

**ALMA MATER STUDIORUM - UNIVERSITÀ DI BOLOGNA**

---

**SCUOLA DI INGEGNERIA E ARCHITETTURA**

*DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CIVILE, CHIMICA, AMBIENTALE E  
DEI MATERIALI - DICAM*

*CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA EDILE – ARCHITETTURA*

**TESI DI LAUREA**

in

Tecnologia dei Materiali e Chimica applicata

**OTTIMIZZAZIONE DI MIX DESIGN DI GEOPOLIMERI A  
BASE DI METACAOLINO E STUDIO DEI RELATIVI  
PROCESSI DI FORMATURA**

CANDIDATO  
Enrico Dall'Olio

RELATORE:  
Chiar.ma Prof.ssa Maria Chiara Bignozzi

CORRELATORE/CORRELATORI  
Ing. Giulia Masi  
Dott.ssa Giuliana Bonvicini  
Dott. Giovanni Ridolfi  
Dott. Ing. Stefania Manzi

Anno Accademico 2016/17

Sessione I

## **Indice**

|  |    |
|--|----|
| <b>ABSTRACT</b> .....  | 1  |
| <b>CAPITOLO I - GEOPOLIMERI</b> .....                        | 3  |
| 1.1 Geopolimeri: un salto nel futuro ecosostenibile .....    | 5  |
| 1.2 Chimica del processo di geopolimerizzazione .....        | 6  |
| 1.3 Rapporti molari e composizione chimica .....             | 9  |
| 1.4 Proprietà dei geopolimeri e possibili applicazioni ..... | 11 |
| <b>CAPITOLO II: GEOPOLIMERI DA METACOLINO</b> .....          | 12 |
| 2.1 Il caolino .....   | 13 |
| 2.1.1 Il metacaolino .....                                   | 15 |
| 2.2 La soluzione attivatrice .....                           | 18 |
| 2.3 Geopolimeri nell'industria ceramica .....                | 19 |
| 2.3.1 Tecniche di formatura .....                            | 19 |
| 2.4 Introduzione ai materiali ceramici tradizionali .....    | 21 |
| 2.4.1 Fasi del processo produttivo industriale .....         | 24 |
| 2.4.1.1 Scelta delle materie prime .....                     | 25 |
| 2.4.1.2 Macinazione .....                                    | 25 |
| 2.4.1.3 Formatura .....                                      | 26 |
| 2.1.4.4 Essiccamento .....                                   | 26 |
| 2.1.4.5 Sinterizzazione e rivestimento .....                 | 27 |
| <b>CAPITOLO III: PARTE SPERIMENTALE</b> .....                | 28 |
| 3.1 Materiali .....  | 28 |
| 3.1.1 Il metacaolino .....                                   | 29 |
| 3.1.2 Soluzione alcalina .....                               | 32 |
| 3.1.3 Quarzo .....   | 33 |
| 3.2 Formulazioni .....                                       | 36 |
| 3.2.1 Impasti per pressatura .....                           | 37 |
| 3.2.2 Impasti per collaggio .....                            | 37 |

|                            |   |           |
|----------------------------|---|-----------|
| 3.3                        | Formatura .....                                     | 38        |
| 3.3.1                      | Pressatura.....                                     | 38        |
| 3.3.2                      | Colaggio.....                                       | 38        |
| 3.4                        | Consolidamento.....                                 | 39        |
| 3.5                        | Caratterizzazione fisica .....                      | 40        |
| 3.5.1                      | Assorbimento d'acqua per saturazione.....           | 41        |
| 3.5.2                      | Assorbimento d'acqua sottovuoto .....               | 43        |
| 3.5.3                      | Lettura del pH.....                                 | 45        |
| 3.5.4                      | Porosimetria a intrusione di mercurio.....          | 46        |
| 3.5.5                      | Microscopia ottica .....                            | 48        |
| 3.5.6                      | Microscopia elettronica a scansione - SEM .....     | 49        |
| 3.5.7                      | Microscopio riscaldante.....                        | 50        |
| <b>CAPITOLO IV:</b>        | <b>RISULTATI E DISCUSSIONE.....</b>                 | <b>52</b> |
| 4.1                        | Preparazione campioni geopolimerici .....           | 53        |
| 4.2                        | Caratterizzazione fisica .....                      | 53        |
| 4.2.1                      | Densità.....  | 53        |
| 4.2.2                      | Assorbimento d'acqua .....                          | 58        |
| 4.2.3                      | Porosimetria ad intrusione di mercurio.....         | 67        |
| 4.2.4                      | Morfologia e microstruttura.....                    | 70        |
| 4.2.5                      | Comportamento alle alte temperature.....            | 75        |
| 4.3                        | Confronti con materiali ceramici tradizionali ..... | 81        |
| <b>CAPITOLO V:</b>         | <b>CONCLUSIONI .....</b>                            | <b>86</b> |
| <b>BIBLIOGRAFIA.....</b>   |   | <b>88</b> |
| <b>RINGRAZIAMENTI.....</b> |   | <b>93</b> |





## ABSTRACT

Il seguente lavoro di tesi si pone come obiettivo di ottimizzare il mix design di materiali geopolimerici a base di metacaolino in modo da ottimizzare il procedimento di formatura tramite pressatura tipico delle piastrelle ceramiche. Si è posta particolare attenzione allo studio della porosità dei campioni ottenuti e alla caratterizzazione del comportamento delle diverse formulazioni geopolimeriche alle alte temperature.

Questa tesi è stata svolta presso i laboratori del Centro Ceramico di Bologna e i laboratori di Scienza e Tecnologia dei Materiali (LASTM) del Dipartimento di Ingegneria Civile, Chimica, Ambientale e dei Materiali (DICAM) dell'Università di Bologna.

I geopolimeri sono polimeri inorganici di origine allumino-silicatica attivati tramite soluzioni alcaline e possono considerarsi materiali ceramici consolidati per via chimica. Il loro studio, ancora di carattere sperimentale, è relativamente recente ed è spinto da un interesse sempre maggiore, in quanto possono considerarsi possibili sostituti più ecosostenibili per il settore dei materiali da costruzione. Uno dei principali vantaggi dei materiali geopolimerici infatti è la bassa temperatura a cui questi vengono consolidati ( $T < 100^\circ \text{C}$ ), consolidamento che determina l'assenza di tensioni interne al materiale dovute a un raffreddamento non uniforme. Inoltre sono più ecosostenibili rispetto ai materiali ceramici tradizionali, perché richiedono nel loro ciclo produttivo un consumo energetico decisamente inferiore. L'abbattimento dei costi energetici rispetto ai materiali ceramici tradizionali, che sinterizzano alle alte temperature ( $T > 1000^\circ \text{C}$ ), è stimato pari a circa il 25-30%.

Il lavoro di tesi si è perciò rivolto alla preparazione di materiali geopolimerici formati per pressatura e tramite colaggio e alla caratterizzazione fisico-morfologica delle formulazioni ottenute, nonché al comportamento di queste alle alte temperature.

Alla luce di una sempre maggiore attenzione della società ai temi della sostenibilità energetica e ambientale, da conseguire soprattutto tramite

un'ottimizzazione delle risorse naturali e valorizzando il riciclo di materiali di scarto, lo studio sperimentale svolto può quindi risultare interessante sotto molteplici punti di vista.

Il lavoro di tesi si è svolto in più fasi di seguito riassunte.

### **Prima fase: ottimizzazione dei mix design per la preparazione di impasti geopolimerici**

La parte iniziale del lavoro sperimentale è stata incentrata sullo studio dell'ottimizzazione delle formulazioni per ottenere impasti geopolimerici a base di metacaolino idonei per la pressatura e il colaggio; sono stati quindi preparate diverse formulazioni ottenute variando diversi parametri di processo, quali il contenuto totale di acqua dell'impasto e la concentrazione di quarzo utilizzato come filler inerte.

Su tali mix è stato individuato il processo di formatura più idoneo dal punto di vista di temperatura di consolidamento, modalità e tempi di cottura ed è stato messo a punto il procedimento ottimale per la preparazione dei materiali, procedimento che è stato poi mantenuto per l'intero decorso dello studio. Nella produzione degli impasti si è deciso di eliminare sistematicamente quelle formulazioni che avevano prodotto materiali con peggiori prestazioni fisiche, come alcune formulazioni testate per il colaggio.

### **Seconda fase: caratterizzazione delle proprietà fisico-morfologiche e del comportamento alle alte temperature dei campioni ottenuti**

Dopo avere preparato i campioni, su di essi sono state eseguite le prove di assorbimento d'acqua e porosimetria ad intrusione di mercurio, per valutare le caratteristiche fisiche dei vari impasti prodotti, osservazioni al microscopio ottico e al microscopio a scansione elettronica, per analizzare i campioni selezionati dal punto di vista microstrutturale e morfologico e prove al microscopio riscaldante, per studiarne il comportamento alle alte temperature.

