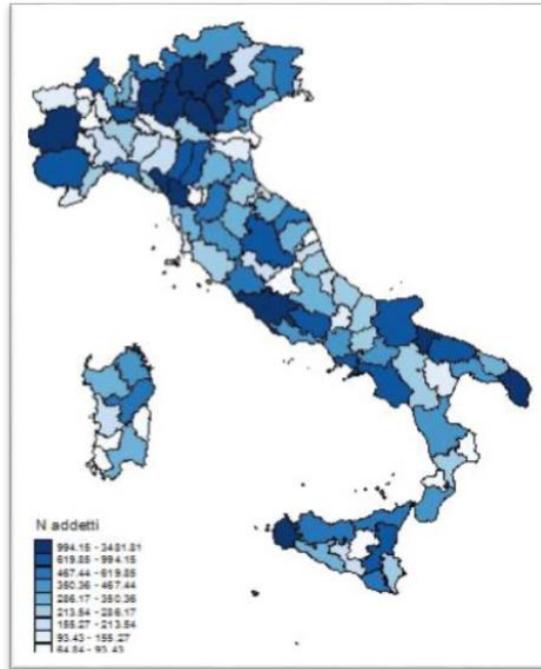


Figura 2.5: Comprensori lapidei italiani e concentrazione della forza lavoro appartenente al settore. (Fonte: ISTAT-ASIA, rielaborazione IMM).

Dato rilevante è che nel 2014 circa un quinto del fatturato del settore a livello nazionale sia derivato da esportazioni [7].

In generale si può comunque assistere ad uno spostamento del settore lapideo italiano a favore di nicchie di mercato che richiedono prodotti a più alto valore aggiunto e con standard qualitativi molto elevati. Questo è anche possibile grazie all'avanguardia tecnica della meccanica italiana nella produzioni di macchinari dedicati alla lavorazione della pietra naturale. Le aziende produttrici di tecnologie per la pietra dotano il settore lapideo italiano dei migliori strumenti per divenire e rimanere l'eccellenza mondiale nella lavorazione artistica e nelle finiture e, al contempo, assorbono, dal settore lapideo stesso, informazioni utili per rimanere leader nell'innovazione.

2.2.4 Incidenza del mercato lapideo sulle quantità di fanghi di segazione

Come si apprenderà nel proseguo di questo paragrafo, si stima che dalla lavorazione di una tonnellata di materiale lapideo derivino circa $0,1 \text{ m}^3$ di scarti, in forma di fanghi di segazione.

Come ovvio, questo dato è da considerarsi del tutto indicativo, in quanto sono presenti innumerevoli variabili che possono entrare in gioco.

Tuttavia questa previsione può rivelarsi utile al fine di fornire un quadro generale sulle quantità di fanghi di segazione generati nel corso degli anni.

In base ai dati del rapporto Stone Sector e considerando una densità media, anch'essa approssimativa, di $1,65 \text{ ton/m}^3$ si può arrivare a formulare la Tabella 2.2, riassuntiva delle quantità di scarti prodotte negli ultimi anni.

Tabella 2.2: Quantità di materiale movimentato e quantità di fanghi di segazione prodotti nell'ambito del commercio internazionale. Dati per gli anni dal 2011 al 2014. (Fonte: Global Trade Atlas, rielaborazione propria)

Commercio internazionale di materiali lapidei (import + export)					
Anno		2011	2012	2013	2014
Quantità di materiale lapideo movimentato (milioni di tonnellate)		95,4	96,1	80,0	85,9
Quantità corrispondenti di fanghi di segazione	(milioni di m ³)	9,54	9,61	8,00	8,59
	(milioni di tonnellate)	15,74	15,86	13,2	14,17

Considerando la situazione italiana, da fonte ISTAT, è possibile ricavare una tabella simile (Tabella 2.3), valida per un analogo ragionamento entro i confini nazionali, riguardante solo il materiale esportato.

Tabella 2.3: Quantità di materiale movimentato e quantità di fanghi di segazione prodotti nell'ambito del commercio italiano. Dati relativi alle sole quantità esportate per gli anni 2013 e 2014. (Fonte: Global Trade Atlas, rielaborazione propria)

Commercio nazionale di materiali lapidei (SOLO export)			
Anno		2013	2014
Quantità di materiale lapideo movimentato (milioni di tonnellate)		4,27	4,19
Quantità corrispondenti di fanghi di segazione	(milioni di m ³)	0,42	0,41
	(milioni di tonnellate)	0,69	0,68

2.3 Problematiche relative allo smaltimento

Lo smaltimento dei fanghi derivanti da operazioni di lavorazione di pietre ornamentali è una tematica largamente approfondita da parte di numerosi poli universitari italiani; tuttavia non si è ancora giunti ad una soluzione univocamente accettata.

Dall'apparenza del tutto innocua, inerte e compatibile con l'ambiente, questo tipo di rifiuto si può rivelare invece sotto alcuni punti di vista potenzialmente molto dannoso e pericoloso per l'ambiente: deve essere quindi smaltito con estremo riguardo.

Uno dei problemi ambientali legati allo smaltimento di questo fango è la possibile contaminazione con sostanze altamente inquinanti, la cui presenza deriva dallo stretto contatto con i macchinari di taglio. È infatti possibile riscontrare la presenza di metalli pesanti (come ad esempio Ni, Cr, Mn), di ferro (nel caso di taglio con macchinari a telaio) oppure di rame e cobalto, provenienti quest'ultimi da utensili diamantati. La presenza congiunta di questi elementi con polveri mediamente fini può portare alla formazione di composti volatili altamente inquinanti che, se inalati per lunghi periodi di tempo, possono causare serie problematiche al sistema respiratorio umano [14]. Un'altra problematica, anch'essa legata alla presenza di elementi inquinanti, è quella connessa alla contaminazione da TPH (idrocarburi pesanti), generalmente contenuti negli oli di lubrificazione necessari ai sistemi meccanici dei macchinari e agli utensili da taglio per un'adeguata manutenzione e per un corretto funzionamento. Di conseguenza tracce di questi oli, veicolate dall'acqua di raffreddamento, possono essere presenti nell'impasto dei fanghi. La concentrazione di TPH, molto dipendente dall'impianto considerato e quindi molto variabile di caso in caso, può comportare la necessità di un'adeguata bonifica per il riutilizzo dei fanghi (DM 471/99) oppure l'obbligo di uno smaltimento in discariche appositamente progettate per rifiuti speciali di questo genere. Tale problematica può tuttavia essere facilmente arginata mediante l'impiego di macchinari moderni e tecnologicamente all'avanguardia, che permettono di contenere significativamente il rilascio di lubrificanti nell'ambiente circostante.

La problematica maggiore però riguarda le conseguenze della granulometria fine del materiale: i fanghi di segazione, se compattati, si comportano infatti come un terreno limo-argilloso con proprietà asfittiche e bassi valori di permeabilità. Queste caratteristiche, se in alcuni casi possono rivelarsi potenzialmente utili e vantaggiose (es: utilizzo nell'impermeabilizzazione di sottofondi di discariche), possono tuttavia essere molto dannose per l'ambiente in quanto responsabili della morte per soffocamento della flora e della fauna all'interno del suolo nel quale il fango viene smaltito.

Se si escludono le possibili contaminazioni da metalli pesanti e TPH (entrambe minimizzabili con alcune accortezze) i fanghi da lavorazione possono essere considerati inerti dal punto di vista tossicologico e in anni passati era prassi comune smaltirli direttamente in fiumi o corsi d'acqua senza nessun trattamento preventivo, provocando però gravi scompensi nella catena alimentare ittica, in quanto veniva ostacolata la fotosintesi delle alghe [15]. Attualmente invece vengono effettuati attenti trattamenti di depurazione prima della confluenza nei sistemi fognari.

Lo smaltimento di questi scarti di lavorazione, oltre a essere potenziale causa di problematiche ambientali anche gravi, risulta molto importante a livello economico nei bilanci delle imprese; rappresenta infatti, soprattutto nelle piccole realtà aziendali, un costo non indifferente. Si stima che in media vengano spesi, per kg di fango smaltito, dai 2 ai 5 centesimi di euro, a cui si aggiungono fino a ulteriori 22 euro a tonnellata per operazioni di trasferimento e conferimento [16]. Come logico la variabilità del prezzo per lo smaltimento può variare a seconda delle quantità in gioco, della dimensione aziendali, del livello tecnologico dei macchinari adottati nel processo produttivo e della distanza dell'impresa dalle discariche convenzionate.

Oggigiorno non è ancora in vigore nessuna normativa comunitaria specifica sui rifiuti derivanti dalle industrie estrattive; l'interesse è invece incentrato su una politica ambientale atta a ottimizzare la sostenibilità dell'intero ciclo produttivo. Ottimizzazione che si traduce nella massima valorizzazione dei giacimenti; tutto ciò nella piena tutela dei territori e col duplice obiettivo di minimizzare gli scarti della filiera produttiva e di

massimizzarne la quantità riutilizzabile nelle diverse fasi di lavorazione. In questo modo si ridurrebbe notevolmente l'incidenza economica dello smaltimento facendo diventare i materiali di scarto una possibile ulteriore risorsa economica.

Il reimpiego dei fanghi ad usi diversi e compatibili, sulla base delle loro caratteristiche mineralogiche e chimiche (Codice Europeo dei Rifiuti 010413), rappresenta una valida alternativa allo stoccaggio [17]. Anche la vigente normativa italiana sembra indirizzata verso soluzioni che prevedono riutilizzi e ricicli dei materiali da considerare come dei "co-prodotti" (cfr. sentenza della Corte di Giustizia CE (sez.II) dell'11 novembre 2004) [18]. Questa politica, oltre a curare gli aspetti di salvaguardia ambientale, è atta anche a tutelare l'attività estrattiva nazionale e le numerosissime imprese italiane presenti sul territorio, messe sempre in maggior difficoltà dai sempre più numerosi mercati esteri emergenti (come ad esempio quello cinese) e dalla pesante crisi economica del 2009. La concretizzazione di queste politiche permetterebbe infatti un utilizzo integrale della risorsa, dando di conseguenza maggior impeto all'andamento del settore lapideo in Italia.

2.4 Possibili reimpieghi

Negli ultimi anni si sono susseguite numerose ricerche, aventi come obiettivo comune quello di trovare validi riutilizzi al fango di segazione. La difficoltà più grande risulta tuttora il contenimento dei costi legati al trattamento, allo stoccaggio e al trasporto, che se eccessivi spingerebbero le aziende ad un più economico smaltimento in discarica. Inoltre, a seconda dell'utilizzo a cui i fanghi saranno destinati, si renderanno necessarie precise caratteristiche: devono essere ad esempio attentamente valutate variazioni cromatiche, assorbimento di acqua e eventuali fenomeni di ritiro dopo cottura.

Nonostante queste difficoltà, ci sono stati riscontri positivi in numerose applicazioni:

2.4.1 Smagranti per manufatti in laterizio

Data la natura prevalentemente silicatica dei fanghi, questi ultimi risultano essere molto adatti ad un utilizzo come additivi smagranti nella produzione di cementi, mattoni e laterizi. Gli effetti di questa aggiunta sono generalmente una maggiore porosità e una limitazione di ritiro e fessurazione nel manufatto. A livello tecnico, la percentuale di fango impiegata varia dal 15 al 40% in peso sul totale, a seconda della loro composizione mineralogica iniziale e delle caratteristiche richieste al prodotto finale. L'azienda brasiliana Decolores, per esempio, ha in produzione già da diversi anni mattoni e lastre eco-friendly, entrambi ottenuti a partire da una miscela di resina e fango derivante dalle operazioni di taglio e rifinitura di pietre ornamentali [1].

2.4.2 Cariche per la produzione di pietre agglomerate

La produzione di materiali per pavimentazioni e rivestimenti spesso implica l'utilizzo di grossi quantitativi di carica fine, impastata con cemento e graniglia. Diverse aziende, nel bacino estrattivo di Carrara, hanno già ampiamente sperimentato l'uso dei fanghi di segazione in questa direzione. In ambito più accademico sono state condotte prove impiegando fanghi derivanti dal taglio della pietra di Luserna, senza tuttavia riscontrare risultati troppo interessanti. I fanghi sono stati utilizzati come filler per la realizzazione di pietre agglomerate; senza però risultati soddisfacenti, soprattutto sotto l'aspetto estetico, confermando quindi un livello di qualità piuttosto scadente. Tuttavia questi studi non

hanno approfondito a fondo la questione, risultando ancora sommari e lasciando di conseguenza ancora aperta la porta a sviluppi potenzialmente interessanti in questo ambito [2].

2.4.3 Cariche nella realizzazione di manufatti decorativi

L'impiego dei fanghi di segazione in miscele con altre materie prime, leganti e additivi potrebbe portare alla realizzazione di manufatti con un costo estremamente ridotto. In base alla composizione del preparato si potrebbe realizzare una vastissima gamma di prodotti, dall'oggettistica comune ai decori per l'arredo urbano, con una gamma molto ampia in termini di proprietà meccaniche e di aspetto estetico. Data l'età relativamente giovane degli studi per il riutilizzo in questa direzione, non è ancora possibile prevedere con esattezza i costi legati a questo reimpiego, né la risposta che avrebbe il mercato all'introduzione di questa tipologia di prodotti; tuttavia in Inghilterra è molto diffuso l'utilizzo di fanghi di segazione per piastrelle e tegole prodotte anche con l'impiego di altre categorie di scarti e commercializzate con successo sotto la dicitura di "prodotto ecologico". Sono queste buone premesse per incoraggiare più attente sperimentazioni da parte del mondo scientifico e aziendale.

2.4.4 Filler per conglomerati bituminosi

L'applicazione maggiormente diffusa dei fanghi di segazione è sicuramente quella che li vede impiegati come riempitivi in conglomerati per pavimentazioni stradali. Scendendo più nel dettaglio il fango viene utilizzato, macinato e miscelato con opportuni additivi stabilizzanti, come elemento di riempimento delle porosità presenti nello strato portante di collegamento tra il sottofondo e il manto di finitura, in una percentuale sul totale del materiale impiegato che si aggira intorno al 5% in peso [2].

Tabella 2.4: Composizione media di un conglomerato bituminoso. (Fonte: R. Mancini, "Applicazione e trattamenti in campo ingegneristico e industriale", collaboratori M. Fornaro, G.A. Dino, Dipartimento di Ingegneria del Territorio, Ambiente e Geotecnologie, Politecnico di Torino, Dipartimento di Scienze della Terra, Università degli Studi di Torino.)

COMPONENTI DEL CONGLOMERATO BITUMINOSO	FUSO GRANULOMETRICO RICHIESTO	PERCENTUALE RICHIESTA
Pietrischetto	10-25 mm	Circa 18% in massa
Graniglia	2-20 mm	Circa 35% in massa
Sabbia	0.075 – 2 mm	Circa il 38 % in massa
Bitume		Circa il 4% in massa
Filler	< 0.18 mm con almeno l'85% in massa < 0.075 mm e 50% in massa < 0.05 mm	Circa il 5% in massa Nello strato superficiale può raggiungere anche il 7% in massa

2.4.5 Impermeabilizzante e coibentante in discariche

Le già citate caratteristiche di idrorepellenza aprono la strada ad utilizzi per l'impermeabilizzazione dei terreni selezionati come siti per discariche, permettendo un'adeguata protezione di suolo e falde acquifere da eventuali contaminanti pericolosi per l'ambiente e per la salute umana (Decreto Legislativo 13 gennaio 2013, n. 36: Attuazione della direttiva 1999/31/CE relativa alle discariche di rifiuti). I fanghi selezionati per questo utilizzo devono rispettare parametri molto restrittivi di conducibilità idraulica (la quale deve risultare minore a 10^{-7} cm/s), imposti per legge. Essendo questi standard molto

elevati e non raggiungibili dai fanghi in forma pura, è di fatto necessaria un'aggiunta di altre sostanze idonee, per conseguire il raggiungimento dei limiti previsti per legge. Come ovvio, nel caso i fanghi presentassero eccessivi valori di contaminazione da metalli pesanti o da idrocarburi pesanti sarebbe necessaria un'operazione di bonifica [3].

2.4.6 Fondente negli impasti per gres colorati

Il “gres” è un termine che indica un prodotto ceramico non smaltato dalla struttura molto compatta, ottenibile mediante operazioni di pressatura. Dal 1995 è in atto una sperimentazione per il reimpiego di fanghi (derivanti, nello specifico, da operazioni di lavorazione della pietra di Luserna) nella produzione di gres, vista anche la loro alta compatibilità chimica. Dai risultati ottenuti è stato possibile riscontrare eccellenti capacità di greificazione¹⁷; risultati tuttavia parzialmente compromessi dalla scarsa colorabilità del materiale, in quanto l'eccessiva quantità di materiali ferrosi rende l'impasto troppo scuro [2].

2.4.7 Agricoltura

L'utilizzo dei fanghi di segazione sotto forma di fertilizzante per terreni adibiti a scopo agro-pastorale è sotto l'indagine di attenti studi da svariati anni. Queste ricerche hanno analizzato diverse tipologie di somministrazione, che vanno da una miscelazione fino al 30% con compost, in forma puro sotto forma di granuli oppure disperso in soluzione acquosa. Come già sottolineato più volte in precedenza, una grossa problematica risulta essere legato all'elevata impermeabilità del materiale: la granulometria estremamente fine renderebbe il materiale asfittico se distribuito uniformemente su un terreno, con formazione di strati idrorepellenti totalmente inadatti all'attecchimento di specie vegetali. Tuttavia è stato dimostrato come specifici trattamenti (che permettano una granulazione più grossolana) oppure corrette miscelazioni con prodotti sabbiosi possano rendere il materiale adatto alla realizzazione di un compost fertile.