I risultati ottenuti sono stati messi a confronto con quelli dei materiali ceramici tradizionali, per avere indicazioni sulla potenzialità dei prodotti a base geopolimerica come alternativa alla produzione di piastrelle ceramiche.

## CAPITOLO I

### GEOPOLIMERI

Il termine “geopolimero” fu per la prima volta introdotto nel 1970 dal ricercatore francese Joseph Davidovits, intendendo una classe di materiali inorganici composti ottenuti dalla reazione di una polvere ad elevato contenuto di silice e allumina reattiva, come ad esempio il metacaolino o le ceneri volanti, con una soluzione alcalina [1].

L’interesse verso i geopolimeri è andato crescendo nel tempo, poiché sono vantaggiosi dal punto di vista della sostenibilità ambientale ed economica, rispetto ad esempio ai materiali ceramici o leganti tradizionali per il settore delle costruzioni. Proprio per questo, il settore dell’industria ceramica potrebbe essere uno di quelli a trarre il maggiore vantaggio dallo sviluppo tecnologico che permetta la produzione di questi nuovi materiali [2].

Dal punto di vista chimico, i geopolimeri sono materiali inorganici amorfi derivati dall’attivazione di una materia prima ad alto contenuto di allumino-silicati (superiore all’80% in peso), detto precursore, mediante una soluzione alcalina costituita da idrossidi e silicati di sodio e/o potassio [3]. La reazione del precursore in polvere con la soluzione attivatrice, altamente basica, a temperature inferiori ai 100° C produce il geopolimero, che è l’analogo amorfo delle zeoliti, allumino-silicati cristallini ottenuti da un sistema acquoso ad una temperatura compresa fra 100° C e 250° C [4,5].

Recentemente è stata proposta da parte della commissione tecnica RILEM 224-AM una definizione alternativa per i materiali geopolimerici: “I materiali geopolimerici sono essenzialmente alluminosilicati attivati con una soluzione alcalina, escludendo qualsiasi altro materiale ad attivazione alcalina che necessita quindi di una classificazione a parte” [6].

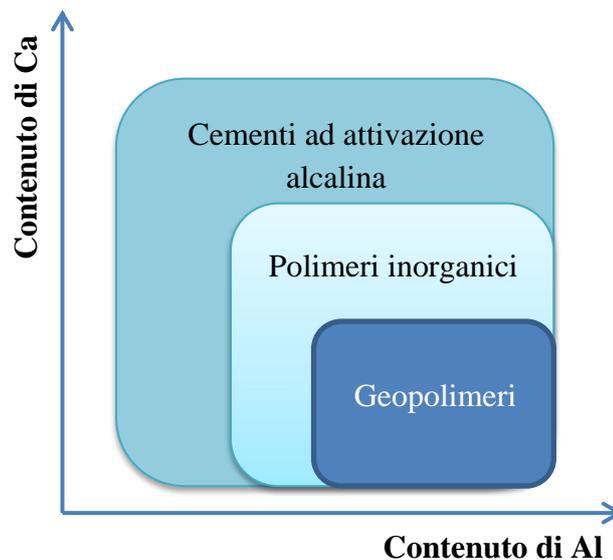
Inoltre questa nuova classe di materiali è interessante per diverse caratteristiche già investigate in diversi studi, tra le quali:

- costi di produzione contenuti dovuti alla bassa temperatura di consolidamento (inferiore ai 100°C);

- stabilità dimensionale entro un ampio intervallo di temperatura;
- possibilità di produzione in situ;
- possibilità di proprietà aggiuntive ottenibili tramite additivi per produrre materiali compositi, resistenti alle alte temperature, isolanti termici e/o acustici.

I geopolimeri possono essere considerati dei materiali ceramici consolidati tramite una reazione alcalina (*Alkali Bonded Ceramics*) [7]. Quello che maggiormente li differenzia dai materiali ceramici tradizionali è il fatto che il consolidamento non avviene per sinterizzazione a oltre 1000° C ma per effetto di una reazione chimica, a temperatura ambiente o comunque solitamente inferiore a 100° C, presentando però proprietà meccaniche e chimico-fisiche confrontabili con quelle dei materiali ceramici tradizionali [4,7].

I materiali ad attivazione alcalina comprendono quindi una varietà di leganti inorganici derivati dalla reazione di un sale di metallo alcalino con una polvere a base di silicati, in cui sono inclusi anche i clinker. Un sottoinsieme di questa famiglia è quello dei polimeri inorganici, caratterizzati da un maggiore contenuto di Al e Na e anche da una microstruttura disordinata e una maggiore reticolazione delle catene silicatiche rispetto ai cementi tradizionali. Un altro sottoinsieme di questi materiali sono appunto i geopolimeri, inclusi nella zona a più alto tasso di Al e Na e minimo contenuto in Ca, come mostrato in Figura I.1 [7].



**Figura I.1:** Proposta di classificazione di "materiali attivati con alcali" secondo J.S.J van Deventer e J.L.Provis

## **1.1 Geopolimeri: un salto nel futuro ecosostenibile**

La ricerca scientifica sui geopolimeri si è sviluppata a partire dalla necessità sempre più pressante di riciclare e riutilizzare nei processi produttivi una vasta gamma di materiali altrimenti inutilizzati, come scarti industriali [8]; ciò comporta una minore richiesta di energia in fase di produzione e globalmente permette di abbattere l'impatto ambientale dell'intero ciclo produttivo, aspetto tutt'altro che secondario per il settore ceramico ed edilizio, in generale. Proprio il settore delle costruzioni è uno dei maggiori responsabili dell'inquinamento ambientale e del consumo di risorse naturali. Alcune stime dicono che in Europa circa il 45% dell'energia prodotta è utilizzato dal settore edilizio e il 50% di emissioni di CO<sub>2</sub> e altri gas serra sono prodotti dal settore delle costruzioni [9]. Nel dettaglio, la produzione industriale di materiali edili genera emissioni prevalentemente gassose, dovute ai processi di combustione [10]. Questo aspetto deriva dal fatto che molti prodotti edilizi, fra cui ceramiche, laterizi e cementi, richiedono alte temperature per la loro produzione, pari o maggiori ai 1000° C [4].

La geopolimerizzazione quindi potrà essere in futuro una probabile risposta al problema di ottenere un materiale da costruzione a basso impatto ambientale, necessità che potrebbe andare ad aumentare di pari passo con l'aumento della popolazione a livello globale.

Per produrre geopolimeri si possono evitare elevate temperature di cottura, tipiche degli impianti ceramici industriali [11]. In più, questi materiali possono essere anche prodotti utilizzando una varietà di materiali di scarto. Infatti, i geopolimeri si possono produrre oltre che con materiali naturali, come le pozzolane o le ceneri vulcaniche, e materiali artificiali, come il metacaolino, anche da precursori provenienti da scarti industriali, come le ceneri volanti, la loppa d'altoforno e qualsiasi altra sorgente di allumina e silice purché polverizzata. Per questo motivo sono particolarmente indicati per studiare un nuovo approccio al processo produttivo dell'industria ceramica, tanto più considerando la versatilità di questi nuovi prodotti, impiegabili nell'industria ceramica ma anche automobilistica e aerospaziale, oltre che nell'ambito delle costruzioni o inerti per la gestione dei rifiuti [6].

Lo sviluppo dei geopolimeri o cementi geopolimerici nel campo delle costruzioni è dovuto, in realtà, non solo alle caratteristiche di sostenibilità ambientale, ma anche alle proprietà di resistenza meccanica, al fuoco e agli acidi e di bassa conducibilità termica, proprietà ottenute una volta ottimizzate le formulazioni [3].

## 1.2 Chimica del processo di geopolimerizzazione

I precursori più utilizzati per la produzione di geopolimeri sono il metacaolino e le ceneri volanti, che vengono attivati da soluzioni basiche e poi consolidati a temperatura generalmente prossima a quella ambiente. Non è necessario un riscaldamento per consolidare il materiale, sebbene sia indicato, per permettere al manufatto di avere delle buone proprietà di resistenza meccanica anche dopo poche ore. Una temperatura di consolidamento maggiore a quella ambientale, compresa generalmente tra i 40° C e i 90° C, aiuta in caso di polveri poco reattive e per applicazioni strutturali, soprattutto perchè accelera la geopolimerizzazione [7].

Nel dettaglio, la dissoluzione di precursori allumino-silicatici nella soluzione attivatrice forma oligomeri ( $\text{Si}(\text{OH})_4$  e  $\text{Al}(\text{OH})_4$ ) e una successiva reazione di policondensazione li collega formando un reticolo tridimensionale amorfo [12]. La disposizione finale degli atomi nel geopolimero è funzione del rapporto Si/Al e della natura e quantità della soluzione alcalina, cioè dello ione che compensa la presenza di  $\text{Al}^{+3}$  al posto di  $\text{Si}^{+4}$  nell'unità strutturale tetraedrica.

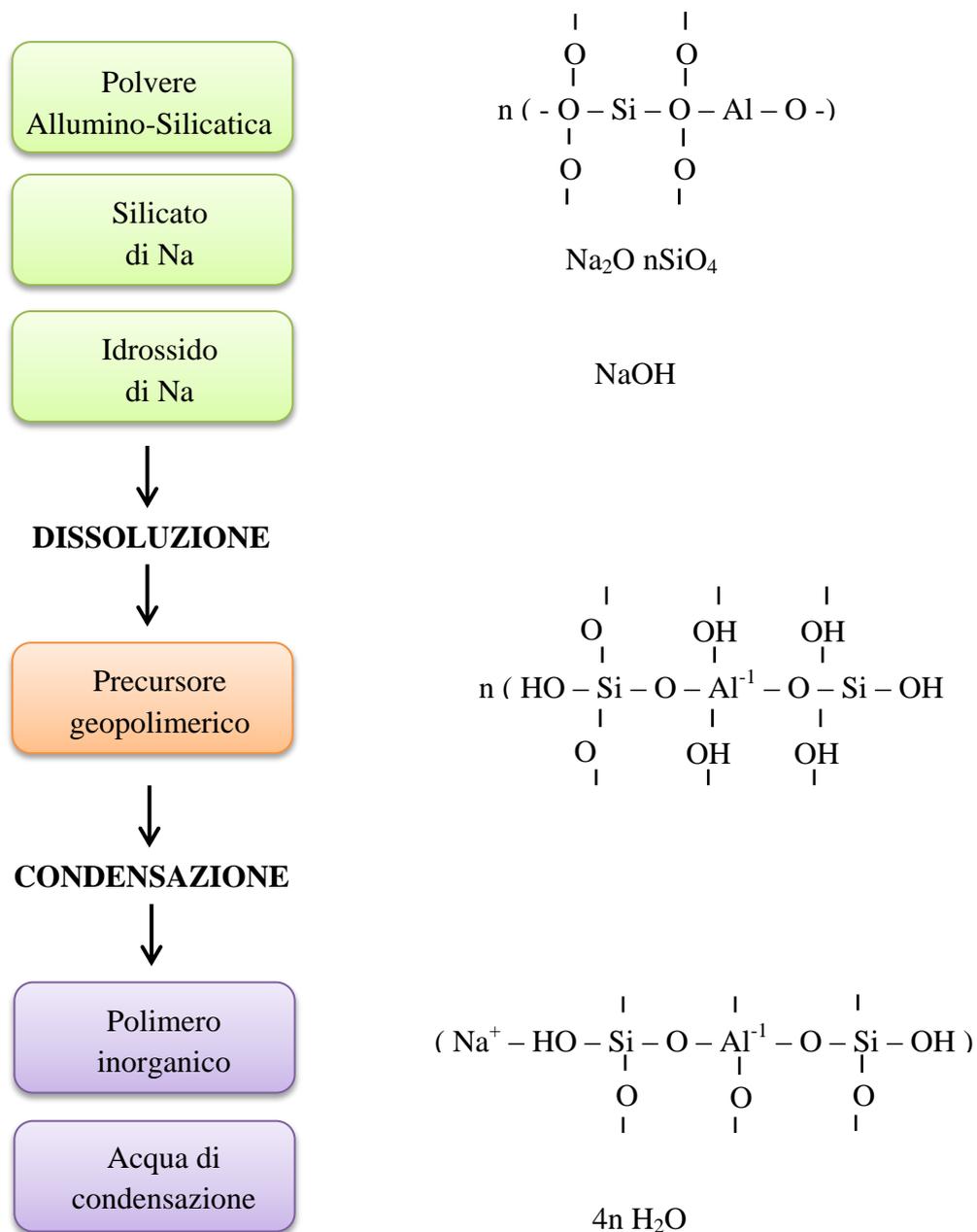
I geopolimeri sono quindi caratterizzati da una struttura tridimensionale reticolata e complessa simile a quella del vetro, essendo amorfa o solo in parte cristallina. Alla base della struttura ci sono tetraedri di  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  collegati attraverso ponti ossigeno, come mostrato in Figura I.2: un tetraedro di  $\text{AlO}_4$  non può mai essere legato direttamente a un secondo  $\text{AlO}_4$ , ma necessitano di un tetraedro di  $\text{SiO}_4$  che faccia da ponte [11].



**Figura I.2:** Struttura tridimensionale dei gruppi  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$ , costituenti la struttura geopolimerica

I tetraedri collegati, con alternanza casuale di atomi di Si e Al, rappresentano dei piccoli gruppi, detti “cluster”, di dimensioni pari a 5-10 nm. Questi sono a loro volta dispersi in una matrice la cui porosità è fortemente influenzata dal rapporto Si/Al: se è  $\approx 1$  la dimensione dei pori varia tra 10 nm e 1  $\mu\text{m}$ , mentre è inferiore per rapporti  $\approx 1.65$  per diventare ancora più fini ( $\approx 5$  nm) per un rapporto molare Si/Al  $\approx 2.5$  [7].

Di seguito, è riportata una semplificazione del processo di geopolimerizzazione (Figura I.3); le diverse fasi sono presentate in modo lineare, tuttavia sono spesso accoppiate e possono avvenire simultaneamente [13,14].



**Figura I.3:** Schema semplificato del processo di geopolimerizzazione

Il processo di dissoluzione delle polveri allumino-silicatiche ha luogo tramite la solubilizzazione basica delle fasi amorfe o semi-cristalline presenti nella materia prima miscelata con la soluzione alcalina di soda o potassa. Le fasi cristalline presenti in partenza nel precursore, invece, sono molto più resistenti chimicamente, perciò vengono attivate soltanto superficialmente. Per questo motivo è bene quindi disporre di un materiale di partenza che presenti il più possibile fasi amorfe, con limitate fasi cristalline [7,15].

Il processo di dissoluzione alcalina può addirittura portare al distacco di interi tetraedri di silice e allumina nelle forme rispettivamente di  $\text{Si}(\text{OH})_4$  e  $\text{Al}(\text{OH})_4$ . Un elevato grado di dissoluzione porta ad una buona lavorabilità della pasta, a plastico e a colo, ed è caratterizzata dalla presenza di numerosi gruppi ossidrilici sulla superficie dei granuli delle polveri. In seguito, si passa attraverso una condensazione, alla formazione di un gel, che è un reticolo tridimensionale irregolare esteso per tutto il volume della pasta. I monomeri quindi si polimerizzano formando reticoli di tetraedri collegati per mezzo di molecole di ossigeno, fornendo la definitiva struttura tridimensionale amorfa o cristallina.

La porosità interconnessa del gel dipende oltre che dal rapporto molare Si/Al, anche dalla quantità di acqua all'interno della soluzione attivatrice, derivata dalla concentrazione più o meno elevata degli alcali (NaOH o KOH) [7]. Durante l'essiccazione, attraverso i pori interconnessi, l'acqua di condensazione può migrare verso la superficie insieme all'acqua in cui era disciolta la base, portando a fratture e fessurazioni, oltre che alla generazione di zone a minore o maggiore densità [7].

Questo processo può quindi provocare stati tensionali che vanno controllati, per evitare che il manufatto si fratturi. Un'accortezza può essere quella di tenere il prodotto sigillato in un sacchetto di plastica per alcune ore, dopo la formatura, per evitare che l'evaporazione dell'acqua sia troppo veloce, così da evitare fessurazioni; un'altra tecnica potrebbe essere quella di inserire inerti come sabbia o fibre all'interno della miscela. In questo caso i materiali aggiunti devono essere chimicamente affini alla matrice geopolimerica, e trattandosi di allumino-silicati possono essere aggregati quarziferi.

Questo perché se la superficie del grano riesce a reagire parzialmente in un ambiente alcalino, possono avere luogo reazioni che incrementano l'adesione con la matrice geopolimerica, rinforzandola meccanicamente [7].

In fase di progettazione della formulazione del geopolimero, è necessario tenere conto del fatto che per ogni tetraedro di  $\text{AlO}_4$  è presente una carica negativa in eccesso rispetto al corrispondente tetraedro di  $\text{SiO}_4$ , perciò questa deve essere compensata da uno ione  $\text{Na}^+$  o  $\text{K}^+$ , derivante dalla soluzione basica aggiunta [7].

Può esserci anche il rischio che, all'opposto, gli ioni positivi siano in eccesso, in una formulazione non ben bilanciata. Materiali di questo tipo subiscono un processo di carbonatazione (ad esempio, con formazione di  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) che potrebbe portare alla formazione di fratture e tensioni assiali potenzialmente distruttive per il manufatto [7].

### 1.3 Rapporti molari e composizione chimica

Davidovits sviluppò questo nuovo tipo di materiale polimerico inorganico che inizialmente venne chiamato poli-sialato, in seguito divenuto “geopolimero”.