Questa tipologia d'impiego è stata sfruttata in passato dall'azienda Motetta, con sede nella zona di Trontano-Villadossola (VB), per il recupero di un'ex cava estrattiva. L'idea fu tanto semplice quanto brillante: sfruttare gli stessi scarti di produzione della cava, ancora presenti in abbondanza, per il ripristino ambientale del sito, abbattendo di conseguenza in maniera drastica i costi di smaltimento e di bonifica, ed evitando inoltre rischi di inquinamento. Nello specifico, i fanghi di segazione sono stati miscelati a scarti di dimensioni maggiori per evitare proprietà asfittiche e il tutto è stato impiegato come riempitivo per il terreno sbancato, nelle operazioni di ripristino dell'area.

Occorre invece spostarsi nel bacino estrattivo della Pietra di Luserna, situato a cavallo delle province di Cuneo e Torino, per assistere ad un'altra tipologia di reimpiego: il trattamento Bioremediaton, che prevede la miscelazione dei fanghi con compost, verde organico, terreno naturale ed attivatori, ha lo scopo di ottenere substrati privi di citotossicità, dalle buone caratteristiche agronomiche e fisico chimiche. La ricerca ha coinvolto in questo progetto numerosi organismi, anche istituzionali, tra cui compaiono Università, Amministrazioni pubbliche, Industrie private e Associazioni di Categoria; tutte potenzialmente interessate a risolvere i problemi legati al corretto smaltimento degli sfridi

¹⁷ La greificazione è intesa come il [...]fenomeno che precede la fusione nella cottura dei prodotti ceramici e che consiste nella saldatura dei granuli fra loro, con aumento notevole della resistenza meccanica e dell'impermeabilità del pezzo [...] (Fonte: Enciclopedia Treccani)

lapidei. La sperimentazione è stata effettuata in località Prà del Torno, in un'ex cava di gneiss denominata "Cava del Tiglio", nel comune di Rorà, un piccolo paese nella val Luserna, in provincia di Torino.

Bibliografia e sitografia

- [1] www.naturalstoneinfo.com
- [2] P. Torres, H.R. Fernandes, S. Olhero, J.M.F. Ferreira “Incorporation of wastes from granite rock cutting and polishing industrie sto produce roof tiles”, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29, 2009, 23-30.
- [3] Tesi. Turchetta Sandro, Dottorato di Ricerca in Ingegneria Industriale, “Tecnologia di lavorazione delle pietre naturali”, Università degli studi di Cassino, A.A. 2002-2003, cap 1.
- [4] G. Carraro, S. Castelli, “Biorisanamento e potenzialità del limo di segagione nel settore verde”, Rapporto finale di ricerca Interrg IIIA – Valorizzazione dei fanghi derivanti dalla lavorazione lapidea, con la collaborazione di G. Righetti, Sezione protezione aria, acqua e suolo, Dipartimento del Territorio del Cantone Ticino, novembre 2005.
- [5] M. De Gennaro, “Alta formazione e ricerca in tema di utilizzo degli scarti dell’industria lapidea”, Dipartimento “Scienze della terra”, Università degli studi di Napoli, 2007.
- [6] P. Palmero, A. Formia, J.M. Tulliani, P. Antonaci, “Valorisation of alumino-silicate quarrying muds: from wastes to source materials for innovative geopolymers”, Department of Applied Science and Technology and INSTM Research Unit PoliTO, LINCE Laboratory, Politecnico di Torino.
- [7] Realtà Mapei, genn.-febb. 2015, pg 12.
- [8] EUROCONSTRUCT
- [9] CRESME
- [10] ANCE
- [11] <http://eur-lex.europa.eu>
- [12] Dati ISTAT-ASIA 2011. Non sono state considerate le aziende di solo commercio.
- [13] IMM (2015) Indagine congiunturale sul settore lapideo italiano – anno 2014, <http://www.stat.immcarrara.com/uploads/files/933it-Rap>
- [14] P. Palmero, A. Formia, J.M. Tulliani, P. Antonaci, “Valorisation of alumino-silicate quarrying muds: from wastes to source materials for innovative geopolymers”, in *Ceramics International*, vol. 41, n. 10, 2015, ISSN 0272-8841.
- [15] C. Furcas, G. Balletto, “Converting waste from the dimension stone industry into sustainable environmental resources. Current trends, market opportunities and future outlooks”, *Proceedings of the 28th International Conference on Solid Waste Technology and Management*, 2013.
- [16] G. Carraro, S. Castelli, “Biorisanamento e potenzialità del limo di segagione nel settore verde”, Rapporto finale di ricerca Interrg IIIA – Valorizzazione dei fanghi derivanti dalla lavorazione lapidea, con la collaborazione di G. Righetti, Sezione protezione aria, acqua e suolo, Dipartimento del Territorio del Cantone Ticino, novembre 2005.

[17] Bozzola, Mestriner, Lorenzi, Sandrin, Dino, Fornaro, “I residui dell’attività estrattiva: scarti da deposito o neominiere da valorizzare?”, Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale, ISPRA – Settore Editoria, 2014.

[18] G.A. Dino, M. Fornaro, “L’utilizzo integrale delle risorse lapidee negli aspetti estrattivi, di lavorazione e di recupero ambientale”, *Giornale di Geologia Applicata* 2, (2005) 320-327, doi:10.1474/GGA.2005-02.0-47.0073.

[19] www.decolores.com.br

[20] R. Mancini, “Applicazione e trattamenti in campo ingegneristico e industriale”, collaboratori M. Fornaro, G.A. Dino, Dipartimento di Ingegneria del Territorio, Ambiente e Geotecnologie, Politecnico di Torino, Dipartimento di Scienze della Terra, Università degli Studi di Torino.

[21] G. Carraro, S. Castelli, “Biorisanamento e potenzialità del limo di segazione nel settore verde”, Rapporto finale di ricerca Interreg IIIA – Valorizzazione dei fanghi derivanti dalla lavorazione lapidea, con la collaborazione di G. Righetti, Sezione protezione aria, acqua e suolo, Dipartimento del Territorio del Cantone Ticino, novembre 2005, cap. 4.

3. Materiali e preparazione

3.1 Mix Design

Il mix-design della miscela è una delle fasi più importanti del lavoro sperimentale, in quanto racchiude e influenza marcatamente tutti gli aspetti rappresentanti i possibili obiettivi del lavoro di ricerca.

In questo caso, sostenibilità e proprietà meccaniche sono state le parole chiave nello sviluppo e nell'evoluzione della formulazione geopolimerica.

La base di partenza è stata una miscela contenente come polveri reattive esclusivamente fanghi CSL essiccati; questa scelta è derivata da un progetto europeo mirante a una più equilibrata e coscienziosa gestione di questo tipo di scarti, che ha visto nelle formulazioni geopolimeriche una validissima alternativa al più classico smaltimento in discarica o ai generici (ma non ancora affermati) riutilizzi finora studiati (Par. 2.4).

In quest'ottica è quindi iniziata una serie di test, i quali hanno tuttavia portato a troppo modeste proprietà e innumerevoli inconvenienti.

Si è quindi deciso congiuntamente, dopo aver tentato di migliorare il materiale agendo su diverse metodiche di formatura e trattamenti delle materie prime, di rimpiazzare metà della quantità in peso di polveri di fanghi CSL con della comune loppa, già disponibile nei laboratori.

I primi test, effettuati a due giorni dalla colata, hanno rivelato livelli di resistenza di tutto rispetto, incentivando la continuazione dello studio su questa miscela.

Parallelamente, sono stati comunque effettuati altre due serie di test riguardanti la miscela iniziale, agendo su un preriscaldamento degli ingredienti e su diverse condizioni di stagionatura, ottenendo tuttavia riscontri ancora peggiori.

Questa ulteriore conferma ha definitivamente incentrato la ricerca sulla formulazione loppa-fanghi CSL.

Scendendo maggiormente nel dettaglio, la miscela (destinata, vista anche la presenza di sabbia, alla formazione di una malta geopolimerica) è composta da una frazione liquida, la cosiddetta soluzione attivante, formata da una soluzione di NaOH e silicati di sodio e da una componente solida polverulenta, formata appunto da loppa, fanghi CSL e sabbia.

La Tabella 3.1 riassume le percentuali in peso:

Tabella 3.1: Quantità in peso degli ingredienti costituenti la formulazione geopolimerica finale.

	Ingrediente:	Frazione in peso:
Componenti liquide	NaOH (soluzione acquosa al 50% in peso)	~ 3,3%
	Soluzione di Silicato di sodio	~ 14,1%
Componenti solide (polveri essiccate)	Loppa	~ 16,3%
	Fanghi CSL	~ 16,3%
	Sabbia	~ 50%

3.2 *Analisi effettuate*

Per verificare la bontà delle materie prime e la coerenza delle loro caratteristiche con quelle indicate nelle schede tecniche allegate, sono state effettuate diverse analisi granulometriche e chimiche.

I paragrafi che seguono hanno come scopo quello di fornire un quadro generale per spiegare, in linea di massima, il funzionamento di questi strumenti e le modalità di prove eseguite in questo lavoro di tesi.

3.2.1 Granulometria

Nella formulazione degli impasti geopolimerici, la granulometria delle polveri reattive è un parametro molto importante, da cui dipendono marcatamente le caratteristiche finali ottenibili: risulta quindi una variabile rigorosamente da controllare.

A tal fine, in questo lavoro di tesi, è stato impiegato un granulometro “Laser Particle Sizer Analysette 22 Compact” (Figura 4.3), presente nei laboratori del DISAT e capace di rilevare particelle con dimensioni comprese tra 0,31 e 300,74 μm .

La tecnologia di funzionamento di questo strumento è basata sull’analisi diffrattometrica di un raggio laser monocromatico, nel cui fascio passano, veicolate da un liquido, le particelle da analizzare (generalmente sono impiegati come carrier acqua o alcool etilico).

L’angolo di diffrazione del raggio, causata dal passaggio delle particelle, è in stretta correlazione con la dimensione di quest’ultime: alti angoli, associati a basse intensità sono correlabili a piccoli diametri mentre particelle più grosse sono contraddistinte da una diffrazione a bassi angoli, con alti valori di intensità.

Lo strumento, non eccessivamente voluminoso, risulta essere composto da tre unità:

- Unità analitica

Costituito da un tubo cilindrico, al suo interno è presente, nella parte centrale, una piccola finestra trasparente semovibile in cui circolano le particelle, veicolate dal fluido di trasporto.

Ad una delle due estremità è situata la sorgente laser, correlata all’estremità opposta, da tutta una serie di rilevatori disposti in modo tale da poter raccogliere un’ampia gamma di segnali diffratti.

In questa sezione di strumento, l’assenza di inquinamento luminoso è fondamentale in quanto quest’ultimo potrebbe compromettere seriamente l’attendibilità dei risultati.

- Sistema di pompaggio e ricircolo

Questa unità pompante esterna ha uno sviluppo a colonna verticale e funziona anche come sistema di lavaggio.

È infatti importantissima una scrupolosa pulizia affinché lo strumento si mantenga quanto più possibile pulito e privo di impurità nel circuito; a questo scopo si rendono necessarie accurate operazioni di pulizia dopo ogni misurazione.

- Unità computerizzata di controllo

Un computer cablato allo strumento permette il suo controllo, nonché una corretta elaborazione e visualizzazione dei dati.

All'inizio della misurazione viene effettuata una taratura con il solo portatore in circolo; questo permette una riduzione del segnale di fondo e di conseguenza un maggior livello di accuratezza nei risultati forniti.

Una volta effettuata questa procedura è possibile iniziare la misura vera e propria, introducendo le polveri da analizzare nel sistema.



Figura 4.3: Granulometro “Laser Particle Sizer Analysette 22 Compact”, impiegato nelle analisi granulometriche effettuate durante questo lavoro di tesi.

3.2.2 Diffrazione di raggi X

L'analisi composizionale, effettuata sulle polveri, è stata condotta tramite analisi XRD, ovvero diffrazione di raggi X.

Questa tecnica, estremamente diffusa e impiegata comunemente in molti laboratori, permette l'individuazione delle fasi cristalline, sfruttando la diffrazione dei raggi X e la legge di Bragg, che ricordiamo essere:

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

dove:

d = distanza tra due piani cristallini adiacenti

θ = angolo di incidenza dei raggi X.

λ = lunghezza d'onda del raggio x incidente

n = numero intero

Nello specifico è stato impiegato il modello “PW 3830 X-ray generator” (Figura 4.4), prodotto dalla Philips e presente nei laboratori del DISAT.



Figura 4.4: Diffratometro di raggi X, impiegato per le caratterizzazioni composizionali effettuate durante questo lavoro di tesi.

Il macchinario in questione presenta una grossa unità di analisi, al cui interno sono racchiusi in sequenza:

- un emettitore di raggi X monocromatici (a lunghezza d’onda fissa);
- un porta campione;
- un rivelatore per la raccolta dei raggi diffratti.

La sorgente delle radiazioni è montata su un braccio mobile, e descrive, durante l’analisi, una traiettoria semicircolare.

L’angolo percorso può essere impostato dall’utente, così come il valore dello step angolare che intervalla ogni rilevamento.

Operativamente, sono state utilizzate le seguenti condizioni di analisi:

- Traiettoria semicircolare compresa tra 5° e 65° ;
- Step angolare pari a $0,05^\circ$;
- Tempo di acquisizione pari a 5 sec.

La scelta di questi parametri permette di operare in un range angolare che racchiude la quasi totalità dei picchi ottenibili: è infatti difficile trovarne al di fuori di questo intervallo.

Nella parte inferiore della grossa unità analitica è presente un piccolo quadro comandi per le regolazioni base; per il settaggio invece di tutti gli altri parametri di analisi e per la visualizzazione degli spettri ottenuti è necessario affidarsi all’unità computerizzata a è collegato il macchinario.

* i valori angolari indicati si riferiscono tutti al parametro 2θ .

Il materiale da analizzare, che deve essere ridotto in polveri, viene inserito in un sottile porta campioni di forma rettangolare; è di fondamentale importanza, per la riuscita dell'analisi, una perfetta collocazione delle polveri: la superficie superiore deve risultare assolutamente planare e senza asperità.

3.2.3 Analisi chimica tramite XRF

Sono state inoltre compiute analisi XRF (X-Ray Fluorescence), che hanno permesso di comprendere quali fossero gli elementi costitutivi dei materiali sottoposti a indagine.

Il tutto grazie a un'avanzata analisi computerizzata della radiazione di fluorescenza, emessa dagli atomi eccitati del campione, in seguito a un bombardamento con raggi X.

Questa indagine, effettuata da personale altamente specializzato, è stata compiuta su campioni cilindrici molto piccoli e sottili (circa 20 mm di diametro e qualche mm di spessore), preparati autonomamente in laboratorio, sottoponendo le polveri del materiale da analizzare a un'operazione di pressatura.

3.2.4 Analisi al FESEM

Il Microscopio elettronico a scansione con sorgente a emissione di campo (Field Emission - Scanning Electron Microscope, FE-SEM) rappresenta lo stato dell'arte nella caratterizzazione dei materiali, avendo la possibilità di acquisire immagini ad altissimo ingrandimento, con risoluzione intorno al nanometro, e permettendo la caratterizzazione topografica di superfici piane (micro o nano strutturate), nonché l'analisi composizionale a scala micrometrica e la mappatura composizionale o strutturale di superfici.

Il suo funzionamento è basato sull'analisi dei segnali generati dall'interazione del campione con un fascio elettronico altamente energetico, in un ambiente ad alto vuoto.

La varietà di materiali indagabili con questo potentissimo strumento è molto ampia, rendendolo estremamente utile e versatile.

Le analisi citate in questo lavoro di tesi derivano da un FESEM presente nei laboratori del DISAT, precisamente il modello S4000, realizzato in Giappone dalla Hitachi.

3.3 *Materie prime*

Questo paragrafo è dedicato ad una breve descrizione delle materie prime impiegate, correlata ad alcuni risultati di caratterizzazione composizionale e granulometrica delle stesse.

3.3.1 NaOH

L'idrossido di sodio a nostra disposizione, in forma di piccoli granuli, viene fornito dalla Sigma Aldrich. Questi verranno, come illustrato successivamente (Par. 3.4.1), adeguatamente miscelati in acqua demineralizzata, al fine di ottenere una soluzione acquosa estremamente omogenea.

3.3.2 Silicato di sodio

La soluzione di silicato di sodio, fornita dalla Ingessil Srl, presenta le caratteristiche chimico fisiche indicate in Tabella 3.2 e prese dalla scheda tecnica del prodotto in questione.

Tabella 3.2: Caratteristiche chimico fisiche della soluzione di silicato di sodio. (Fonte: scheda tecnica del prodotto).

Caratteristiche chimico-fisiche	Unità di misura	Dati analitici
Aspetto a 25°C	-	liquido viscoso privo di impurezze macroscopiche
odore	-	inodore
Rapporto ponderale SiO ₂ /Na ₂ O	-	3,36
Rapporto molare SiO ₂ /Na ₂ O	-	3,47
SiO ₂	%	27,57
Na ₂ O	%	8,21
Densità relativa a 20°C	g/ml	1,367
Densità in equivalenti Baumè	°Bè	38,69
pH (soluzione tal quale, 20°C)	-	11,4
Titolo in sodio silicato	%	35,78

3.3.3 Fanghi CSL

Le polveri minerali in questione sono di composizione mista e sono state fornite dal Centro Servizi Lapideo (CSL); derivano dalle operazioni di taglio di pietre principalmente silicatiche e carbonatiche.