La struttura chimica dei geopolimeri è un reticolo tridimensionale di catene poli-sialate, risultante dalla reazione d'idrossilazione e policondensazione di minerali sia naturali sia artificiali, come argille, pozzolana, scorie d'altoforno o ceneri volanti, tramite attivazione alcalina a temperatura inferiore ai  $160^\circ\text{C}$ .

Questi materiali, infatti, possono avere struttura atomica amorfa, simile a quella del vetro, ottenuta a temperature comprese tra i  $20^\circ\text{C}$  e i  $90^\circ\text{C}$ , o cristallina, tra  $150^\circ\text{C}$  e  $200^\circ\text{C}$ , chimicamente simili alla zeolite [7].

La geopolimerizzazione comporta la reazione di precursori geopolimerici, ossia ossidi allumino-silicatici con legami polimerici cedevoli di alcali poli-sialati ( $\text{Si-O-Al}$ ) [16]. I poli-sialati sono anelli di polimeri formati tra  $\text{Si}^{+4}$  e  $\text{Al}^{+3}$  disposti secondo tetraedri con quattro molecole di ossigeno [17].

Dal punto di vista chimico, questo processo si può vedere rappresentato anche dalla seguente formula empirica:



dove M è il catione monovalente di un metallo alcalino, ad esempio  $\text{Na}^+$ , n è il grado di policondensazione e z può assumere valori 1, 2 o 3 [11,17].

Davidovits stesso ha proposto l'esistenza di alcuni limiti nei rapporti molari che formano prodotti geopolimerici resistenti.

Gli intervalli all'interno dei quali si ottengono proprietà soddisfacenti sono:

$M_2O/SiO_2$  da 0,2 a 0,48

$SiO_2/Al_2O$  da 3,3 a 4,5

$H_2O/M_2O$  da 10 a 25

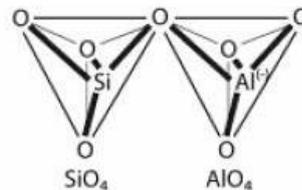
$M_2O/Al_2O_3$  da 0,8 a 16

I valori dei rapporti molari però dipendono anche dalle materie prime, perciò non sempre questi intervalli rappresentano il riferimento per la produzione di geopolimeri più performanti [16]. Oramai in letteratura è possibile trovare i rapporti molari più vari e studi che, pur utilizzando rapporti molari diversi, conducono a caratteristiche fisiche e resistenze meccaniche confrontabili. Spesso in effetti si riscontrano intervalli molto più ampi per il rapporto  $SiO_2/Al_2O$ , che spaziano anche da 1 a 5 [11,17,20].

In seguito, i geopolimeri sono stati raggruppati in tre famiglie (Figura I.4) in base al differente rapporto molare Si/Al:

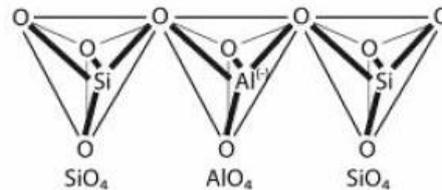
**Si/Al=1** Poli (sialato)

(-Si-O-Al-O-)



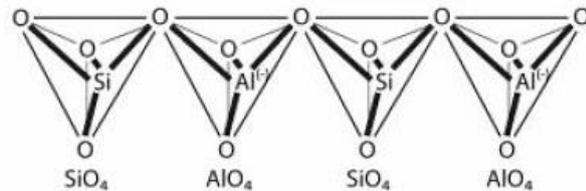
**Si/Al=2** Poli (silosso-sialati)

(-Si-O-Al-O-Si-O-)



**Si/Al=3** Poli (disilosso-sialati)

(-Si-O-Al-O-Si-O-Al-O-)



**Figura I.4:** Geopolimeri allumino-silicatici classificati in base al rapporto Si/Al [21]

## 1.4 Proprietà dei geopolimeri e possibili applicazioni

Le proprietà dei geopolimeri possono variare fortemente a seconda della loro microstruttura, la quale dipende dal processo di formatura, dalla composizione e dalla natura amorfa o cristallina del precursore di partenza. A seconda delle formulazioni e del metodo di formatura, sono state riscontrate in laboratorio alcune proprietà, tra cui:

- elevata resistenza a compressione e tempi rapidi di maturazione [22];
- resistenza a cicli di gelo e disgelo [23];
- resistenza al fuoco fino a 1000 °C senza emissioni nocive [24,25];
- ottima resistenza ad agenti chimici (acidi o soluzioni saline)[26];
- basso ritiro dimensionale [24];
- bassa conducibilità termica [26].

I potenziali campi di applicazione sono quindi molteplici, molti dei quali nel campo dell'edilizia [22]. Fino a oggi i geopolimeri sono stati usati soprattutto come legante, in sostituzione dei normali cementi o calcestruzzi. Un potenziale campo di applicazione è in sostituzione del cemento Portland, visto che i calcestruzzi a base di questo materiale sono ad oggi i più diffusi, e la riduzione di emissioni di CO<sub>2</sub> causato da una produzione a base di geopolimeri potrebbe ammontare a circa l'80% rispetto ai livelli attuali [11].

Per la produzione di geopolimeri come leganti non è necessario l'utilizzo di materie prime pure, come ad esempio il metacaolino, ma si potrebbe ricorrere a scarti industriali come le ceneri volanti, prodotto dalle centrali termiche che usano la combustione di carbone, che risolverebbe il problema di smaltimento [22].

Le potenzialità dei geopolimeri potrebbe essere sfruttata anche per la produzione di materiali ignifughi o rivestimenti refrattari, matrici per materiali compositi, rocce artificiali e decori per ricostruzione di beni culturali, stampi per fonderia e mattoni refrattari, riparazione di cementi e malte a basso costo, leganti per solidificazione e inertizzazione di sostane pericolose e rifiuti in cenere [7].

## CAPITOLO II

### GEOPOLIMERI A BASE DI METACAOLINO

I geopolimeri sono prodotti attraverso l'attivazione alcalina di polveri allumino-silicatiche ottenute da rifiuti industriali, argille calcinate, minerali naturali o miscele di due o più di questi materiali. La microstruttura e le proprietà dei geopolimeri dipendono e cambiano a seconda della natura delle materie prime, anche se le caratteristiche macroscopiche possono apparire simili [28, 29]. Oltre alla composizione chimica, un ruolo fondamentale nel determinare sia i meccanismi di geopolimerizzazione sia le proprietà finali dei prodotti è interpretato dalla storia termica dei materiali di base [30]. La tipologia delle polveri allumino-silicatiche, in particolare, gioca un ruolo preminente nella formazione del geopolimero. Per ottenere la geopolimerizzazione è, infatti, necessario usare materie prime reattive, quindi amorfe, ricche in silicio, come le ceneri volanti e le scorie d'alto forno, e materie prime ricche in alluminio tipo le argille come le caoliniti e le bentoniti [7].

È dimostrato che i geopolimeri prodotti da materie prime calcinate, quali ceneri volanti e/o metacaolino, generalmente riportano maggiori valori di resistenza meccanica rispetto a quelle derivate da materie prime non calcinate; questo induce a pensare che le materie prime calcinate portino a un maggior grado di geopolimerizzazione perché hanno una maggiore reattività in fase di idrolisi alcalina [28, 30]. Il materiale viene infatti modificato mediante un processo termico che ne trasforma la struttura cristallina in amorfa, rendendola così più facilmente lisciviabile. La reattività delle polveri allumino-silicatiche in ambiente alcalino varia come riportato, in ordine decrescente [7]:

metacaolino > zeolite > scorie d'alto forno > ceneri volanti > pozzolana > caolino.

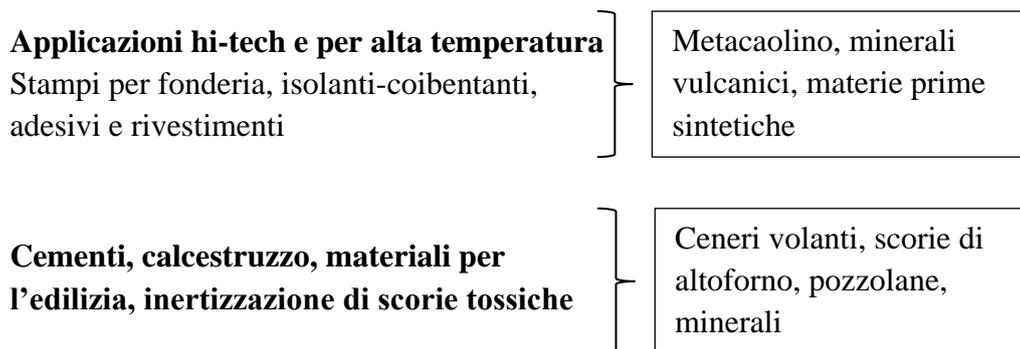
Proprio a causa della sua purezza e reattività in condizioni alcaline, il metacaolino è un candidato ideale come precursore per materiali geopolimerici, nonostante non sia un materiale molto sostenibile dal punto di vista ambientale, visto che viene estratto per calcinazione da un minerale naturale; anche per questo l'interesse verso l'utilizzo di argille comuni e di scorie industriali come

precursori allumino-silicatici è sempre crescente, in virtù dei vantaggi ecologici che quella scelta comporta.