In Figura 3.1 è riportato lo spettro di diffrazione ai raggi X del fango CSL.

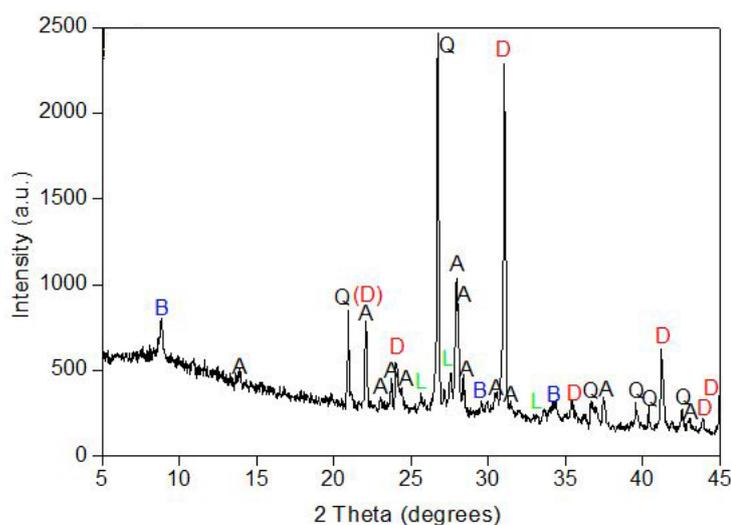


Figura 3.1: Spettro di diffrazione del fango CSL.

Dall'analisi dello spettro è possibile stabilire la composizione dei fanghi, espressa sia in ossidi (Tabella 3.3) o in composti presenti (Tabella 3.4). In entrambi i casi si indicano le percentuali in peso.

Tabella 3.3: Composizione chimica del fango CSL espressa in percentuale in peso, determinata mediante analisi XRD.

Ossido	% in peso
SiO ₂	36.50
CaO	12.30
Al ₂ O ₃	8.84
MgO	7.27
Fe ₂ O ₃	3.13
K ₂ O	2.25
Na ₂ O	1.20
TiO ₂	0.62
MnO	0.11
P ₂ O ₅	0.092
SO ₃	0.12
Altri metalli*	0.53
CO ₂	27.00
Total	99.96
*Tracce di Ba, Sr, Zr, Rb, Cu, Ni, Zn	

Tabella 3.4: Fasi mineralogiche presenti nel fango CSL espresse in percentuali in peso, determinate mediante analisi XRD.

Fase	Formula chimica	% in peso
Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂	31.7
Albite	Na[AlSi ₃ O ₈]	26.7
Quarzo	SiO ₂	15.8
Biotite	K(Fe,Mg,Ti) ₃ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂	17.8
Leucite	K[AlSi ₂ O ₆]	7.9

In Figura 3.2 è invece visibile un'immagine FESEM del fango CSL.

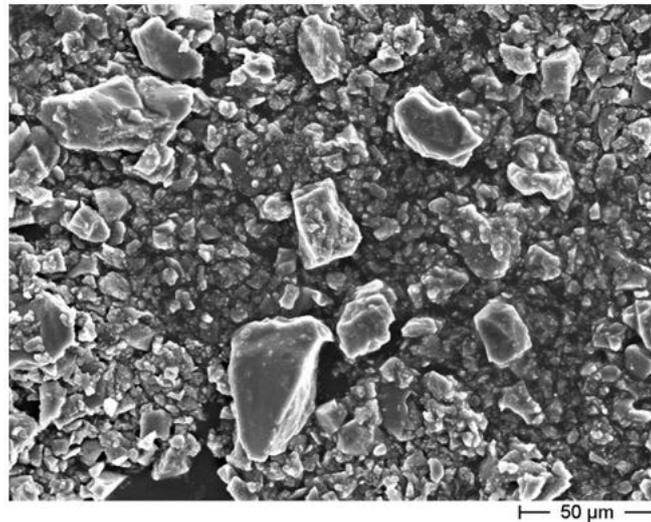


Figura 3.2: Immagine FESEM del fango CSL.

Analisi granulometriche (compiute, come quelle di diffrazione a raggi X e FESEM, precedentemente all'inizio di questo lavoro di tesi ma sempre all'interno del medesimo gruppo di ricerca) hanno rivelato una distribuzione granulometrica indicata in Figura 3.3, dalla cui frequenza cumulativa in volume è possibile notare come il 10%, 50% e il 90% dei grani abbiano rispettivamente dimensioni minori a 2, 17,60 μm.

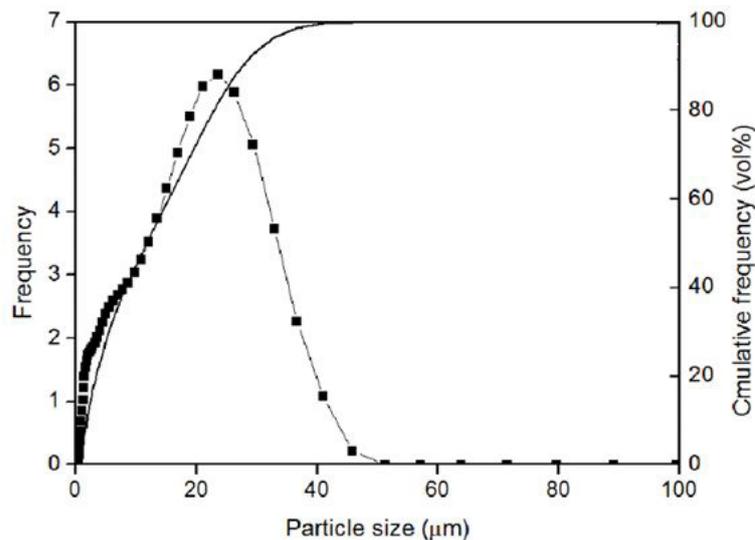


Figura 3.3: Curva granulometrica del fango CSL.

3.3.4 Loppa

La loppa impiegata, fornita da EcoCem (FR), presenta da scheda tecnica una composizione chimica indicata nella Tabella 3.5 e delle caratteristiche fisico chimiche riportate nella Figura 3.4.

Tabella 3.5: Composizione chimica delle loppa. (Fonte: scheda tecnica).

CaO	43,4	Fe ₂ O ₃	0,7	Na ₂ O	0,22
SiO ₂	37,2	TiO ₂	0,6	K ₂ O	0,29
Al ₂ O ₃	11,2	SO ₃	0,3	Na ₂ O éq.	0,4
MgO	6,6	S ²⁻	0,7	Cl ⁻	0,01

Modulo chimico (CaO+MgO)/SiO₂: > 1,25 ($\geq 1,2$: classe A secondo la norma NF EN 206-1/CN)

Superficie specifica Blaine : $4450 \pm 250 \text{ cm}^2/\text{g}$ $\geq 2750 \text{ cm}^2/\text{g}$: NF EN 15167-1 $\geq 4200 \text{ cm}^2/\text{g}$: classe A secondo NF EN 206/CN	Indice di colore con [CIE L*ab] avec CR410. $L^* = 89,5 \pm 2$ Perdita al fuoco (950°C): < 1,5 % Umidità (100°C): < 0,5% Massa volumica (g/cm ³): $2,90 \pm 0,03$ Densità apparente : $0,8 \pm 0,1$
Passante à 32 μm : $\geq 95\%$ Diametro médiào indicativo (d50) : 11 μm	

Figura 3.4: Caratteristiche tecniche loppa. (Fonte: scheda tecnica).

L'analisi granulometrica è rappresentata in Figura 3.5 e, nello specifico, la distribuzione della frequenza cumulativa in volume mostra che il 10%, 50% e il 90% dei grani hanno rispettivamente dimensioni inferiori a 1,6, 17 e 43 μm .

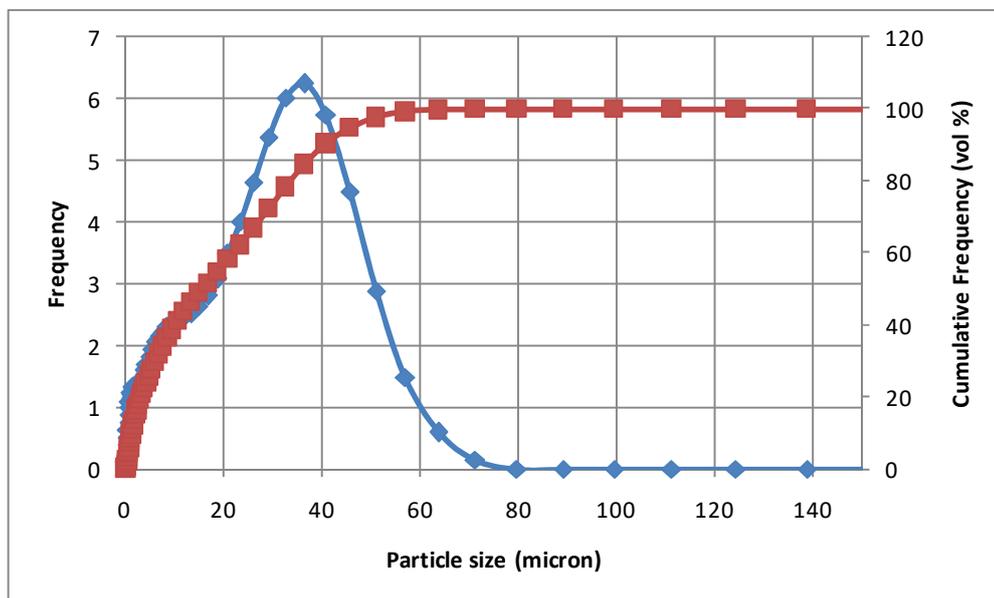


Figura 3.5: Distribuzione granulometrica della loppa impiegata.

Le Figura 3.6 e 3.7 mostrano rispettivamente uno spettro di diffrazione a raggi X e un'immagine FESEM della loppa impiegata.

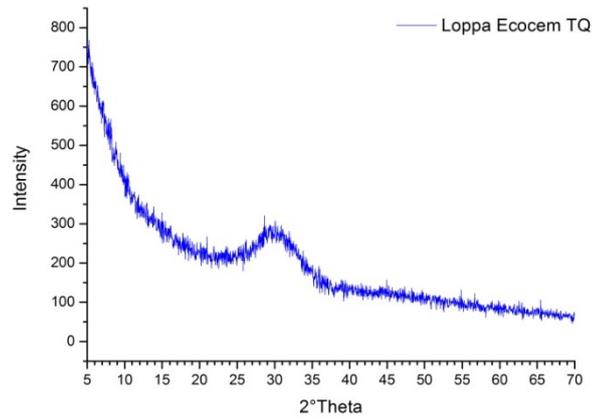


Figura 3.6: Spettro di diffrazione a raggi X della loppa.

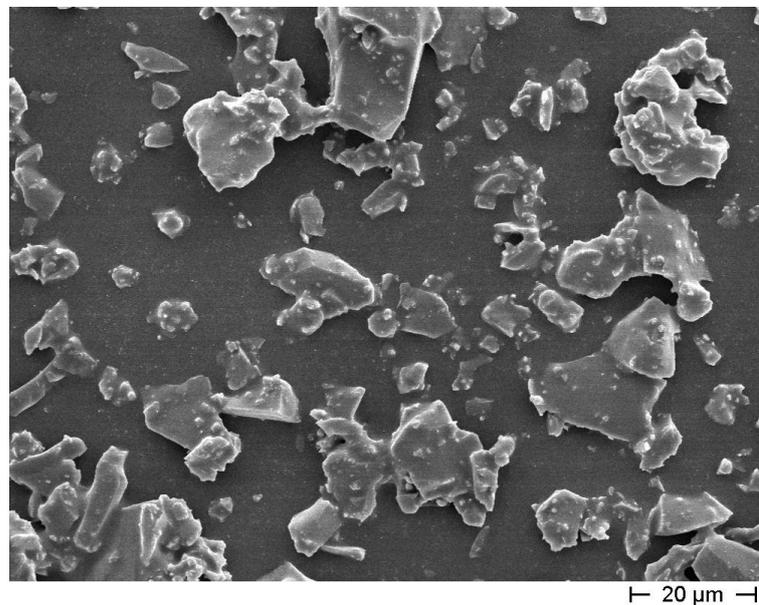


Figura 3.7: Immagine FESEM della loppa EcoCem.

3.3.5 Sabbia

La sabbia impiegata, comprata in formato da 25 kg in sacco plastico e prodotta dall'azienda Sabbie di Parma, è una comune sabbia umida silicea ad uso industriale, denominata sabbia fine del Po e con granulometria garantita non superiore a 0,60 mm (informazioni derivanti dalla scheda tecnica della sabbia in questione).

L'ottenimento da parte dell'azienda produttrice del certificato ISO 9001:2008, riguardante l'interezza del processo produttivo, è di per se un'ottima garanzia per il rispetto dei dati caratteristici dichiarati sulla scheda tecnica.

Per questo motivo non sono state effettuate misure granulometriche di conferma.

3.4 Strumentazione di laboratorio

La strumentazione utilizzata in laboratorio può essere riassunta in questo elenco:

- Miscelatore meccanico;
- Impastatrice;
- Agitatore magnetico con piastra riscaldante;
- Stufe;
- Bilancia analitica e bilancia elettronica;
- Tavola a scosse;
- Setaccio (normato ASTM);
- Palette metalliche per la manipolazione degli ingredienti e per la messa in stampo delle miscele;
- Mortaio in agata e setacci;
- Stampi auto costruiti;
- Tavola a scosse manuale;
- Estrattore auto costruito;
- Calibro.

Alcuni di questi strumenti meritano un'ulteriore breve descrizione.

Per le operazioni di formatura sono stati auto costruiti 4 stampi da 5 slot l'uno, ricavati da lastre piane di policarbonato mediante operazioni di fresatura.

Il sistema di aggancio della parte superiore con la base, anch'essa in policarbonato ma più sottile, è stato realizzato sfruttando dei potenti magneti industriali da stampo in modo tale da ottenere un sistema pratico, veloce e senza ingombri superflui, visto il posizionamento interno alle lastre.

Si è optato per questa soluzione in modo tale da ottimizzare gli spazi e riuscire a introdurre gli stampi direttamente in contenitori stagni, potendo così iniziare la fase di stagionatura controllata immediatamente dopo colaggio e compattazione.

Inoltre, questi stampi permettono una loro più celere preparazione alla colata (vista soprattutto l'assenza dei canonici 4 voluminosi morsetti di chiusura), nonché una maggiore praticità in fase di controllo della consistenza e durante le procedure di estrazione.

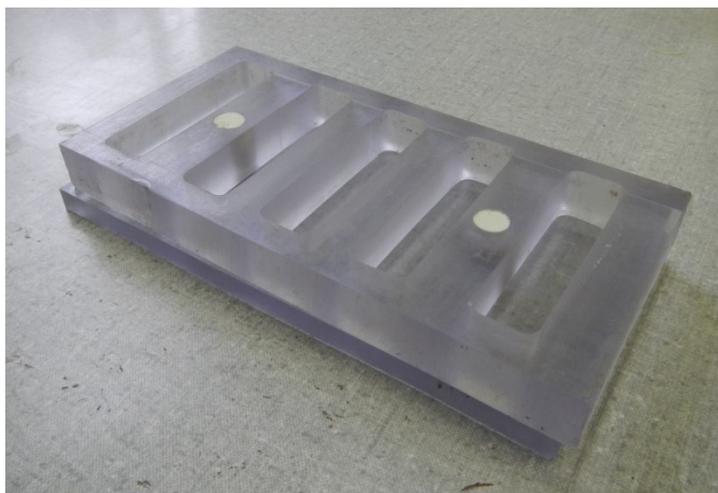


Figura 3.8: Stampo auto costruito con sistema magnetico di aggancio alla base.

Come ausilio meccanico alle operazioni di estrazione è stato deciso di auto costruire un estrattore a vite.



Figura 3.9: Estrattore a vite auto costruito.

Di semplice concezione, questo estrattore sfrutta la spinta di un bullone filettato su una placchetta in legno; questa, rinforzata internamente mediante un lamierino in alluminio, ha la funzione di esercitare una pressione omogenea su tutta la superficie del provino, in modo tale sia molto facile estrarlo senza alcun fenomeno di fessurazione, sgretolamento o rottura.

Per le misurazioni dei provini si ricorre invece all'utilizzo di normalissimo calibro: strumento molto preciso, disponibile in laboratorio in versione con schermo digitale.

Prima di chiudere la descrizione della strumentazione di laboratorio è necessario citare l'importanza della cappa di aspirazione: presente al di sopra di un banco di lavoro di media grandezza, sigillata sui lati e apribile sul davanti, permette, una volta in funzione, di lavorare in totale sicurezza evacuando eventuali vapori irritanti e/o tossici.

Il lavoro in laboratorio ha inoltre richiesto nella maggior parte delle operazioni effettuate l'utilizzo dei normali dispositivi di protezione individuale (DPI) come camice, guanti, occhiali, cuffie antirumore e mascherina antipolvere.

3.5 Preparazione

Il processo di preparazione della miscela è suddivisibile, per maggiore chiarezza, in due insiemi di operazioni: quello riguardante la preparazione preventiva degli ingredienti e quello riguardante l'impiego di questi nelle fasi di preparazione vera e propria.

3.5.1 Preparazione delle materie prime

Di seguito verranno elencate, per ingrediente, le operazioni necessarie a rendere ciascuno di essi pronto all'utilizzo nella preparazione dell'impasto geopolimerico; ad eccezione della soluzione di silicati di sodio e della loppa, non necessitanti di operazioni preliminari all'impiego. L'unica accortezza che si rende necessaria, per la soluzione di silicati, è quella di una breve intensa agitazione del barattolo che la contiene prima di estrarne la quantità richiesta, al fine di renderne la composizione più omogenea possibile con il resto del contenuto.

Le operazioni che seguono possono essere tranquillamente eseguite in giorni diversi da quelli dedicati alla preparazione dell'impasto, permettendo una migliore gestione organizzativa del lavoro in laboratorio.

➤ Soluzione NaOH

La soluzione acquosa di NaOH, necessaria alla preparazione della soluzione attivante, è ricavata mediante miscelazione di idrossido di sodio (disponibile sotto forma di granuli) in acqua demineralizzata.

Per quanto riguarda la concentrazione, è stato deciso di optare, in fase di mix-design, a un 50% in peso; pari quantità di acqua e granuli vengono quindi pesati prima di procedere, rigorosamente sotto cappa, all'unione delle due sostanze.

La miscelazione in questione, mediamente esotermica (che avviene cioè con modesto sviluppo di calore), viene effettuata tramite agitatori magnetici, in becher rigorosamente di teflon, considerato il forte livello di aggressività della soluzione nei confronti del vetro.

L'aggiunta di granuli avviene in modo graduale, al fine di evitare che si sviluppi un'eccessiva quantità di calore.

La soluzione così creata viene successivamente riposta in contenitori sigillati (anch'essi in teflon) e conservata, pronta all'uso, in appositi armadi.

È fondamentale, per questioni di sicurezza, una corretta etichettatura, che riporti in modo chiaro e visibile il contenuto del barattolo, la concentrazione della soluzione e eventualmente il nome dell'utilizzatore.

L'unica successiva accortezza necessaria subito prima del suo impiego è, analogamente al caso della soluzione di silicati, una breve agitazione del barattolo.

➤ Fanghi CSL

L'unico passaggio necessario in questo caso è un'operazione di setacciatura, resa di fatto indispensabile a causa dell'importante livello di agglomerazione delle polveri, nonché per eliminare i contaminanti macroscopici, la cui presenza risulta mediamente marcata.

In questa fase, svolta in un'apposita stanza, è stato impiegato un setaccio, normato ASTM e movimentato manualmente, con una luce di 125 μm e al cui interno è stato introdotto il materiale precedentemente disagglomerato in un pestello di agata.

Una volta setacciati, i fanghi sono stati inseriti e conservati in un barattolo sigillato in vetro a cui è stata apposta un'etichetta identificativa.

➤ Sabbia fine del Po

Le operazioni di preparazione della sabbia sono più semplici e prevedono la sola sua messa in stufa, per qualche giorno a circa 80°C, al fine di essiccare il materiale.

Per maggiore comodità, sono stati impiegati contenitori in vetro, mantenuti in stufa e rabboccati di volta in volta per disporre costantemente di sabbia esente da umidità.

Al fine di verificare l'avvenuta essiccazione sono state effettuate pesate di precisione: se la massa, indicata al decimillesimo di grammo, rimane costante in un lasso di tempo di circa un minuto è possibile affermare con relativa tranquillità che il materiale risulti ben essiccato.

Generalmente, prima di ogni colata, un abbondante quantitativo di sabbia veniva estratto dalla stufa e lasciato raffreddare fino a temperatura ambiente per poi essere normalmente utilizzato.

3.5.2 Preparazione della miscela

Una volta compiute tutte queste operazioni preliminari, è possibile concentrarsi sulla preparazione dell'impasto geopolimerico, articolata nelle seguenti fasi:

➤ Realizzazione della soluzione attivante

Questa fase prevede l'aggiunta di opportune quantità di silicati alla soluzione acquosa di NaOH già disponibile.

Anche in questo caso si opta per una miscelazione di tipo magnetica, che viene compiuta come primo passaggio affinché la miscela risulti estremamente omogenea al momento in cui verranno aggiunte le polveri.

➤ Preparazione degli stampi

Gli stampi, adeguatamente lavati, puliti ed asciugati, vengono cosparsi con un velo di distaccante a base siliconica, per evitare fenomeni di adesione tra geopolimero e stampo.

Mediante questa operazione di spalmatura, effettuata mediante un pennello, vengono agevolate le successive operazioni di sformatura.



Figura 3.10: Stampi durante l'operazione di spalmatura del distaccante a base siliconica.

- Pesate di sabbia, loppa e fanghi CSL

Dopo la pesatura, questi componenti vengono intimamente mescolati tra loro in un unico contenitore con una piccola paletta metallica, avendo cura, data la loro natura pulverulenta, di non disperderne eccessivamente nell'ambiente di lavoro.

- Prima fase di miscelazione

In questa fase viene compiuta, utilizzando il miscelatore a colonna, una prima miscelazione tra soluzione attivante e polveri di loppa e fango CSL, fino al raggiungimento di una consistenza uniforme ed omogenea.

- Seconda fase di miscelazione

In questa seconda miscelazione, a causa della gravosa aggiunta di sabbia, si rende necessario passare all'utilizzo dell'impastatore, in quanto il miscelatore a colonna non dispone di spunto sufficiente a mescolare le quantità di impasto normalmente impiegate (una canonica colata prevede generalmente 8 etti di impasto, per la realizzazione di 10 provini).



Figura 3.11: A sinistra: prima fase della miscelazione con miscelatore a colonna. A destra: fase di aggiunta della sabbia in impastatrice.

➤ Colaggio negli stampi

La messa in stampo dell'impasto appena miscelato avviene avvalendosi di due palette metalliche.



Figura 3.12: Palette metalliche impiegate e stampi, a completata operazione di messa in stampo dell'impasto appena mescolato.

➤ Compattazione della miscela

Successivamente alla messa in stampo, a causa della consistenza non troppo fluida della miscela, è necessario procedere ad una fase di compattazione del materiale colato, effettuata mediante l'utilizzo di una tavola a scosse manuale, posizionata in una stanza adiacente ai laboratori in cui si lavora la miscela.



Figura 3.13: Tavola a scosse ad azionamento manuale.

Come evidente dalla Figura 3.13, il macchinario si aziona ruotando una manovella collegata ad una camma con gradino a stacco netto.

Ad ogni rotazione, la camma, dopo aver sollevato gradualmente il piano superiore (con il quale rimane in contatto mediante un'asta verticale) lo fa ricadere bruscamente a causa della presenza del gradino.

L'impatto che ne consegue esercita sul materiale appena colato una forte azione compattante, favorendo anche l'evacuazione di bolle d'aria.

A causa dell'alto livello di rumore quando lo strumento è in funzione, è consigliabile l'utilizzo di un paio di cuffie antirumore.

Durante questi ultimi passaggi, manipolando di fatto un materiale destinato a indurirsi, si rende necessario lavorare celermente, affinché non ci siano disomogeneità di sorta tra il primo e l'ultimo provino colato.

➤ Posizionamento degli stampi in contenitori stagni

Grazie agli ingombri relativamente modesti degli stampi è possibile inserirli, a coppie sovrapposte, in contenitori stagni assieme ad un becher di acqua demineralizzata, introdotto al fine di umidificare questo ambiente di stagionatura.



Figura 3.14: A sinistra: introduzione degli stampi nel contenitore per la stagionatura in ambiente umido, il sistema verrà successivamente chiuso da un coperchio. A destra: proseguo post-estrazione della stagionatura in ambiente umido.

Come ovvio, nel caso di una stagionatura in ambiente non umido gli stampi verranno tenuti, per il tempo necessario al consolidamento del materiale, semplicemente in atmosfera ambiente.

➤ Estrazione dei provini dagli stampi

Una volta raggiunti sufficienti livelli di consistenza, i provini vengono estratti con cura dagli stampi, cercando, per quanto possibile, di non danneggiarli in nessun modo.

L'operazione, in genere compiuta dopo 12 ore dalla colata, non deve essere eccessivamente ritardata, in quanto una permanenza prolungata dei provini negli stampi renderebbe estremamente difficoltosa la loro estrazione.



Figura 3.15: Istantanea durante le operazioni di estrazione.

➤ Marchiatura identificativa e messa a stagionatura

L'identificazione dei provini è resa possibile dalla marcatura di un codice alfanumerico, utile a identificare serie e numero progressivo del campione, in base all'ordine di colata.

Questa segnatura avviene generalmente dopo estrazione, utilizzando un pennarello indelebile a punta fine, resistente all'acqua.

A questo punto i provini sono pronti per essere messi a dimora nell'ambiente di stagionatura selezionato.

3.5.3 Codice identificativo dei provini

Ogni provino realizzato durante questa sperimentazione è stato marchiato con un codice alfanumerico identificativo, apposto sulla superficie superiore del campione dopo le operazioni di sformatura, come descritto alla fine del paragrafo precedente.

Questa marcatura, stabilita in modo da fornire le indicazioni essenziali, è composta, in sequenza, da una lettera indicante il progressivo della serie, un codice che stabilisce la tipologia di miscela impiegata e un progressivo numerico di due cifre, per distinguere i provini e indicante l'ordine di colata.

In Figura 3.16 è visibile un esempio di codice identificativo

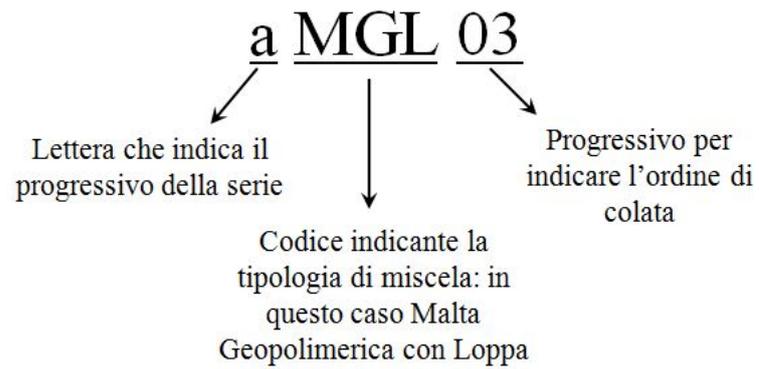


Figura 3.16: Esempio di marcatura identificativa di un provino.

Nell'esempio di Figura 3.16 il codice riportato identifica il terzo provino in ordine di colata (03) della prima serie (a) di malte geopolimeriche con l'aggiunta di loppa (MGL).

4. Piano sperimentale e prove effettuate

4.1 Piano sperimentale

Passo complementare e successivo al mix-design della miscela è stato quello di stabilire un percorso sperimentale, cercando di ottimizzare il più possibile il lavoro.

Dopo una prima pianificazione, dati i risultati poco incoraggianti relativi alla miscela con solo fango CSL come polvere reattiva, il piano sperimentale (visibile in figura 4.1) è stato completamente rivisitato, con l'introduzione di una nuova formulazione, contenente anche loppa.

Parallelamente a questa nuova tabella di marcia sono state ancora analizzate casistiche relative alla vecchia formulazione, introducendo principalmente un preriscaldamento degli ingredienti di partenza.

Tuttavia, il non raggiungimento di consistenze sufficienti per testare meccanicamente i provini ha sancito, in questo lavoro di tesi, la fine della sperimentazione con miscele contenenti come polveri minerali di partenza solo fango CSL.

Per quanto riguarda la formulazione loppa-CSL, la priorità è stata quella di valutare lo sviluppo di proprietà meccaniche, già immediatamente dopo la colata (2 giorni), per comprendere le potenzialità dell'aggiunta di loppa e capire se approfondire il lavoro in questa direzione.

Visti i buonissimi riscontri iniziali, la sperimentazione è stata portata avanti, con test effettuati a 8, 13 e 31 giorni.

Ragionando sull'ambiente di stagionatura, si è deciso di puntare sulla stagionatura umida, per il buon compromesso che questa scelta poteva rappresentare, confrontando comunque i risultati ottenuti con provini stagionati sia in ambiente secco (non umidificato artificialmente) che in acqua demineralizzata: nel primo caso, non aspettandosi buoni risultati, si è deciso di effettuare un confronto solamente a fine stagionatura, mentre nel secondo si è optato per un confronto più completo, sviluppato lungo tutto il periodo di stagionatura con test a 5, 15 e 30 giorni.

Il periodo di stagionatura è stato fissato a circa 30 giorni, con intervalli di prove meccaniche lievemente variabili di caso in caso, per la presenza di fine settimana (chiusura dei laboratori) e per la non costante disponibilità del macchinario di test.

Per una valutazione a più lungo termine, alcune formulazioni sono state testate anche a fine lavoro, dopo circa 4 mesi dalla colata.

Parallelamente a questi test, sono stati effettuati, su alcune serie di provini, cicli gelo-disgelo, immersioni post stagionatura in acqua e mantenimento in una soluzione estremamente acida di HCl, al fine di valutare il comportamento del materiale in condizioni supposte particolarmente critiche e gravose.

Nello specifico, per le prove di resistenza a cicli di gelo e disgelo è stato deciso di effettuare due test, iniziati rispettivamente a un terzo del periodo di stagionatura e a stagionatura completa.

Per ottimizzare il lavoro di colata è stato deciso di utilizzare, quanto più possibile, riferimenti incrociati.

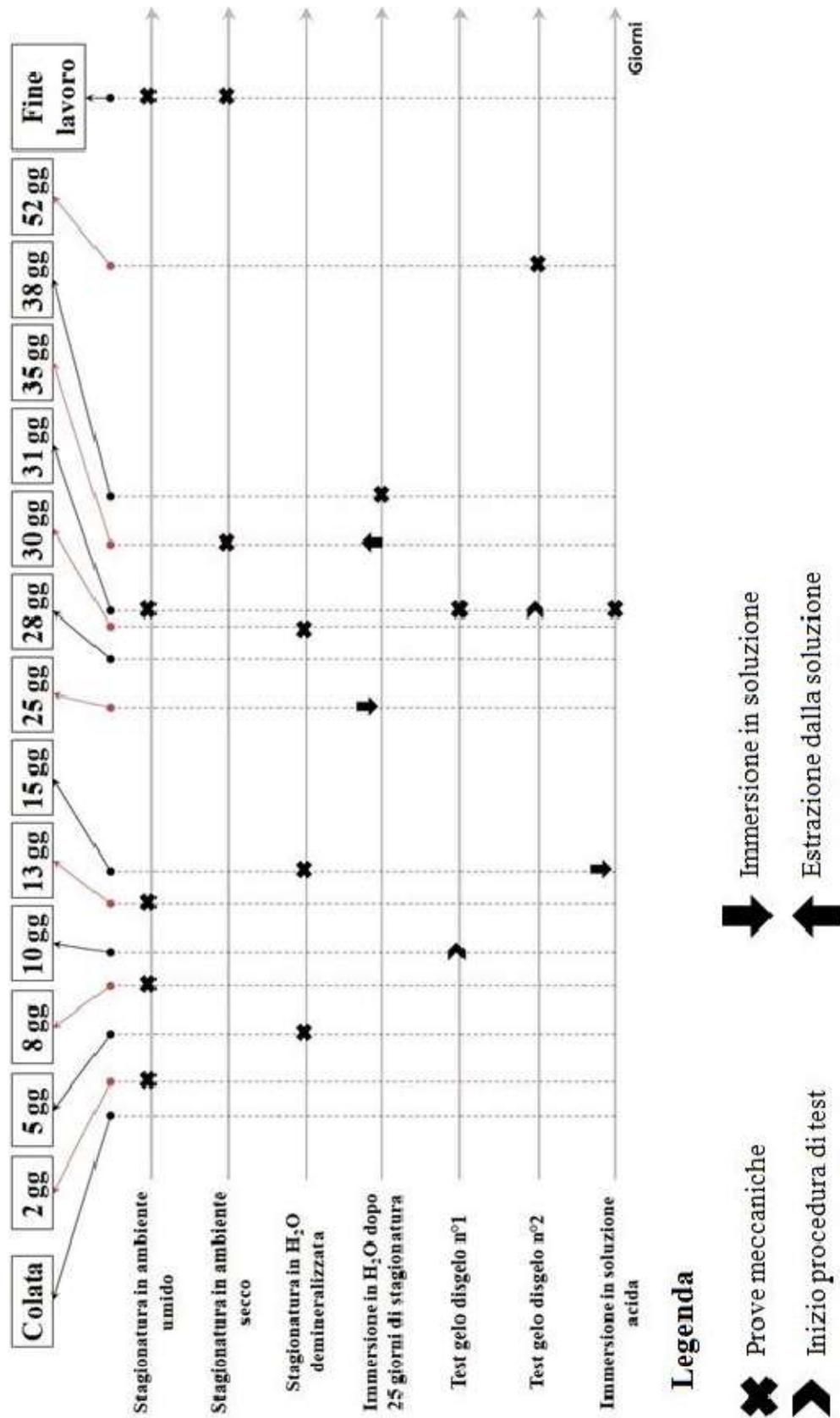


Figura 4.1: Quadro riassuntivo del piano sperimentale e relativa legenda.

4.2 Determinazione della densità

Una delle caratteristiche prese in analisi è stata la densità del materiale, determinata attraverso misure e pesate dei provini.