D'altro canto, anche se la reattività del metacaolino è superiore alle altre materie prime, a causa della sua elevata superficie specifica necessita di molta acqua per realizzare impasti lavorabili; per questo sono necessari tempi prolungati di consolidamento rispetto a quanto è possibile con materie di scarto industriale, per esempio, e temperature di consolidamento nell'intorno dei 60 - 80° C per la rimozione totale dell'acqua che non fa parte della struttura del geopolimero [7].

Le materie prime provenienti da scarti industriali infatti hanno una minor richiesta di acqua per rendere l'impasto lavorabile, e questo li rende più adatti ad una presa rapida anche a temperatura ambiente [7].

Questa diversità si riflette anche sul campo applicativo dei materiali geopolimerici, sintetizzato in Figura II.1 in base alle relative materie prime allumino-silicatiche.



**Figura II.1:** Campi applicativi e relative materie prime allumino-silicatiche [7]

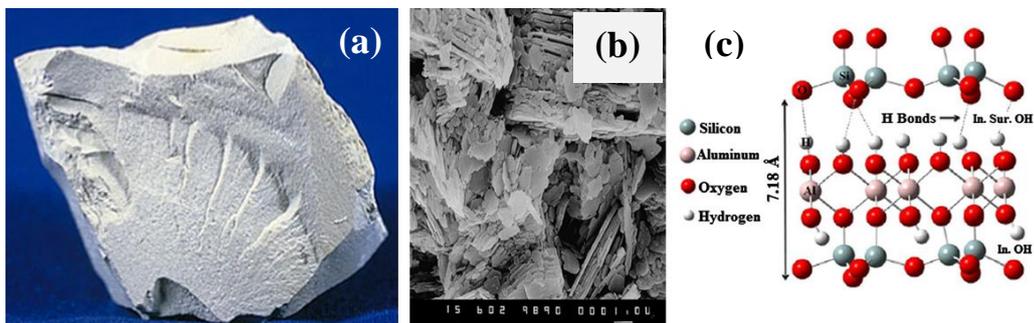
Numerosi studi si sono focalizzati sulla natura delle materie prime, soprattutto in considerazione del fatto che i precursori utilizzati incidono fortemente sulle proprietà dei materiali geopolimerici.

## 2.1 Il caolino

Il caolino è una roccia clastica o detritica coerente che viene prodotto dall'azione dell'acqua meteorica sul feldspato. È un minerale piuttosto tenero costituito in gran parte da caolinite, un minerale silicatico delle argille.

Si presenta solitamente bianco o grigiastro, anche se talvolta assume colorazioni arancio o rossicce per la presenza di ossidi di ferro. Per il suo colore, e in virtù del suo costo modesto, la sua polvere bianca viene largamente usata in numerosi processi produttivi. È infatti un minerale molto versatile, le cui proprietà estetiche, come il colore bianco o la morbidezza, ma soprattutto chimiche, per via della ridotta dimensione delle particelle e l'inerzia chimica, lo rendono adatto ad essere utilizzato come materia prima in molti impieghi industriali differenti. Il caolino è già diffusamente utilizzato nella produzione di cementi, ceramiche, porcellane e laterizi. A seguito di un trattamento di calcinazione, è la materia prima dalla quale si produce il metacaolino.

Appartiene alla famiglia dei fillosilicati, ossia quei silicati che sono caratterizzati da una struttura a strati a simmetria tetraedrica, in cui ogni tetraedro tende a legarsi con altri tre tramite ponti a ossigeno, ed è costituito da strati alternati di silice e allumina in coordinazione, rispettivamente, tetraedrica e ottaedrica [18] (Fig.II.2).



**Figura II.2:** (a) caolinite, (b) tipica morfologia della caolinite osservata al SEM e (c) schema della sua struttura molecolare [17]

Caolinite è il termine con cui in mineralogia si intende l'idrossisilicato di alluminio ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_4$ ), che costituisce il costituente primario del caolino [18]. La caolinite è un materiale argilloso che conferisce plasticità alla materia prima e che durante la cottura si trasforma producendo un materiale stabile. La struttura molecolare della caolinite è composta di fogli di ottaedri di Al e piani di tetraedri di Si, alternati in strati con la seguente composizione teorica in peso: 46.5% di  $\text{SiO}_2$ , 39.5% di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 13.9% di  $\text{H}_2\text{O}$  [18,19].

Le proprietà fisico-chimiche del caolino sono determinanti per il suo utilizzo come materiale industriale, e queste proprietà dipendono da vari fattori, tra cui

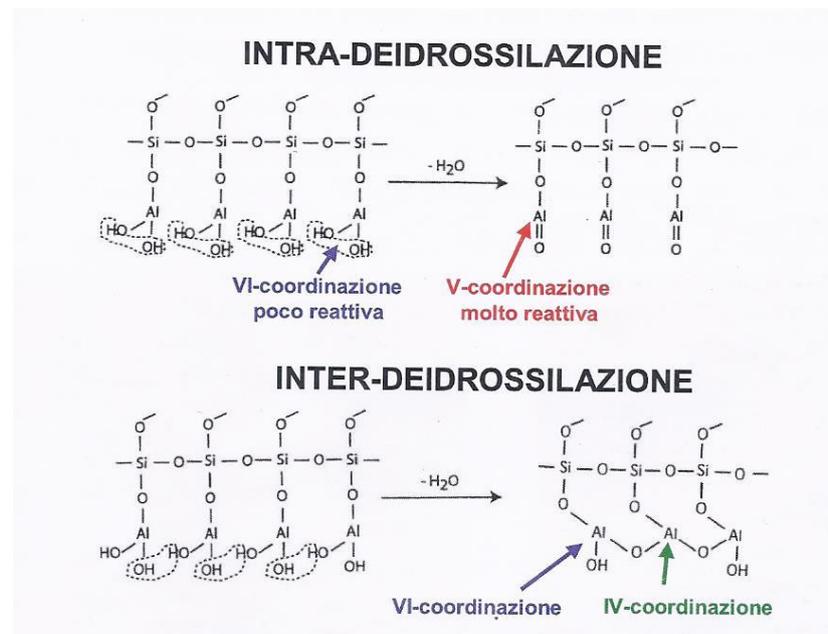
le condizioni geologiche sotto le quali il caolino si è formato e la composizione mineralogica completa del deposito [18].

### 2.1.1 Il metacaolino

Il metacaolino (MK) è una roccia pozzolana naturale ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) prodotta dalla cottura di argille contenenti caolino in un intervallo di temperatura compreso tra  $600\text{-}900^\circ\text{C}$ , durante la quale il materiale ricristallizza trasformandosi in mullite ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{-O}_{13}$ ) o spinello ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) o silice amorfa [18].

La deidrossilazione del caolino inizia già sopra i  $500^\circ\text{C}$  formando il metacaolino, che possiede un intervallo di stabilità compreso tra i  $600$  e i  $900^\circ\text{C}$  [7] e può avvenire in due modi:

- con la intra-deidrossilazione si forma un metacaolino con alluminio prevalentemente in pentacoordinazione ( $\text{Al(V)}$ ). La coordinazione V è la più reattiva ai fini della geopolimerizzazione.
- L'inter-deidrossilazione porta invece alla formazione di alluminio prevalentemente in coordinazione tetraivalente ( $\text{Al(IV)}$ ). Spesso l'inter-deidrossilazione è incompleta e pertanto restano ossidrili legati all'alluminio in coordinazione VI, come nel caolino di partenza (Figura II.2).



**Figura II.3:** Meccanismi di deidrossilazione durante la calcinazione del caolino. [5]

Le condizioni considerate ideali per la intra-deidrossilazione sono una temperatura di 750°C e una bassa tensione in vapore [7].

Oltre al 50-55% di SiO<sub>2</sub> e il 40-45% di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, altri ossidi sono presenti in piccole quantità e rappresentano impurità, come Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, CaO e MgO [18]. Le particelle di metacaolino presentano generalmente diametro compreso tra 0.5 e 5 µm di diametro, un ordine di grandezza inferiore rispetto a quello dei granuli di cemento e uno superiore a quello delle particelle dei fumi di silice. La polvere di metacaolino è solitamente di colore bianco, mentre il fumo di silice è tipicamente grigio scuro o nero (Figura II.4).