Nello specifico, le misurazioni dimensionali sono state effettuate con il calibro elettronico mentre le pesate sono avvenute avvalendosi della bilancia elettronica di precisione.

I dati ottenuti sono stati introdotti in una tabella excel per il calcolo automatico delle densità medie (effettuate considerando le densità dei provini di una stessa serie) e dei relativi valori di deviazione standard.

In questo modo è possibile comprendere se esista un legame tra le condizioni di stagionatura e la densità del geopolimero.

4.3 Test meccanici

La caratterizzazione delle proprietà meccaniche è stata effettuata valutando resistenza a flessione e a compressione del materiale, mediante l'utilizzo di un apposito macchinario di test, prodotto dalla ZWICK ROELL.

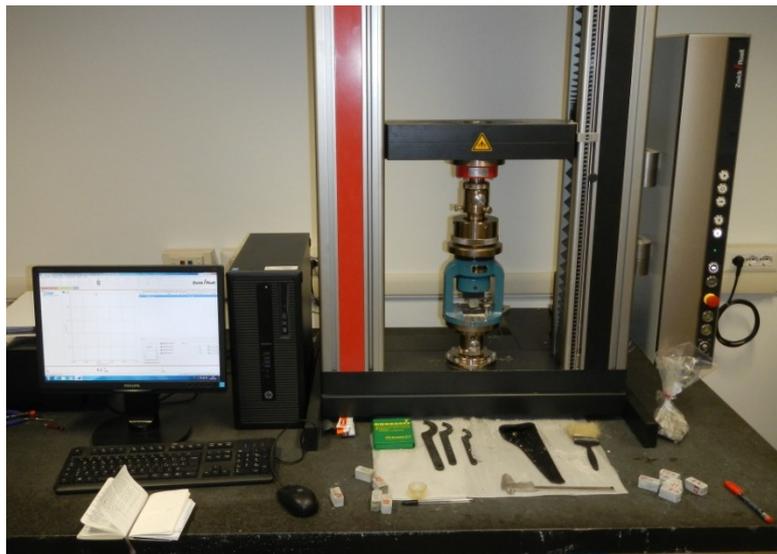


Figura 4.5: Macchinario utilizzato per i test meccanici svolti durante questo lavoro di tesi; in figura è visibile la configurazione per prove di resistenza a compressione.

In figura 4.5, sulla sinistra, si può vedere il computer di controllo; esso permette, tramite il programma dedicato “TEST EXPERT II”, di gestire facilmente tutti i parametri di macchina, quelli di prova nonché i risultati ottenuti.

Il macchinario è previsto di una traversa mobile superiore, controllabile sia da remoto (tramite pc) che dalla pulsantiera verticale.

Inferiormente alla traversa superiore è posizionata la cella di carico, in questo caso da 50 kN (riconoscibile in figura 4.5 perché di forma circolare e contraddistinta dal colore rosso).

Per quanto riguarda la verifica delle proprietà meccaniche, sono stati effettuate due tipologie di test, per quantificare i livelli di resistenza a flessione e a compressione, raggiunti dai provini di materiale geopolimerico.

Le due tipologie di analisi, effettuate in sequenza, hanno permesso di valutare l'andamento e lo sviluppo delle proprietà meccaniche.

I dati risultanti, visualizzabili in forma molto chiara nella schermata del programma dedicato, possono essere esportati in diversi formati tra cui quello excel, scelto in questo caso per l'esportazione dei dati.

➤ Test meccanico per la valutazione della resistenza a flessione

Il test in questione necessita di un particolare sistema di posizionamento del provino, in modo tale da somministrare una forza di trazione che di fatto risulti massima nella faccia inferiore, lungo la linea trasversale di mezzeria.

Durante la prova i provini vengono quindi appoggiati su due supporti inferiori e caricati superiormente, come mostrato in figura 4.6.

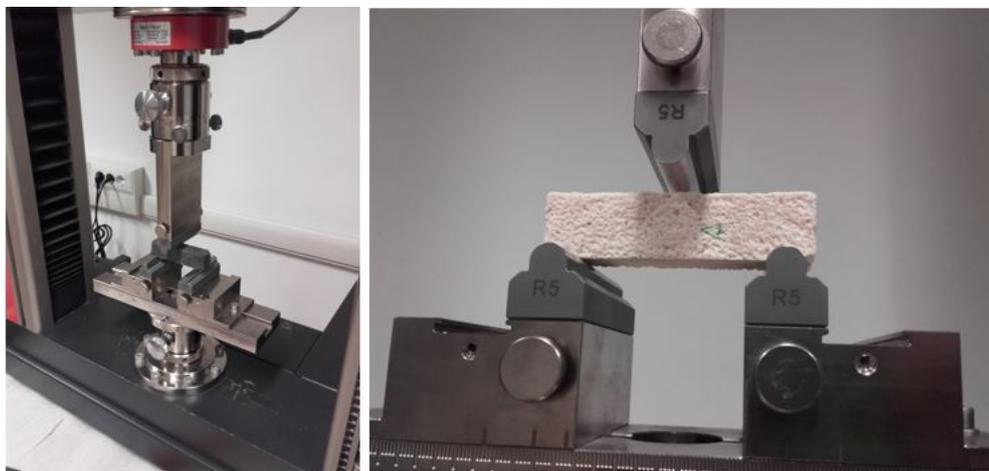


Figura 4.6: A sinistra: apparato complessivo necessario alla procedura di test per la determinazione della resistenza a flessione del materiale. A destra: particolare del sistema di appoggio del provino durante lo svolgimento di una prova.

Il carico viene esercitato perpendicolarmente alla direzione di getto della colata e viene scrupolosamente registrato dalla cella di carico citata in precedenza.

Questo sforzo causa facilmente l'insorgere e la propagazione di cricche, portando il pezzo a rottura.

I due monconi residui vengono quindi successivamente utilizzati nelle prove di resistenza a compressione.

➤ Test meccanico per la valutazione della resistenza a compressione

Per una corretta valutazione della resistenza a compressione è necessario disporre di un apparato in grado di trasmettere uniformemente il carico al provino, comprimendolo fino ad arrivare a rottura.

A questo scopo è possibile installare due piastre piane circolari che, entrando a contatto con un apposito marchingegno, permettono un trasferimento ottimale del carico al campione da testare.

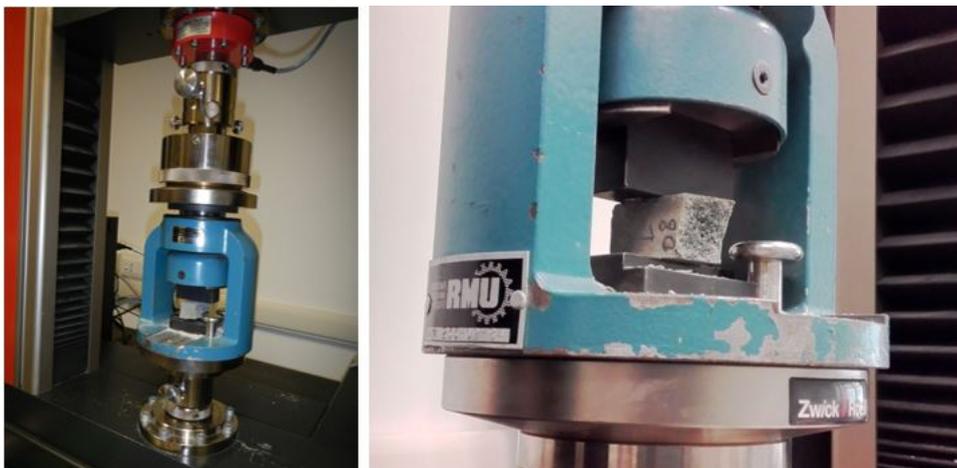


Figura 4.7: A sinistra: apparato complessivo necessario alla procedura di test per la valutazione della resistenza a compressione del materiale. A destra: particolare del sistema durante lo svolgimento di una prova di resistenza a compressione.

La totalità del sistema, come nel caso degli appoggi necessari alla prova di resistenza a flessione, rispetta scrupolosamente le severe normative internazionali per l'esecuzione normata delle prove meccaniche.

L'applicazione del carico avviene, anche in questa configurazione, perpendicolarmente rispetto alla direzione di colata.

➤ Operazioni di preparazione preventiva dei provini

Per entrambe le tipologie di test, si rende di fatto necessaria un'adeguata preparazione dei provini, al fine di ottenere risultati quanto più possibile veritieri ed attendibili.

In particolare è necessario levigare accuratamente le superfici a contatto con i supporti del macchinario: la presenza di asperità potrebbe infatti creare scompensi torsionali, i quali potrebbero avere una pesante influenza sui risultati di prova.

Particolare attenzione è da apporre, in questa fase, agli spigoli, in prossimità dei quali è molto facile trovare asperità molto pronunciate.

Dopo aver completato la levigatura, effettuabile direttamente in sala test o precedentemente in laboratorio, è necessario rilevare accuratamente le dimensioni dei campioni: i valori misurati dovranno poi essere inseriti nel programma di analisi, essendo fondamentali per il calcolo delle proprietà del materiale.

La resistenza dipende infatti, oltre che dalla forza raggiunta dal macchinario, anche dalle dimensioni dei provini testati.

Questi ultimi sono realizzati con standard dimensionali ben precisi, che rispettano le normative in materia ma presentano comunque un leggero grado di variabilità, attestabile mediamente nell'ordine di alcuni millimetri.

Per questa operazione sono utilizzati calibri elettronici e non, al fine di ottenere una misura che in entrambi i casi fornisce una precisione al centesimo di cm.

➤ Trattamento dei dati

I dati ottenuti sono stati utilizzati per ricavare dei valori di resistenza medi, correlati di deviazione standard, grazie a tabelle excel, dalle quali si sono ricavati anche grafici a linea o a colonna, al fine di rappresentare graficamente gli andamenti o i confronti di interesse.

4.4 Prove di durabilità

Come già spiegato nel par. 4.1, in questo lavoro di tesi sono stati valutati anche aspetti legati alla durabilità del materiale, simulando ambienti gelivi o fortemente acidi.

Un'ulteriore prova riguarda un'immersione in acqua, effettuata a stagionatura pressoché completata.

Di seguito vengono spiegati gli aspetti caratteristici di ciascuna prova effettuata.

4.4.1 Metodo di prova per la determinazione della sensibilità al gelo

Questa tipologia di test ha lo scopo di valutare eventuali cambiamenti nei livelli di resistenza di un materiale, a seguito di cicli alternati di gelo e disgelo.

La preparazione dei provini prevede inizialmente normali condizioni di stagionatura umida, fino a due giorni prima dell'inizio del test, quando quelli selezionati per subire il ciclaggio gelo-disgelo sono immersi in acqua, a temperatura ambiente.

I contenitori di immersione dovranno essere riempiti in modo da garantire una colonna d'acqua sovrastante i provini di almeno 10 mm durante tutto l'arco del periodo di immersione, che in questo caso risulta della durata di circa 48 ore.

Il mantenimento in acqua ha come scopo il massimo assorbimento da parte dei provini, per arrivare a una condizione di completa saturazione.

Come ovvio, i provini dovranno essere accuratamente identificati mediante un'operazione di marcatura, la quale avviene, come già specificato nel par. 3.4.2, a cavallo tra le fasi di estrazione e messa a stagionatura.

Terminato il periodo di immersione in acqua, i provini, saturi di umidità, vengono estratti, strofinati delicatamente con un panno umido per rimuovere la sola acqua in eccesso (è necessario e molto importante che la superficie degli stessi si mantenga umida) e immediatamente avvolti in una pellicola plastica aderente. Questo permetterà ai provini di mantenere per tutta la durata della prova il livello di umidità raggiunto nella fase di immersione.

A questo punto è possibile iniziare il ciclaggio termico, posizionando il provino in ambiente gelivo.

Per lo svolgimento di questa prova è stato scelto di porre i provini in un comune freezer (nel quale la temperatura media risulta generalmente intorno ai -18°C) per 12 ore, a cui ne seguono, per ogni ciclo, altrettante ore fuori freezer, a temperatura ambiente.

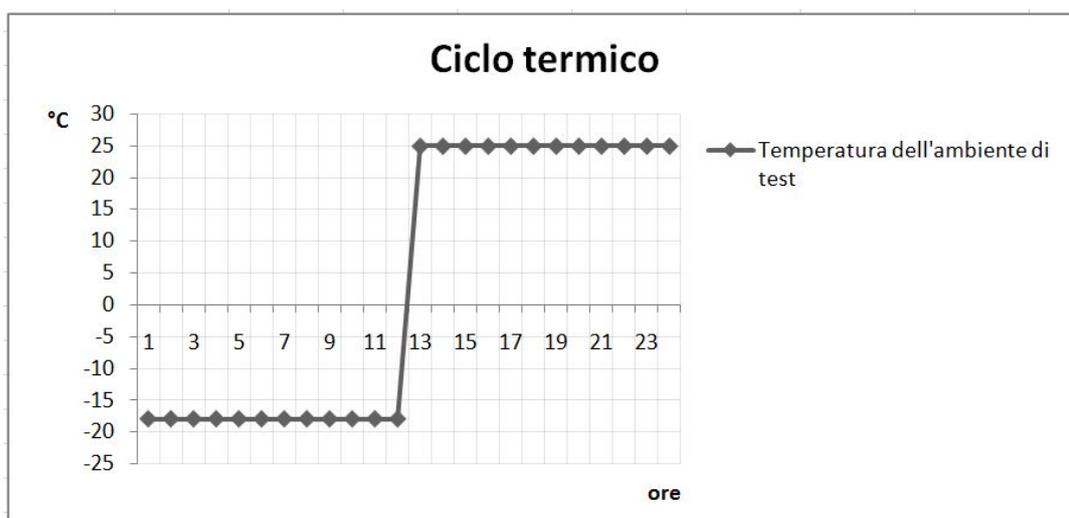


Figura 4.2: Andamento della temperatura dell'ambiente di test durante le 24 h di un ciclo gelo-disgelo.

Il numero dei cicli da effettuare è stato fissato a 10, prendendo a riferimento la specifica tecnica UNI CEN/TS 13286-54 (riguardante l'analisi della resistenza al gelo e disgelo di miscele con leganti idraulici), terminati i quali si procede alle prove meccaniche a flessione e a compressione.

I risultati devono essere confrontati con quelli di una serie di riferimento che non ha subito immersione e ciclaggio termico, per valutare eventuali variazioni nei livelli di resistenza del materiale, dovuti a fenomeni gelivi.

4.4.2 Metodo di prova per la determinazione della resistenza agli attacchi acidi

Per valutare il comportamento del materiale in ambienti aggressivi e in particolare in ambienti fortemente acidi è stato deciso di effettuare test meccanici su provini sottoposti ad immersione prolungata in una soluzione di HCl al 5% in peso.

I provini sono stati stagionati per 15 giorni in atmosfera umida prima dell'inizio della procedura di test e il pH della soluzione acida è stato poi scrupolosamente controllato al fine di mantenerlo su valori prossimi a 1 o 2.

Prima di ogni verifica, effettuata mediante cartine tornasole, la soluzione è stata mescolata manualmente per rendere le misurazioni più veritiere possibili.

È stato utilizzato un barattolo cilindrico in vetro munito di coperchio e mantenuto sotto cappa per tutta la durata del test.

Trascorsi i 15 giorni, i provini sono stati estratti e sottoposti a verifica delle proprietà meccaniche mediante comuni test di resistenza a flessione e compressione.

La preparazione della soluzione acida, anch'essa avvenuta rigorosamente sotto cappa, si è svolta miscelando acqua demineralizzata e una soluzione acquosa di acido cloridrico (al 36% in peso e fornita dalla Sigma Aldrich) mediante l'impiego dei già citati agitatori magnetici.

4.4.3 Immersione in acqua

Per questa tipologia di prova, i provini sono stati inseriti in un contenitore contenente acqua e mantenuti in totale immersione per 10 giorni.

Il contenitore, in materiale plastico e di dimensioni approssimativamente di 40 x 20 cm, è stato mantenuto a temperatura ambiente e controllato periodicamente affinché vi fosse sempre una quantità di liquido sufficiente.

Successivamente all'estrazione, i provini sono stati testati meccanicamente a flessione e compressione parallelamente a una serie di test effettuati su provini di riferimento, non sottoposti a immersione in acqua.

5. Risultati e conclusioni

5.1 Espressione dei risultati

5.1.1 Misure di densità

Durante questo lavoro di tesi, come precedentemente affermato nel par 4.2, sono state compiute misure di densità.

I risultati, suddivisibili per ambiente di stagionatura, sono riportati in Tabella 5.1, 5.2 e 5.3.

È necessario specificare che non sono stati riportati i valori relativi alla serie stagionata in bagno d'acqua demineralizzata per il semplice fatto che per misure di densità attendibili sarebbe stato necessario mantenere i provini fuori dall'acqua per qualche giorno prima di effettuare la pesata. Quest'operazione è risultata di fatto poco compatibile con un'approfondita analisi dell'effetto di questo tipo di maturazione sullo sviluppo di proprietà meccaniche.

La Tabella 5.4 riassume inoltre i valori medi di densità riscontrati prima e dopo la prova di immersione dei provini in soluzione acida.

➤ Stagionatura in ambiente umido

Tabella 5.1: Valori di densità di provini stagionati in ambiente umido.

	8 giorni	13 giorni	30 giorni	complessiva
Densità media [g/cm³]	2,237	2,266	2,243	2,249
Deviazione standard	0,020	0,0006	0,010	0,017

➤ Stagionatura in ambiente secco (non umido)

Tabella 5.2: Valori di densità di provini stagionati in ambiente secco (non umido).

	28 giorni
Densità media [g/cm³]	2,230
Deviazione standard	0,022

➤ Misurazioni a fine lavoro, dopo circa 4 mesi

La colonna più a destra nella Tabella 5.3 indica lo scarto percentuale tra le varie casistiche, considerando come riferimento la densità media dei provini stagionati in ambiente umido.

Tabella 5.3: Valori di densità rilevati a fine lavoro, dopo circa 4 mesi dalle operazioni di colaggio.

	Densità media [g/cm³]	Deviazione standard	Scarto %
Stagionatura in ambiente umido	2,218	0,011	(riferimento)
Stagionatura in ambiente secco (non umido)	2,219	0,010	+ 0,06
Stagionatura in bagno d'acqua	2,161	/	- 2,57

- Variazione della densità dei provini dopo 15 giorni di immersione in soluzione acida di HCl al 5% in peso

Tabella 5.4: Valori di densità pre e post immersione di 15 giorni in soluzione acida di HCl al 5% in peso.

	Prima dell'immersione	Dopo estrazione
Densità media [g/cm³]	2,254	1,830 (-18,81%)
Deviazione standard	0,007	0,031

I valori riportati rappresentano la media su una popolazione mediamente di tre provini.

Dai risultati appena elencati è possibile fare le seguenti osservazioni:

- Per quanto riguarda la stagionatura in ambiente umido, la densità risulta pressoché costante nel periodo di stagionatura, con una lievissima riduzione (di circa 1 punto percentuale) nella valutazione a fine lavoro; è importante tuttavia affermare che quest'ultima è stata effettuata su un'altra serie di provini. La variazione, non eccessiva, potrebbe essere quindi dovuta a operazioni di compattazione non perfettamente uguali, essendo queste compiute manualmente nella prima fase.
- Confrontando le densità relative ai provini stagionati in ambiente umido con quelle dei campioni stagionati in ambiente secco (non umido) si può notare una differenza minima. La densità media della popolazione stagionata in ambiente umido risulta infatti superiore solamente dello 0,85%.
- La stagionatura in bagno d'acqua, come evidente in Tabella 5.3, influisce sulla densità in modo lievemente negativo e più marcato, con una diminuzione percentuale vicina al 2,5%.
- Diversa è la situazione per l'immersione in soluzione acida di HCl al 5% in peso: l'aggressività della soluzione ha portato infatti ad una diminuzione attestabile al 18,81%.

Questo dato, estremamente significativo, denota una sofferenza marcata del materiale se posto in questo tipo di ambiente, come verrà più dettagliatamente discusso nel seguito.

5.1.2 Sviluppo di proprietà meccaniche durante stagionatura

Come da piano sperimentale (Par. 4.1), durante la stagionatura è stato investigato lo sviluppo di proprietà meccaniche, con differenti pianificazioni di test a seconda delle modalità di maturazione e ovviamente della disponibilità del macchinario utilizzato per effettuare le prove.

Di seguito verranno quindi illustrati i risultati, suddivisi per tipologia di stagionatura.

Può essere utile ricordare che, come descritto nel par. 3.5.3, i provini sono identificati da un codice che nell'ordine si compone da: una lettera per indicare il progressivo delle serie colate, un codice di tre lettere per indicare la tipologia di miscela impiegata (in particolare, il codice MGL denota la malta geopolimerica CSL/loppa) e un progressivo numerico a due cifre per distinguere i provini e indicarne l'ordine di colata.

➤ Stagionatura in ambiente umido

Considerata la più promettente, la stagionatura in ambiente umido è stata attentamente monitorata, con test meccanici a 2, 8, 13 e 30 giorni dalla formatura, nonché a fine lavoro.

In Tabella 5.5 compaiono i risultati dei test meccanici di resistenza a flessione e a compressione, correlati di valori medi e deviazioni standard.

Tabella 5.5: Risultati dei test meccanici effettuati durante stagionatura umida, sui provini della serie aMGL

Giorno di test	Identificativo provino	Resistenza a flessione [MPa]	Resistenza a compressione [MPa]	
2	aMGL10	4,4	20,0	20,9
	Res. a flessione media= 4,4 MPa		Res.a compressione media= 20,5 MPa Deviazione standard= 0,58	
8	aMGL01	5,3	40,8	40,4
	aMGL02	5,9	35,5	37,3
	aMGL03	4,9	35,1	34,9
	Res. a flessione media= 5,4 MPa Deviazione standard= 0,50		Res. a compressione media= 37,3 MPa Deviazione standard= 2,67	
13	aMGL04	6,3	48,4	45,8
	aMGL05	7,6	56,1	58,4
	aMGL06	6,6	57,6	54,6
	Res. a flessione media= 6,8 MPa Deviazione standard= 0,68		Res.a compressione media= 53,4 MPa Deviazione standard= 5,17	
30	aMGL07	10,9	72,6	68,8
	aMGL08	11,7	59,2	72,4
	aMGL09	11,5	69,4	71,5
	Res. a flessione media=11,4 MPa Deviazione standard= 0,41		Res.a compressione media= 69,0 MPa Deviazione standard= 5,06	

Questi valori, se riportati graficamente in funzione del tempo, possono rappresentare in modo molto buono l'andamento e lo sviluppo delle proprietà meccaniche, come indicato in Fig. 5.1 e 5.2.

A scopo di confronto, sono stati inseriti in questi grafici i dati relativi a una malta cementizia standard, realizzata nell'ambito di un'altra sperimentazione condotta dal gruppo di ricerca che ha supervisionato questa tesi, secondo le indicazioni della normativa UNI EN 196-1, paragrafo 6.1.

Nello specifico, la miscela cementizia in questione, è stata realizzata con un rapporto acqua/cemento pari a 0,5, un rapporto sabbia/cemento pari a 3 e impiegando rigorosamente sabbia normalizzata.

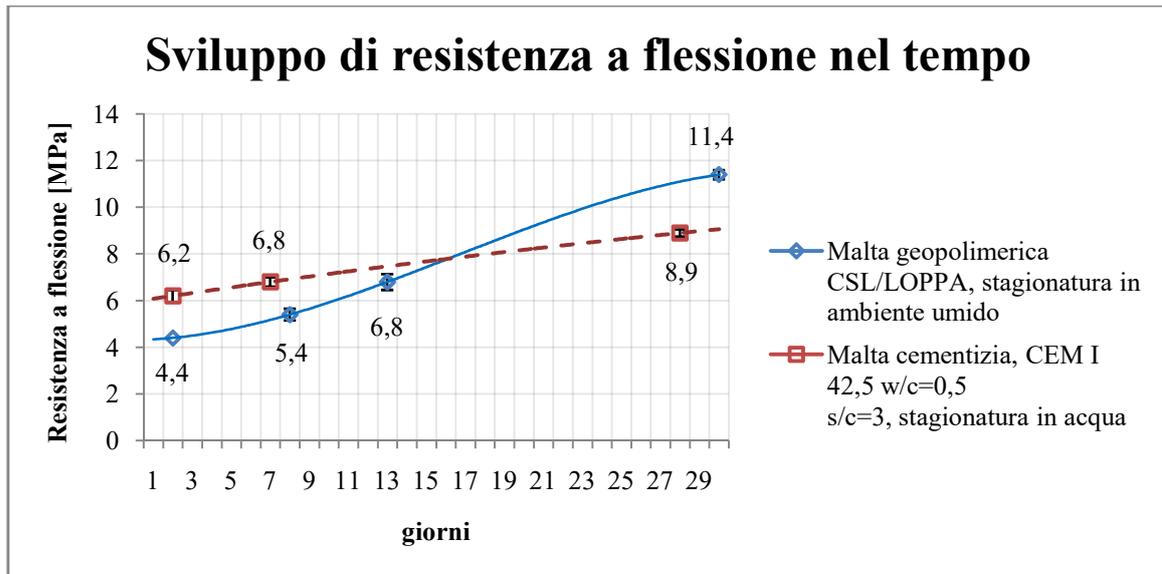


Figura 5.1: Andamento delle proprietà meccaniche di resistenza a flessione della malta geopolimerica presa in analisi (in blu) e, per confronto, di una malta cementizia standard (in rosso).

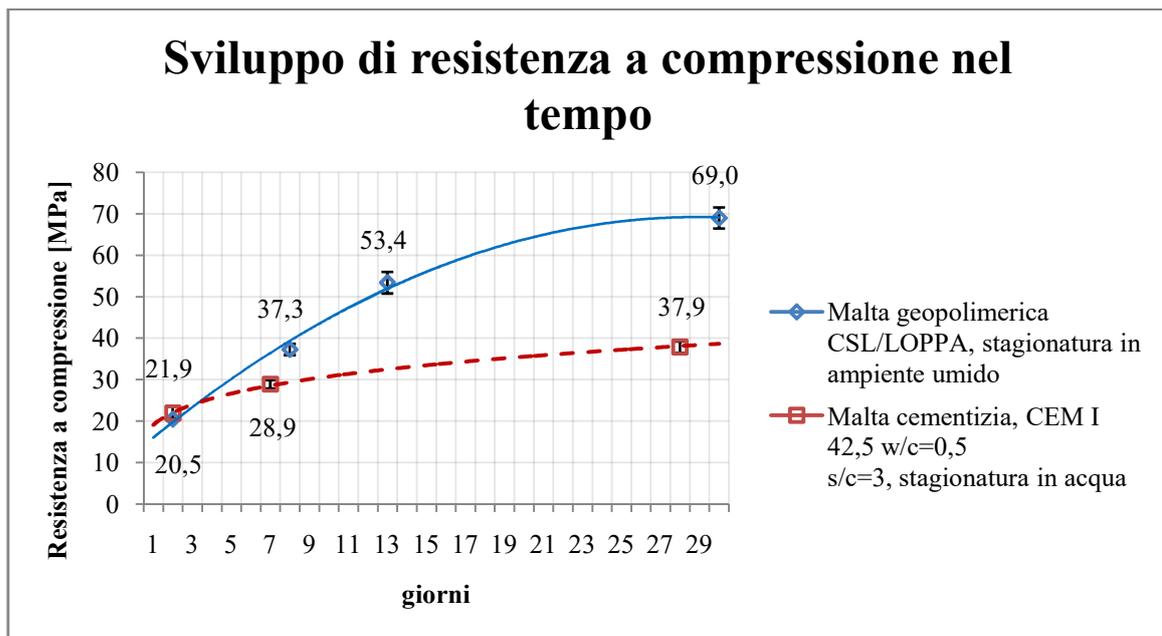


Figura 5.2: Andamento delle proprietà meccaniche di resistenza a compressione della malta geopolimerica presa in analisi (in blu) e, per confronto, di una malta cementizia standard (in rosso).

➤ Stagionatura in ambiente secco (non umido)

In questo caso la stagionatura è stata effettuata in atmosfera ambiente, senza particolari accorgimenti.

Presupponendo risultati non rilevanti, è stata operata la scelta, in fase di definizione del piano sperimentale, di effettuare test meccanici esclusivamente a fine stagionatura.

I valori meccanici determinati sia a flessione che a compressione avvalorano questa ipotesi. Infatti, si ottengono resistenze medie pressappoco dimezzate rispetto ai valori determinati a seguito di stagionatura ad umido per un tempo analogo.

E' tuttavia necessario sottolineare che, sebbene inferiori rispetto a quelli della stessa miscela stagionata in ambiente umido, i valori meccanici qui determinati sono del tutto confrontabili con quelle di una malta tradizionale di cemento di media resistenza.

Inoltre, a fine lavoro e sulla medesima serie, sono stati nuovamente effettuate prove meccaniche, al fine di poter ragionare sui livelli di resistenza acquisiti a medio-lungo termine.

In Tabella 5.6 sono riportati i risultati ottenuti.

In questo caso si osserva che una stagionatura prolungata in ambiente secco, è favorevole allo sviluppo ulteriore della resistenza meccanica.

Tuttavia in letteratura è possibile trovare alcuni studi riguardanti l'analisi delle proprietà a lungo termine lievemente contrastanti con questa osservazione. In particolare una ricerca relativa ad una miscela geopolimerica a base di loppa, indica una variazione pressoché irrilevante dal 28esimo al 540esimo giorno di stagionatura [1].

Tabella 5.6: Risultati dei test meccanici effettuati a fine stagionatura secca (non umida) e a fine lavoro, sui provini della serie eMGL.

Giorno di test	Identificativo provino	Resistenza a flessione [MPa]	Resistenza a compressione [MPa]	
28	eMGL 01	5,2	31,6	33,2
	eMGL02	7,0	40,5	37,0
	Res. a flessione media= 6,1 MPa Deviazione standard= 1,29		Res.a compressione media= 35,6 MPa Deviazione standard= 4,01	
Fine lavoro	eMGL03	8,4	41,9	46,6
	eMGL04	7,3	40,2	42,8
	eMGL05	8,5	40,6	38,6
	Res. a flessione media= 8,1 MPa Deviazione standard= 0,66		Res.a compressione media= 41,8 MPa Deviazione standard= 2,78	

➤ Stagionatura in bagno d'acqua demineralizzata

La terza condizione di maturazione presente in questo lavoro di sperimentazione è stata quella in bagno d'acqua demineralizzata.

Come nelle casistiche in ambiente umido, anche in questo caso è stato deciso di seguire lo sviluppo di proprietà meccaniche lungo tutto l'arco temporale della stagionatura, effettuando quindi test a 5, 15 e 31 giorni dalle operazioni di formatura.

I risultati, visibili in tabella 5.7, si riferiscono a prove meccaniche effettuate immediatamente dopo estrazione dal bagno di acqua.

Questa scelta ha tuttavia di fatto reso impossibile la determinazione delle densità dei provini testati, dato l'importante quantitativo di acqua residua assorbito dai provini; la misura sarebbe infatti risultata falsata da questo fattore.

Tabella 5.7: Risultati dei test meccanici compiuti durante stagionatura in bagno d'acqua demineralizzata.

Giorno di test	Identificativo provino	Resistenza a flessione [MPa]	Resistenza a compressione [MPa]	
5	fMGL01	6,4	32,8	29,9
	fMGL02	5,0	28,8	29,9
	fMGL03	5,3	31,8	27,7
	Res. a flessione media= 5,6 MPa Deviazione standard= 0,73		Res.a compressione media= 30,1 MPa Deviazione standard= 1,88	
15	fMGL07	4,5	37,0	40,4
	fMGL08	7,0	35,3	38,7
	fMGL10	7,1	36,1	38,5
	Res. a flessione media= 6,2 MPa Deviazione standard= 1,44		Res.a compressione media= 37,7 MPa Deviazione standard= 1,88	
30	fMGL04	2,1	45,2	39,3
	fMGL05	8,8	45,5	46,0
	fMGL06	8,3	49,0	42,9
	Res. a flessione media= 6,4 MPa Deviazione standard= 3,76		Res.a compressione media= 44,6 MPa Deviazione standard= 3,3	

La rappresentazione grafica di questi valori è visibile in Figura 5.3 e 5.4; in questi grafici sono presenti, per confronto, anche i valori ottenuti durante la stagionatura in ambiente umido.

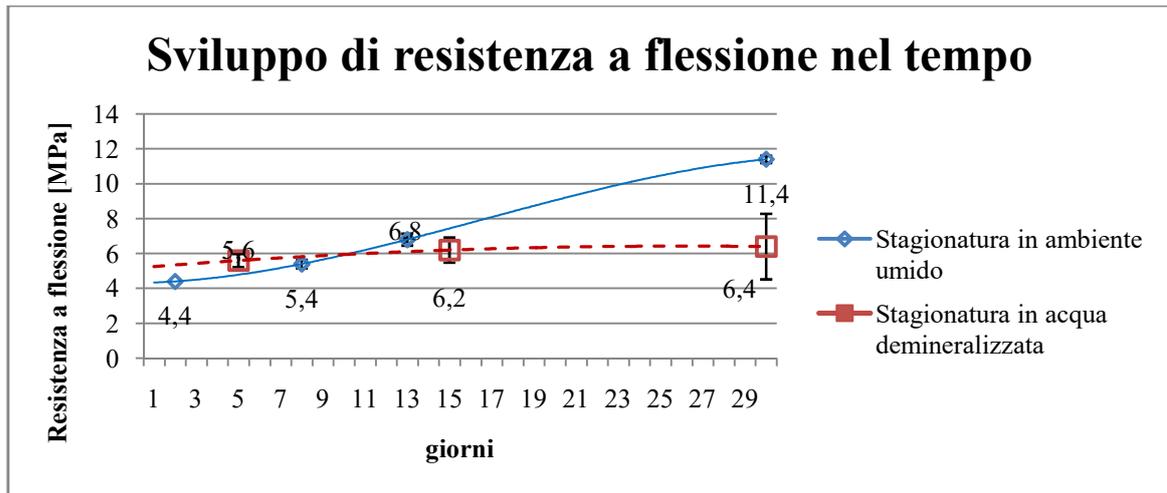


Figura 5.3: Andamento delle proprietà meccaniche di resistenza a flessione della malta geopolimerica stagionata in bagno d'acqua demineralizzata (in rosso) e, per confronto, della stessa miscela stagionata in ambiente umido (in blu).