**Figura II.4:** (a) polvere di metacaolino come si presenta dopo la calcinazione, polveri allumino-silicatiche; (b) dall'alto in senso orario: loppa d'altoforno, fumi di silice, ceneri volanti e cemento Portland

La reattività del metacaolino dipende dalle caratteristiche intrinseche del caolino di partenza, come morfologia, composizione chimica e mineralogica, e anche dal grado di deidrossilazione, agglomerazione e superficie specifica, che variano in funzione della tecnologia di produzione, cioè della temperatura di calcinazione.

È per questo che non tutti i tipi di metacaolino reagiscono allo stesso modo o portano a prodotti analoghi durante il processo di geopolimerizzazione.

La letteratura esistente si è interessata all'effetto della presenza d'impurità all'interno del metacaolino, alla diversa temperatura di calcinazione, al grado di desidrossilazione del metacaolino o alla loro differente resistenza meccanica, anche in funzione della concentrazione della soluzione attivatrice o della temperatura di consolidamento [31]. È stato mostrato che isolare i campioni per

limitare l'evaporazione dell'acqua, soprattutto per i geopolimeri colati, è molto importante per evitare rotture superficiali e consentire una corretta adesione ad un substrato di materiale ceramico, aspetto non secondario quest'ultimo ad esempio nel campo del restauro. Un altro aspetto che è stato evidenziato è che, in assenza di acqua, la geopolimerizzazione non riesce a completarsi dando vita a impasti troppo friabili, inficiandone in questo modo la durabilità [32].

Si è cercato inoltre, in alcuni studi, di determinare la distribuzione dei pori nei campioni geopolimerici, in funzione della temperatura di consolidamento e del tempo che viene fatto trascorrere tra questo e la prova della misura della porosità [21]. La prova ha evidenziato come al calare della temperatura di consolidamento si abbassi anche il diametro medio dei pori e il tempo di stagionatura prolungato fa sì che i pori calino leggermente in diametro; questo può essere spiegato con il graduale riempimento dei pori più grandi dovuto a un maggior grado di geopolimerizzazione raggiunto, mostrando così che questo processo procede anche a formatura ultimata. Anche la resistenza meccanica aumenta nel tempo, come avviene anche per i calcestruzzi [21]. La differenza sta nel fatto che, nei calcestruzzi, questa raggiunge il 50% già dopo 3 giorni dal getto, e il 70% dopo una settimana, per raggiungere la resistenza caratteristica dopo 28 giorni [33]. Nel caso dei geopolimeri questo può variare a seconda della temperatura di consolidamento. Se questo è avvenuto a temperatura ambiente o al massimo di 50°C, dopo 3 giorni di stagionatura si raggiunge già l'85-90% della resistenza massima sviluppata al termine dei 28 giorni. A partire da temperature di consolidamento superiori invece (60-80° C) è possibile notare come la resistenza si sviluppi già a partire dal primo giorno dal colata, subisca una flessione del 5-10% al terzo giorno e poi risalga di circa la stessa quantità per rimanere stabile fino ai 28 giorni dalla formatura [21].

In un altro studio ci si è focalizzati sui legami esistenti tra porosità, assorbimento d'acqua percentuale, densità e resistenza alla compressione a seconda della diversa durata e temperatura di consolidamento [34]. Porosità e assorbimento d'acqua aumentano all'aumentare della temperatura di consolidamento, così come la densità apparente. Per quanto riguarda invece la resistenza a compressione, si conferma il fatto che aumenta per temperature minori di consolidamento [34].

Un altro aspetto che si è cercato di indagare è il legame tra conduttività idraulica e porosimetria in campioni geopolimerici a base di metacaolino, cercando di approfondire anche il legame esistente tra porosità e silice ( $\text{SiO}_2$ ) [34]. In questo caso sono state trovate deviazioni dal tradizionale rapporto proporzionale tra la conduttività idraulica del materiale e il cubo della loro porosità. Questo indica che la porosità totale, misurata utilizzando il tradizionale metodo della spinta di Archimede, non è sufficiente a caratterizzare la permeabilità dei geopolimeri.

Il diametro medio dei pori, poi, è profondamente influenzato dalla concentrazione di ioni  $\text{OH}^-$  all'interno dell'impasto geopolimerico, mentre la concentrazione di  $\text{SiO}_2$  modifica soltanto la microporosità, quindi la sua influenza sulla distribuzione complessiva della porosità è molto ridotta [35]. Inoltre esiste una relazione lineare tra conduttività idraulica e diametro medio dei pori, facendo sì che le caratteristiche di permeabilità dei geopolimeri possano essere specificate a partire dalla distribuzione dei diametri dei pori, oltre che convenzionalmente dalla porosità e dalla percentuale di assorbimento d'acqua [35].

Inoltre si è indagato anche quale ruolo svolga la reattività del metacaolino in presenza di una soluzione alcalina preparata dissolvendo idrossido di potassio ( $\text{KOH}$ ) e silice amorfa in acqua. È stato trovato che questa reattività può generare la formazione di una o più reti che portano a variazioni nella nanostruttura, le quali possono influenzare in maniera anche sensibile le caratteristiche meccaniche dei materiali ottenuti [15].

## **2.2 La soluzione attivatrice**

Qualsiasi composto a base di silice e allumina, una volta disciolto in soluzione alcalina, può rappresentare un possibile precursore di geopolimeri. La soluzione attivatrice alcalina è un composto dell'elemento del primo gruppo della tavola periodica; tale materiale viene anche detto legante allumino-silicatico attivato in modo alcalino o materiale cementizio attivato in modo alcalino [15]. I tipici attivatori alcalini sono idrossidi, solfati, carbonati e silicati alcalini come  $\text{NaOH}$  o  $\text{KOH}$ , rispettivamente silicati di sodio e potassio, ma anche  $\text{NaCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SiO}_4$  o piccole quantità di clinker. I più utilizzati sono il silicato di sodio e di potassio in soluzione acquosa con

eventuale aggiunta d'idrossidi o silice per modificare il rapporto molare  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  in base al tipo di materia prima e prodotto geopolimerico che si vuole ottenere. Questo è molto importante per due fattori: è noto che il pH è il parametro che più influisce sulla resistenza meccanica. A bassi pH, inoltre, l'impasto rimane molto viscoso e si comporta come un cemento, mentre ad alti pH si abbassa la viscosità e migliora la lavorabilità [5].

### **2.3 Geopolimeri nell'industria ceramica**

I geopolimeri, vista la loro grande versatilità, possono trovare applicazioni in svariati campi, dall'industria ceramica all'ingegneria civile. La loro composizione chimica e struttura mineralogica, simile alle rocce naturali, li rendono materiali sfruttabili anche nell'ambito del restauro e recupero degli edifici.

L'utilizzo della tecnologia dei geopolimeri nella produzione di piastrelle comporterebbe una riduzione del consumo energetico e delle emissioni di gas serra in atmosfera di circa l'80%, rispetto alla produzione tradizionale di piastrelle ceramiche [22], ma bisogna tenere conto che l'utilizzo industriale di un materiale dipende nella maggior parte dei casi, oltre che dalle sue proprietà e dal suo costo, anche dalla facilità con cui è possibile dargli una forma. Per questa ragione, il problema della formatura diventa di vitale importanza per un utilizzo pratico su larga scala, tanto più che per le specifiche caratteristiche dei geopolimeri, alcuni metodi di formatura meglio si adattano a questo scopo. Non esistono numerosi esempi relativi alle diverse tecniche di formatura dei geopolimeri, perché la ricerca scientifica fino ad ora si è maggiormente focalizzata sugli aspetti legati alla formulazione, allo studio delle reazioni chimiche che intervengono nella fase di consolidamento e alle caratteristiche generali del materiale [5].

#### **2.3.1 Tecniche di formatura**

Le tecniche di formatura utilizzabili per i geopolimeri sono le stesse utilizzate per i materiali ceramici tradizionali, ossia pressatura, estrusione e colaggio.

Riguardo la formatura per pressatura non esistono molti studi, tuttavia sono state condotte analisi sul comportamento di mix geopolimerici aventi

un'umidità pari all'8% in peso e pressati ad una pressione pari a 300 MPa [29]. Questi parametri di pressatura sono risultati in una struttura densa e omogenea, avente una microporosità diffusa (96% di pori di dimensioni inferiori ai 100 nm) e un grande aumento di resistenza a compressione rispetto al precursore semplicemente compattato [29].

Le caratteristiche del precursore, del tipo di attivatori alcalini usati, e della durata e temperatura di consolidamento rimangono comunque variabili importanti per lo sviluppo delle proprietà dei geopolimeri, consentendo di creare mix dotati di proprietà adatte alle esigenze specifiche per cui vengono prodotti [29].

L'estrusione, invece, è il processo di formatura in assoluto meno studiato per quanto concerne i materiali a base geopolimerica; questo perchè la difficoltà di ottenere un mix in grado di avere il giusto grado di plasticità e viscosità tale per cui mantenga la forma all'uscita dall'estrusore limita per il momento il successo di questo metodo. Può essere però possibile ottenere buoni risultati aggiungendo al precursore delle fibre di acido polilattico (PLA) spesse pochi  $\mu\text{m}$  [36].

Sono stati infatti testati vari mix, con diversi rapporti  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e differenti temperature di consolidamento, introducendo nel mix geopolimerico delle fibre di PLA di diversi spessori per rapporti dal 13 al 28% in volume. I compositi così prodotti sono stati estrusi con successo e consolidati per 2 giorni a 90° C, e sono state analizzate le caratteristiche di risalita capillare [36].

Il rapporto  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ha una profonda influenza sulle proprietà fisiche: rapporti minori portano ad avere impasti più densi e più resistenti alla flessione; in più il volume di fibre di PLA che è possibile introdurre nei mix cambia a seconda del diametro delle fibre stesse: il numero di quelle che possono essere introdotte decrescono all'aumentare del diametro delle fibre, e il loro spessore influenza anche la risalita capillare, che aumenta all'aumentare del diametro delle fibre [36].

Il colaggio, infine, è una tecnica usata per la produzione di forme complesse a partire da una sospensione versata all'interno di uno stampo; questa è composta dalle materie prime allo stato di polveri disperse in un liquido che, nel caso dei

geopolimeri, è la soluzione acquosa alcalina. In seguito sono aggiunti i reattivi e gli additivi necessari alle reazioni chimiche di consolidamento e al processo di formatura. La sospensione si ottiene per dispersione forzata dei vari componenti e deve avere opportune caratteristiche reologiche che la rendono adatta ad essere versata in uno stampo avente internamente la forma in negativo del manufatto finito [7].

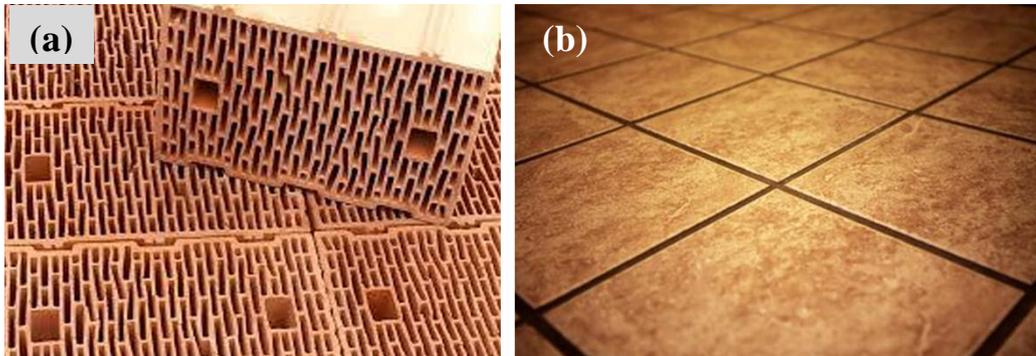
Mentre il colaggio risulta essere tra le tecniche di formatura più utilizzate per i geopolimeri, l'estrusione e la pressatura sono tecniche potenzialmente utilizzabili ma scarsamente utilizzate in letteratura. La pressatura come metodo di formatura dei geopolimeri, su cui ci si è concentrati per gran parte del lavoro di questa tesi, non è stato ancora investigato in modo completo, probabilmente a causa della complicazione di dover ottenere un impasto quasi asciutto con percentuali di acqua in peso inferiori al 10%, dovendo pertanto bilanciare con estrema cura la quantità dei reagenti. È per questo che viene preferito il metodo del colaggio, che permette di utilizzare impasti più fluidi con percentuali d'acqua in peso fino al 30%.

## **2.4 Introduzione ai materiali ceramici tradizionali**

I materiali ceramici sono materiali inorganici costituiti da elementi metallici e non metallici legati fra loro soprattutto da legami ionici e/o covalenti, formati e resi meccanicamente resistenti mediante trattamento termico. La loro composizione può variare da composti semplici a miscele costituite da molte fasi complesse legate tra loro, e questa differenza si riflette anche sulle loro proprietà, sensibilmente variabili a seconda delle materie prime. Questa caratteristica rende i materiali ceramici adatti ad essere utilizzati in diversi campi applicativi, dai prodotti per l'edilizia, a quelli per l'industria chimica o nucleare, ai refrattari. In generale comunque, i materiali ceramici sono duri e fragili, con basse tenacità e duttilità, buoni isolanti elettrici e termici [37].

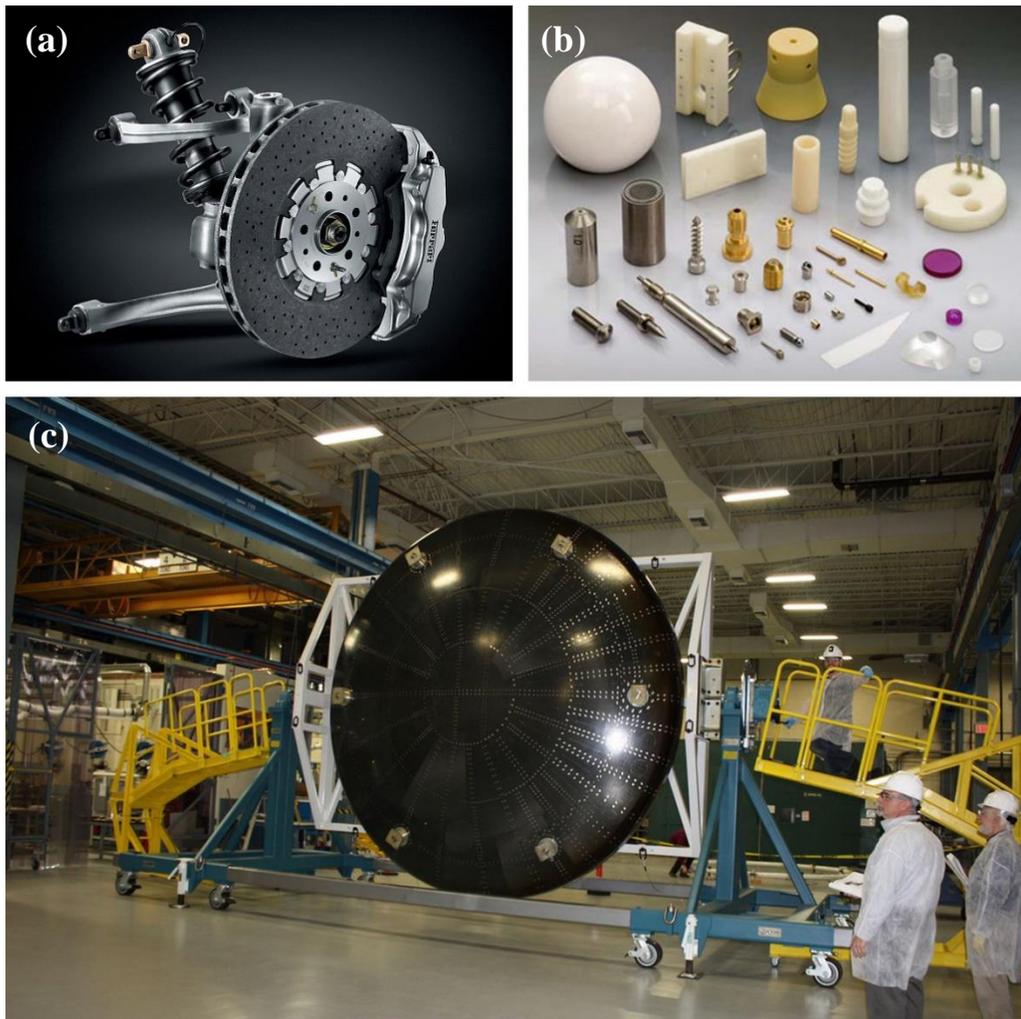
I materiali ceramici possono generalmente essere divisi in tradizionali e avanzati. I primi sono solitamente quelli d'impiego consolidato, ottenuti in massima parte a partire da argilla, silice e feldspati, materie prime largamente diffuse in natura. Rientrano in questo gruppo ad esempio i laterizi, le piastrelle

nell'industria edilizia e la porcellana utilizzata nell'industria elettrica (Figura II.5) [38].



**Figura II.5:** Materiali ceramici tradizionali: (a) laterizi e (b) piastrelle

I ceramici avanzati, invece, caratterizzati da una grande accuratezza nel processo produttivo, si riferiscono alle applicazioni più recenti, e forniscono rilevanti prestazioni strutturali e/o funzionali adattati a specifici settori dell'ingegneria, come la meccanica, la biomedica o l'aerospaziale (Figura II.6) [38]. Un esempio di questo tipo di materiali è l'allumina, o triossido di alluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), apprezzato sin dai primi dell'Ottocento e dotato di una buona combinazione di proprietà meccaniche ed elettriche.