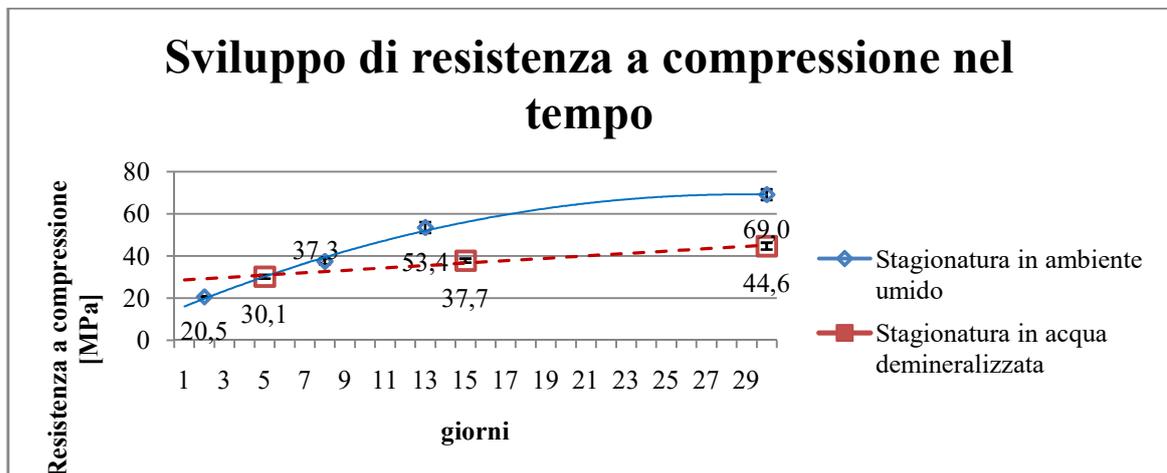


Figura 5.4: Andamento delle proprietà meccaniche di resistenza a compressione della malta geopolimerica stagionata in bagno d'acqua demineralizzata (in rosso) e, per confronto, della stessa miscela stagionata in ambiente umido (in blu).

5.1.3 Prove di durabilità

➤ Immersione in acqua dopo 25 giorni di stagionatura in ambiente umido

Al fine di verificare l'influenza di un'immersione in acqua, effettuata su provini quasi completamente stagionati in ambiente umido, sulle proprietà meccaniche del materiale, è stata effettuata una serie di test su campioni posti in questa condizione, prendendo come riferimento i provini completamente stagionati in ambiente umido (30 giorni) della serie aMGL.

L'immersione, della durata di 10 giorni, è stata adeguatamente monitorata, al fine di evitare che un'evaporazione eccessiva lasciasse i provini parzialmente esposti all'aria.

In Tabella 5.8 sono presenti i risultati relativi ai provini posti in immersione.

Tabella 5.8: Risultati dei test meccanici dei provini immersi in acqua. L'immersione, della durata di 10 giorni, è iniziata dopo 25 giorni di stagionatura in ambiente umido.

Giorno di test	Identificativo provino	Resistenza a flessione [MPa]	Resistenza a compressione [MPa]	
38	dMGL08	6,9	80,4	77,6
	dMGL09	7,7	77,0	74,8
	Res. a flessione media= 7,3 MPa Deviazione standard= 0,63		Res.a compressione media= 77,5 MPa Deviazione standard= 2,33	

Nel paragrafo successivo verranno analizzati nel dettaglio i risultati ottenuti.

➤ Prove di resistenza al gelo

Come già evidenziato nel Par. 4.1, sono stati effettuati due differenti test di resistenza al gelo; differenti tra loro esclusivamente per il grado di stagionatura dei provini sottoposti alla prova.

Nel primo caso infatti la procedura di test è iniziata dopo soli 10 giorni di stagionatura in ambiente umido mentre nel caso successivo si è attesa la completezza del periodo di maturazione (30 giorni).

Per comodità, i due test sopra descritti verranno indicati rispettivamente come test di resistenza al gelo n°1 e n°2.

Come ovvio, dopo questa procedura di prova, accuratamente descritta nel par. 4.4.1, i provini sono stati testati meccanicamente per verificare i livelli di resistenza e confrontarli con quelli di campioni testati senza essere sottoposti a ciclaggio termico.

In particolare, i valori di resistenza dei provini sottoposti ai test di resistenza al gelo sono confrontabili con quelli relativi a provini testati a fine stagionatura, nelle varie condizioni di stagionatura.

In Tabella 5.9 sono visibili i risultati relativi al test n° 1 mentre in Tabella 5.10 sono elencati i risultati del test n°2.

Tabella 5.9: Risultati meccanici di resistenza a flessione e a compressione dei provini sottoposti a test n°1 di resistenza al gelo.

Giorno di test	Identificativo provino	Resistenza a flessione [MPa]	Resistenza a compressione [MPa]	
Fine test gelo disgelo (31 gg dalla formatura)	cMGL01	8,4	68,2	69,9
	cMGL02	8,7	63,6	66,1
	cMGL03	9,9	72,2	65,6
	Res. a flessione media= 9,0 MPa Deviazione standard= 0,82		Res.a compressione media= 67,6 MPa Deviazione standard= 3,14	

Tabella 5.10: Risultati meccanici di resistenza a flessione e a compressione dei provini sottoposti a test n°2 di resistenza al gelo.

Giorno di test	Identificativo provino	Resistenza a flessione [MPa]	Resistenza a compressione [MPa]	
Fine test gelo disgelo (52 gg dalla formatura)	cMGL04	9,7	73,3	59,9
	cMGL05	10,5	79,7	81,4
	cMGL06	10,4	70,6	82,0
	Res. a flessione media= 10,2 MPa Deviazione standard= 0,45		Res.a compressione media= 74,5 MPa Deviazione standard= 8,47	

➤ Prova di resistenza ad attacchi acidi

L'ultima tipologia di test svolto in questo lavoro di sperimentazione ha riguardato il comportamento del materiale in ambienti estremamente aggressivi come, in questo caso, una soluzione acida di HCl al 5% in peso.

I provini da testare, stagionati in atmosfera umida fino al 15esimo giorno, sono stati mantenuti in completa immersione per un periodo di 15 giorni e successivamente testati meccanicamente.

In Figura 5.11 vengono riportati i risultati dei test.

Tabella 5.11: Risultati dei test meccanici sui provini sottoposti a immersione in soluzione acida per 15 giorni, dopo un uguale periodo di stagionatura in ambiente umido.

Giorno di test	Identificativo provino	Resistenza a flessione [MPa]	Resistenza a compressione [MPa]	
31	bMGL01	3,6	17,5	19,8
	bMGL03	3,1	15,0	10,8
	Res. a flessione media= 3,3 MPa Deviazione standard= 0,30		Res.a compressione media= 15,8 MPa Deviazione standard= 3,87	

5.2 Discussione dei risultati

La prima e forse più importante considerazione, in ottica di sostenibilità dei processi produttivi, è la totale assenza di trattamenti termici in fase di stagionatura, correlata da ottimi risultati di resistenze meccaniche; superiori, come già evidenziato nelle Figure 5.1 e 5.2, a quelli mediamente ottenibili in una comune malta cementizia.

Questo risultato si colloca in generale negli innumerevoli punti di forza dei materiali geopolimerici, e nello specifico come un ulteriore incentivo nell'impiego dei fanghi di segazione e loppa in formulazioni geopolimeriche.

Un'altra importante considerazione riguarda sicuramente la differenza di proprietà meccaniche riscontrata al variare delle condizioni di stagionatura, alla fine del periodo di maturazione (stabilito questo, della durata arbitraria di una mese).

I test effettuati, mostrati in Figura 5.5, hanno infatti portato alla luce differenze sostanziali tra i risultati, che eleggono la stagionatura in ambiente umido come quella più efficace per massimizzare lo sviluppo di proprietà meccaniche di resistenza a flessione e a compressione, durante il primo mese di vita del materiale.

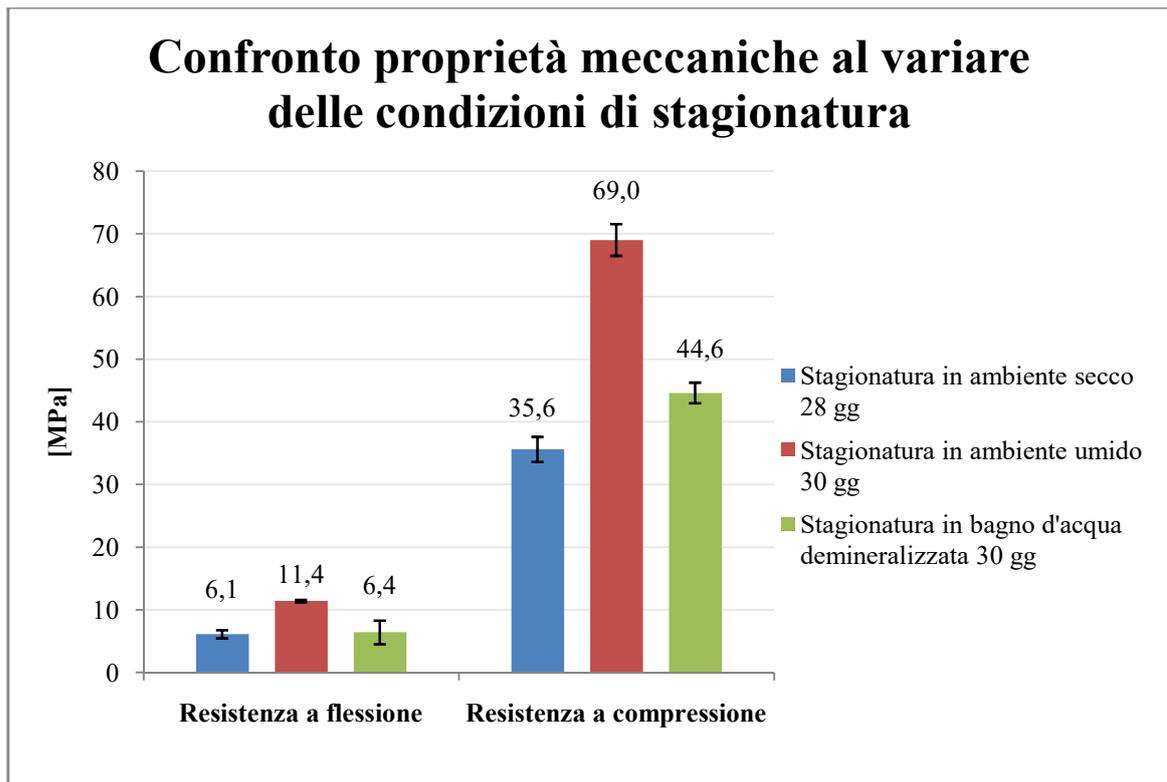


Figura 5.5: Confronto tra le proprietà meccaniche di resistenza a flessione e a compressione di provini stagionati per circa un mese in diverse condizioni di maturazione; precisamente in ambiente secco (barre in blu), ambiente umido (barre in rosso) e in bagno d’acqua demineralizzata (barre in verde).

Prendendo come riferimento proprio la più performante condizione di maturazione, ovvero quella umida, è possibile analizzare percentualmente e nel dettaglio le differenze nei livelli di proprietà meccaniche.

Considerando inizialmente la stagionatura in ambiente secco (non umido), la resistenza a flessione riscontrata a fine stagionatura (a quindi circa un mese di distanza dalle operazioni di formatura) risulta essere pari al 53,4% della corrispondente resistenza a flessione di provini stagionati in ambiente umido, mentre per quanto riguarda le resistenze a compressione la percentuale scende fino al 51,6%.

Le proprietà risultano quindi pressoché dimezzate, penalizzando quindi in maniera pesantissima eventuali possibilità di impiego del materiale così trattato.

Passando alla stagionatura in bagno d’acqua, la situazione migliora leggermente, mostrando tuttavia anche in questo caso alti livelli di criticità.

Le resistenze a flessione e a compressione risultano infatti pari rispettivamente al 56,1% e al 64,7% dei corrispondenti valori di resistenza dei provini stagionati in ambiente umido.

Di conseguenza, anche in questo caso, si riducono in maniera esponenziale le possibilità di applicazione del materiale maturato in queste condizioni.

Valutando ora il decremento di proprietà, sempre avendo a riferimento i valori riscontrati in provini a stagionatura umida e considerando sempre il medesimo lasso temporale di stagionatura (cioè circa un mese), è possibile riassumere i risultati, appena commentati, in Tabella 5.12.

Tabella 5.12: Decremento di proprietà nei provini stagionati in ambiente secco e in bagno d'acqua demineralizzata rispetto a quelli stagionati in ambiente umido.

Variazione percentuale nei livelli di resistenza a flessione e a compressione di provini stagionati in ambiente secco e in bagno d'acqua demineralizzata, rispetto ai valori relativi a provini stagionati in ambiente umido		
	Resistenza a flessione	Resistenza a compressione
Stagionatura in ambiente secco	-46,6%	-48,4%
Stagionatura in ambiente umido	-43,9%	-35,3%

La prova di immersione in acqua demineralizzata ha invece fornito importanti spunti di riflessione per migliorare la comprensione del comportamento di questa tipologia di miscele.

La Figura 5.6 mostra infatti non solo l'assenza di un decremento di proprietà, ma addirittura un miglioramento delle stesse. Questo risultato potrebbe ipoteticamente trovare spiegazione considerando il periodo di immersione come un periodo di stagionatura aggiuntiva, nel quale il materiale possa trovare condizioni adatte a un ulteriore indurimento e, di conseguenza, a un maggior sviluppo di proprietà meccaniche.

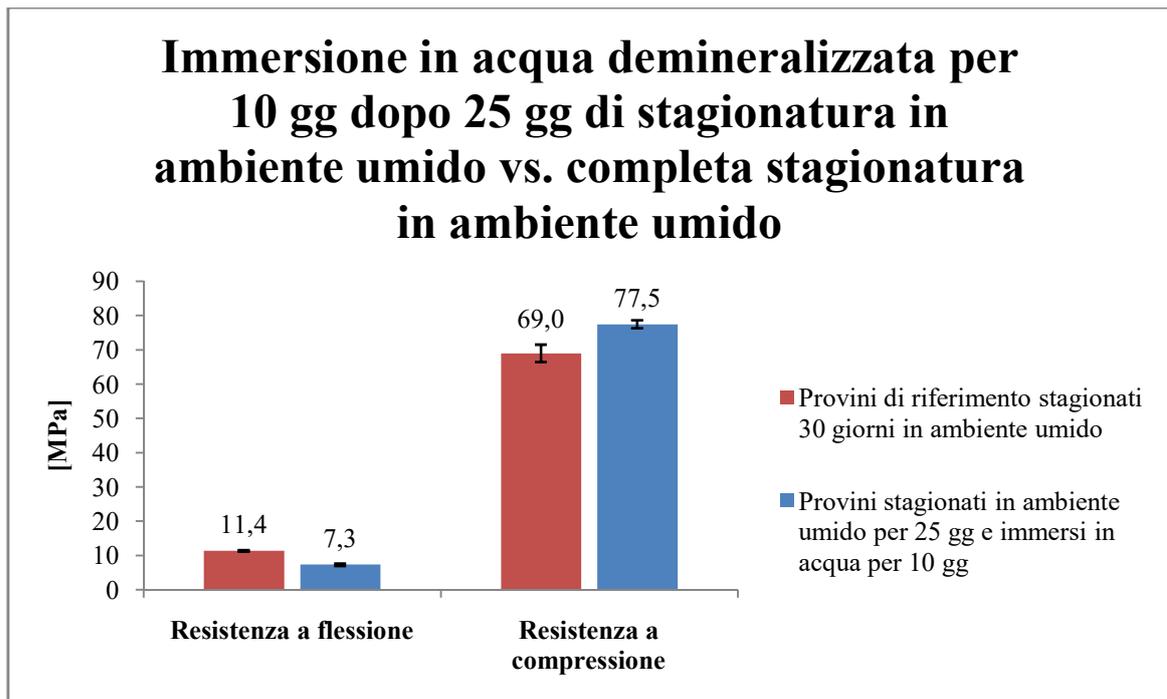


Figura 5.6: Confronto tra resistenze meccaniche a flessione e a compressione di provini sottoposti a immersione post stagionatura in acqua (in blu) e di provini di riferimento stagionati in ambiente umido e non sottoposti a immersione (in rosso).

Sarebbe inoltre interessante approfondire, in lavori futuri, l'analisi sulla compresenza e competitività dei meccanismi di indurimento del geopolimero e della loppa, con analisi XRD e osservazioni FESEM, compiute queste lungo tutto l'arco temporale della stagionatura. Questo lavoro di ricerca, complicato enormemente dalla difficile interpretazione dei risultati di questa tipologia di malte, potrebbe far luce in modo inequivocabile sulle metodiche e sulle cinetiche di indurimento di questa interessante miscela, nonché sulla loro dipendenza dall'ambiente di stagionatura.

Per quanto riguarda i risultati relativi ai test di resistenza al gelo, è possibile ragionare in termini simili, distinguendo le due prove.

Dai risultati del test n°1, mostrati in Figura 5.7, salta infatti subito all'occhio come i risultati a compressione dei provini sottoposti a ciclaggio gelo-disgelo siano estremamente simili a quelli dei provini stagionati in ambiente umido.

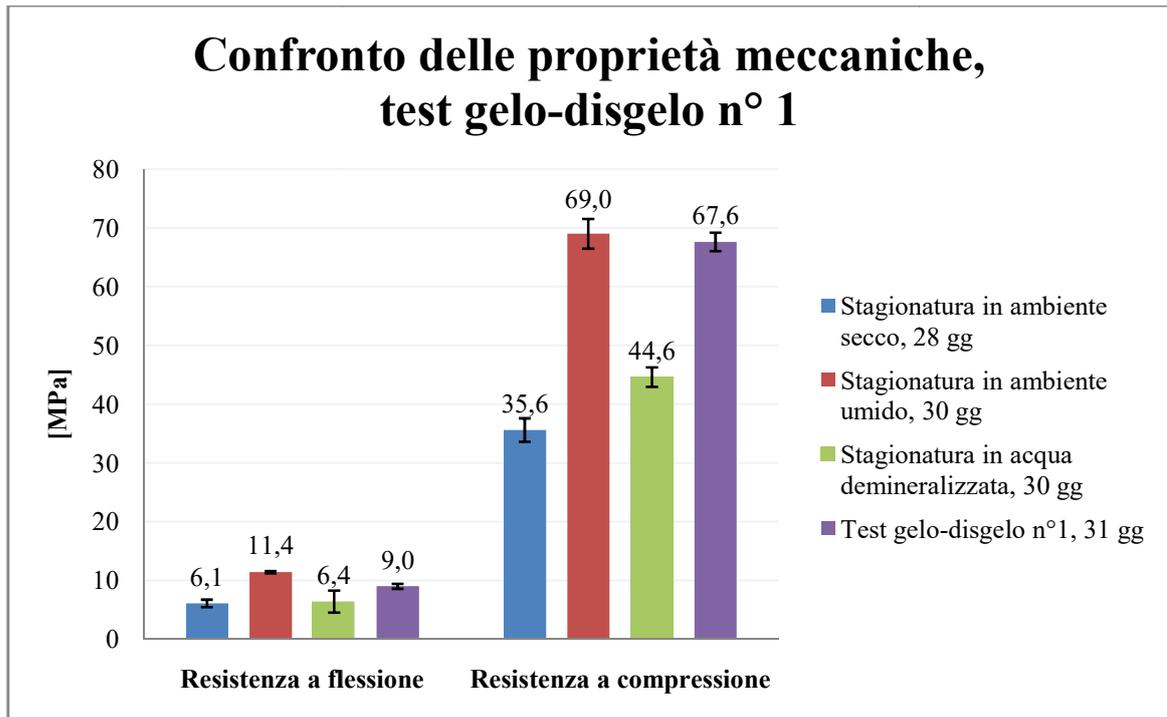


Figura 5.7: Resistenze dei provini sottoposti a test n°1 di resistenza al gelo, in confronto con i risultati relativi a provini stagionati nelle diverse condizioni di maturazione analizzate in questo lavoro di tesi.

Ragionando sulla metodologia di prova e in particolare sul fatto che i provini, in preparazione del ciclaggio, siano stati racchiusi completamente, saturi d'acqua, in una pellicola plastica, si può avanzare l'ipotesi di un analogia con un ambiente di stagionatura estremamente umido.

In questo modo, supponendo che la rigida temperatura di -18°C non influisca in modo negativo sulla stagionatura, è possibile paragonare il periodo di test ad un proseguo di stagionatura, sempre in ambiente umido, giustificando di conseguenza l'analogia di valori sopracitata.

Passando all'analisi dei risultati relativi al test n°2, compiuto iniziando le procedure di prova a fine stagionatura (dopo un mese di mantenimento dei provini in ambiente umido), ed esaminando i risultati presenti in Figura 5.8, è possibile notare come i provini sottoposti a ciclaggio presentino valori di resistenza maggiori di quelli relativi ai provini testati a fine stagionatura umida.

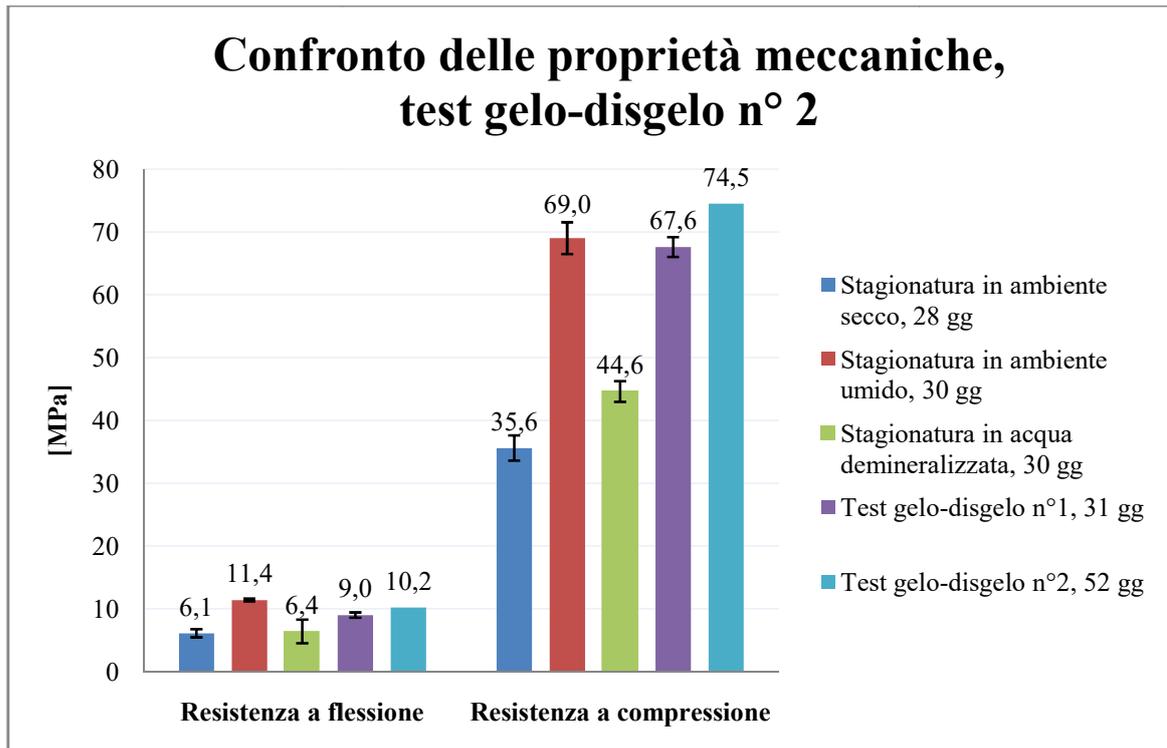


Figura 5.8: Resistenze dei provini sottoposti a test n°2 di resistenza al gelo, in confronto con i risultati relativi a provini stagionati in ambiente secco, umido, in bagno d'acqua e sottoposti al test di gelo-disgelo n°1.

Analogamente alle situazioni precedenti, anche in questo caso è spontaneo fare la medesima riflessione, ovvero ipotizzare che l'ambiente umido mantenuto dalle pellicole in plastica possa aver agito da ambiente di stagionatura, prolungando i suoi benefici, già riscontrati nell'analisi sulle diverse tipologie di maturazione, sullo sviluppo di proprietà meccaniche.

Analizzando materiale presente in letteratura è possibile trovare del materiale riguardante studi sull'influenza della temperatura di curing sullo sviluppo e sull'evoluzione delle proprietà meccaniche del materiale geopolimerico. Questi studi, riferiti a generiche formulazioni geopolimeriche, evidenziano come maturazioni effettuate a temperature maggiori di quella ambiente esaltino la rapidità di acquisizione di resistenze meccaniche, a discapito tuttavia del massimo valore ottenibile, il quale aumenta al diminuire della temperatura di stagionatura. Gli autori di questi studi ipotizzano un analogia con i meccanismi presenti nel cemento, supponendo che la differenza di proprietà massime sia legata alla qualità dei composti formati durante il periodo di indurimento [2].

Queste considerazioni risultano di fatto coerenti con i dati appena analizzati, aprendo la strada a sperimentazioni più mirate, atte a analizzare ulteriormente questo aspetto.

L'ultima prova da discutere resta quella relativa alla resistenza agli attacchi acidi.

In questo caso i risultati, visibili in Figura 5,9 e confrontati con quelli di provini testati a circa metà stagionatura umida, sono poco rassicuranti, denotando un'inaspettata e importante decrescita delle proprietà meccaniche.

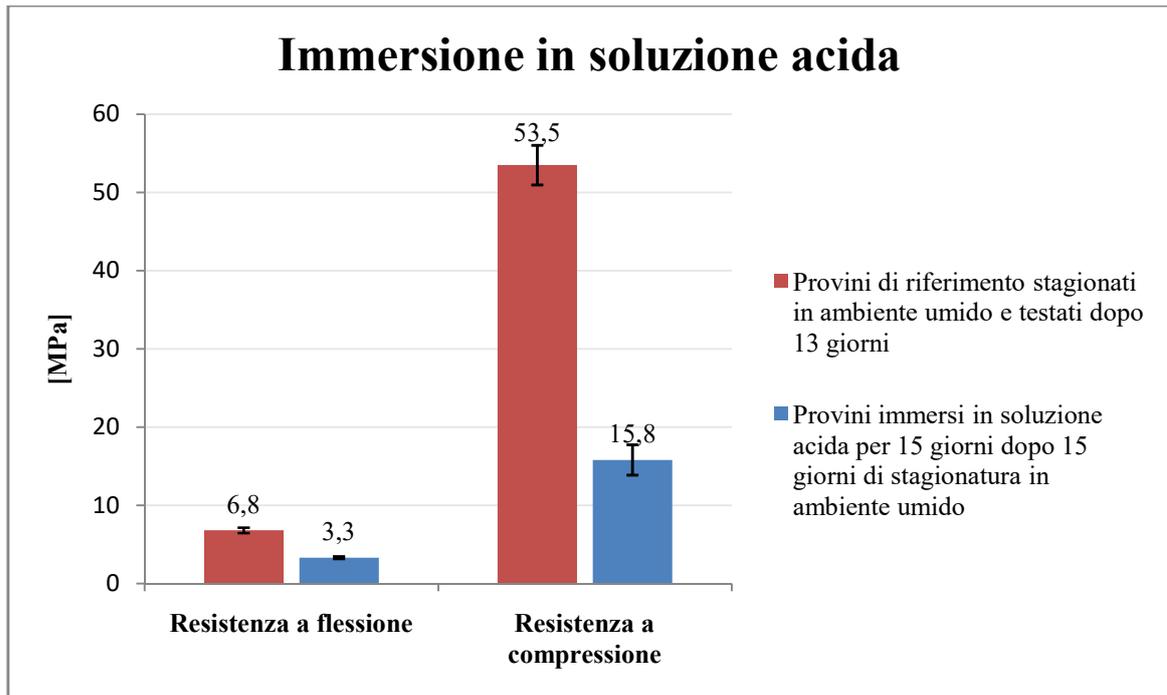


Figura 5.9: Risultati meccanici relativi ai provini immersi in soluzione acida per 15 giorni dopo un periodo di stagionatura umida della medesima durata. In figura sono presenti anche le resistenze di provini non sottoposti a ciclaggio.

Questa consistentissima decrescita, quantificabile in un - 50,81% per le resistenze a flessione e addirittura in un - 70,48% per le resistenze a compressione, evidenzia una grave sofferenza del materiale se posto in ambienti estremamente acidi (si ricorda, come già descritto nel par. 4.4.2, che la soluzione impiegata ha mantenuto valori di pH compresi tra 1 e 2 lungo tutto il periodo di prova, a conferma di un'elevatissima aggressività dell'ambiente di prova).

In Figura 5.10 è visibile, in una sezione dei campioni, il livello di penetrazione della soluzione nel caso dei provini geopolimerici (a sinistra) e nel caso di provini cementizi (a destra), sottoposti a medesima immersione in esperimenti precedenti.

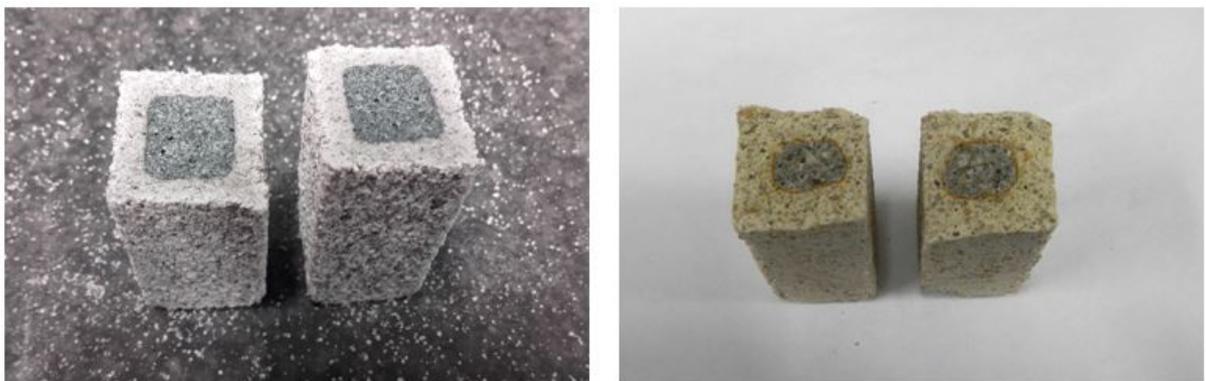


Figura 5.10: A sinistra: Sezione di provini geopolimerici sottoposti a 15 giorni di immersione in soluzione acida. A destra: Sezione di provini in malta cementizia sottoposti alla medesima immersione in precedenti esperimenti.

In conclusione, è di assoluta importanza ricordare che uno dei passi immediatamente successivi della sperimentazione riguardante questa particolare miscela, sarà quello della valutazione della sua sostenibilità (mediante l'analisi della Embodied Energy) in confronto a una malta cementizia standard, per verificare se ai vantaggi tecnologici e di performance riscontrati si associano vantaggi anche dal punto di vista ambientale.

Bibliografia e sitografia

- [1] A. Wardhono, C. Gunasekara, D.W. Law, S. Setunge, “Comparison of long term performance between alkali activated slag and fly ash geopolymer concretes”, Elsevier (2017), *Construction and Building Materials*, pp. 271-279.
- [2] P. Rovnanik, “Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer”, Elsevier (2009), *Construction and Building Materials*, pp. 1176-1183.

Ringraziamenti

*La riconoscenza non deve essere come la neve, che si scioglie e corre via
non appena arriva il sole.
(Mauro Corona)*

Una tesi è a mio avviso la conclusione di un viaggio, e vorrei ringraziare tutti coloro che ne hanno fatto parte, chi in un modo, chi in un altro.

È difficile includere tutti, perdonatemi se non mi riesce.

Un grazie va al gruppo di ricerca con cui ho lavorato per la stesura di ricerca; in particolare alla prof.ssa Palmero, sempre disponibile e cordiale nonché ad Andrea e Daniele, che mi hanno sempre aiutato ed entrambi guru nello sdrammatizzare situazioni potenzialmente disastrose.

Un grazie decisamente sentito va alle gelaterie “Marilù fa il gelato” (consiglio vivamente a chiunque stia leggendo di abbandonare la lettura e farci una visita), le cui squisitezze hanno deliziato il mio palato negli ultimi mesi, alleviando i momenti di sconforto e esaltando quelli di euforia. Nessun dubbio: cinque stelline.

Un grazie ai compagni di sasp e di scalata: complici nel lasciare lembi di pelle sulle prese, coinvolgenti antagonisti in scalcettate sghisanti all’ultimo sangue, sempre presenti per affrontare tiri assimilabili a pali in posti non convenzionali e, in generale, sempre pronti ad affrontare avventure fantastiche (prevalentemente mangerecce).

Un grazie al compare con cui ho preparato “le analisi”, senza il quale forse avrei abbandonato il politecnico in preda alla più cupa disperazione e, restando in tema, un grazie va anche al problema di Cauchy, che, a dirla tutta, non ho mai capito quale fosse, e alla sua soluzione, anch’essa sconosciuta: anonimi promotori di sempre validi spunti per grasse e fragorose risate.

Grazie ai miei coinquilini, agli eccessi d’ira, agli alberi di natale finti e ai brindisi analcolici.

Grazie a Roberto, l’Amico (con la a maiuscola) dell’università, per le sue battute, inaspettate e travolgenti, e per esserci sempre stato.

Un grazie al Biondo, badola onnipresente nonché il fratello che non ho mai avuto.

Grazie a Michi e a Simo. Sarebbe riduttivo scrivere perché li ringrazio.

Grazie anche alla Turasa, morosa del Michi, e a tutta la combriccola!

Grazie a Michaela (questa volta l’ho scritto giusto!) per essermi stata vicina nei momenti meno belli.

Un grazie ai compagni di corso, per le bellissime amicizie che mi hanno regalato.

Grazie ad Andre, per le gite combinate la sera prima in preda a frenesia da farina (neve, beninteso!) e per aver condiviso, nelle stesse, innumerevoli geloni, bollite e barrette energetiche scadute da anni.

Grazie a Daniel, per i ricordi di mille avventure e per tutto il tempo che ha dedicato ad ascoltarmi. Grazie a Vale, per avermelo prestato per così lungo tempo.

Grazie al CUGI, anche se è sempre troppo allenato quando andiamo in montagna, e alla mia famiglia, per avermi sempre sostenuto e incoraggiato.

Grazie a Daniele, per le sedute di studio iperintensivo e perché lui ne sa!

Grazie alla quella forza della natura che è la mia ragazza! Mi rendi felice! (Era questo che ti avevo detto alle Baladin quella famosa sera? Chissà...)

Ed infine, sperando di non aver omissso nessun ringraziamento, un grazie va ai miei genitori! Per tutto l'affetto e l'appoggio che mi hanno sempre dato.

Senza di loro -ne sono certo- tutto questo non sarebbe stato possibile.