**Figura II.6:** Materiali ceramici avanzati applicati in ingegneria (a) meccanica, (b) biomedicale e (c) aerospaziale

I prodotti ceramici possono essere classificati in due modi, secondo la normativa UNI 14411 [39]:

- classificazione attraverso l'indicazione del tipo di formatura utilizzata e dell'assorbimento d'acqua (A = formatura per estrusione, B = formatura per pressatura) (Tabella II.1);
- classificazione merceologica in cui vengono differenziati i vari prodotti e le loro caratteristiche salienti; andando dall'alto verso il basso ci si sposta verso prodotti che presentano gradualmente minori quantità di carbonato di calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) e maggiori quantità di feldspati, quindi una crescente temperatura di cottura (Tabella II.2).

**Tabella II.1:** Classificazione dei materiali ceramici a seconda del metodo di formatura e percentuale di assorbimento d'acqua [39]

| Metodo di formatura | Assorbimento d'Acqua, AA (%) |                     |              |          |      |
|---------------------|------------------------------|---------------------|--------------|----------|------|
|                     | AA ≤ 3%                      | 3 < AA ≤ 6%         | 6 < AA ≤ 10% | AA > 10% |      |
| <b>A Estrusione</b> | AI                           | Alla                | Allb         | Alll     |      |
| <b>B Pressatura</b> | Bla<br>AA ≤ 0,5%             | Blb<br>0,5% AA ≤ 3% | Blla         | Bllb     | Blll |

**Tabella II.2:** Classificazione merceologica dei prodotti ceramici [39]

| Denominazione tecnico-commerciale | Superficie |     | Struttura supporto |        |        | Metodo format. |       | Gruppo EN ISO |
|-----------------------------------|------------|-----|--------------------|--------|--------|----------------|-------|---------------|
|                                   | GL         | UGL | Poroso             | Greif. | AA (%) | Press.         | Estr. |               |
| Maiolica                          | ❖          |     | ❖                  |        | 15÷25  | ❖              |       | BIII          |
| Cottoforte                        | ❖          |     | ❖                  |        | 7÷15   | ❖              |       | BIIb÷BIII     |
| Terraglia-pasta bianca            | ❖          |     | ❖                  |        | 10÷20  | ❖              |       | BIII          |
| Monocottura (rossa/chiera)        | ❖          |     |                    | ❖      | 2÷7    | ❖              |       | BIIb÷BII      |
| Monoporosa (rossa/chiera)         | ❖          |     | ❖                  |        | > 10   | ❖              |       | BIII          |
| Clinker                           | ❖          | ❖   |                    | ❖      | 0÷6    |                | ❖     | AI÷Alla       |
| Cotto                             | (❖)        | ❖   | ❖                  |        | 3÷15   |                | ❖     | All÷Alll      |
| Grès porcellanato                 | ❖          | ❖   |                    | ❖      | 0÷0,5  | ❖              |       | Bla           |

### 2.4.1 Fasi del processo produttivo industriale

Il materiali ceramici sono prodotti ottenuti a partire da impasti di argille, sabbia ed altre sostanze naturali, i quali, dopo la preparazione, vengono formati secondo esigenze produttive e quindi cotti a temperatura elevata, da 1000 a 1250° C a seconda del tipo di prodotto [39]. La cottura modifica drasticamente la struttura del materiale e le piastrelle acquistano le loro tipiche caratteristiche di durezza, resistenza meccanica, inerzia chimica e fisica, sostanziale inalterabilità all'acqua, al fuoco e alla maggior parte delle sostanze chimiche [39].

Il processo di produzione delle piastrelle ceramiche è schematizzabile in cinque fasi principali, descritte di seguito.

### **2.4.1.1 Scelta delle materie prime**

La scelta delle materie prime è determinante per attribuire le proprietà volute al materiale ceramico che deve essere formato. Le argille infatti possono contenere diverse impurezze che portano a differenti caratteristiche estetiche e fisiche: gli ossidi di ferro portano ad una colorazione rossiccia; il quarzo ha una funzione positiva poiché si oppone al ritiro; il calcare ha un'azione fondente, ma genera fasi fuse a bassa viscosità che causano perdita di forma durante la cottura, mentre i feldspati sono anch'essi fondenti ma durante il processo di sinterizzazione generano fasi fuse ad alta viscosità, quindi preferibili. Un altro aspetto importante a cui prestare attenzione è che ogni materiale, nonostante abbia caratteristiche abbastanza costanti, cambia a seconda della sorgente di provenienza [40].

Considerando tutti questi aspetti legati alle proprietà degli ingredienti, alla resa estetica, e alle proprietà particolari richieste dall'impasto, è comprensibile che il controllo dei mix design sia di importanza vitale e per questo costantemente studiato e rinnovato da parte delle aziende operanti nel settore [41].

### **2.4.1.2 Macinazione**

Per macinazione si intende una serie di operazioni, volte alla riduzione delle dimensioni delle materie prime, che vanno dalla pre-frantumazione grossolana fino ad una polverizzazione. L'obiettivo di questa operazione è produrre un materiale con un determinato diametro medio delle particelle ed una distribuzione granulometrica controllata ed adeguata per il prodotto che si vuole ottenere [40].

Il vantaggio dato dalla macinazione delle materie prime è che l'aumento della superficie specifica del materiale, dovuto alla diminuzione delle dimensioni delle particelle, permette di ottenere maggiore omogeneità e reazioni chimiche complete in tempi più rapidi. Il range dimensionale ricercato è solitamente compreso tra i 10-100 nm [40].

Il metodo di macinazione cambia a seconda del prodotto che si vuole ottenere: per maiolica e cottoforte si usa un'unica materia prima, per cui è sufficiente una macinazione a secco, in un mulino a tamburo. Per terraglia o monocottura chiara, che invece richiedono l'uso di due materie prime dalle caratteristiche fisiche diverse fra loro, è necessaria una macinazione in un mulino a umido, per permettere una migliore omogeneizzazione delle due frazioni. Questo rende

necessario un ulteriore passaggio, l'essiccamento, al fine di ridurre l'umidità fino al raggiungimento di una percentuale del 6-10% circa [42].

### **2.4.1.3 Formatura**

Nell'industria ceramica, la pressatura, il colaggio e l'estrusione sono i metodi comunemente usati nella formatura dei prodotti ceramici in generale, a seconda dell'umidità delle polveri e del prodotto finale che si vuole ottenere. Per produrre piastrelle ceramiche però si utilizza in modo quasi esclusivo la formatura per pressatura [40]. In questo tipo di formatura, l'impasto, sotto forma di polvere ad umidità generalmente oscillante fra il 4 e il 10%, viene compresso da un punzone in uno stampo che riproduce la forma della piastrella da formare. La pressione di pressatura dipende dal tipo di prodotto e solitamente può variare da 20 a 40 MPa. Per il successivo essiccamento vengono utilizzati in genere essiccatoi a tunnel o essiccatoi di tipo rapido [39].

Rispetto agli altri metodi di formatura, la pressatura presenta notevoli vantaggi, quali alta produttività, altissima ripetibilità dei parametri dimensionali, facilità d'essiccamento dei pezzi, contenimento del ritiro in essiccamento ed in cottura.

Per piastrelle in cotto o clinker invece il metodo di formatura utilizzato è quello dell'estrusione, in cui l'impasto delle materie prime viene preparato sotto forma di una pasta di umidità variabile, generalmente fra il 15 e il 20%. Questo viene poi costretto a passare attraverso un'apertura che riproduce la sezione trasversale della piastrella. All'uscita, il materiale, sotto forma di nastro continuo, viene quindi opportunamente tagliato.

### **2.1.4.4 Essiccamento**

La fase di essiccamento è tesa a espellere per evaporazione l'acqua contenuta in eccesso nei materiali ceramici che necessitano di subire questo trattamento. Questo processo coinvolge sia il trasferimento di calore dall'ambiente circostante verso il corpo ceramico, sia il simultaneo trasferimento di vapore acqueo in direzione opposta [40].

La velocità con cui avviene questo processo deve essere valutata molto attentamente a seconda del materiale sottoposto a trattamento, per evitare cricche causate da una evaporazione dell'acqua troppo rapida.

#### **2.1.4.5 Sinterizzazione e rivestimento**

La sinterizzazione è il processo attraverso cui piccole particelle di un materiale vengono consolidate attraverso fenomeni di diffusione allo stato solido ad una temperatura in generale compresa tra 1000-1400° C. Questo trattamento termico trasforma un prodotto poroso e compatto in uno denso e coerente [40]. Ciò accade perché, a livello microscopico, durante questo processo le particelle vengono agglomerate dalla diffusione allo stato solido a temperature molto elevate, ma inferiori al punto di fusione del composto che deve essere sinterizzato; la diffusione atomica che avviene tra le superfici di contatto fa in modo che le particelle si leghino tra di loro [40].

La cottura avviene riscaldando il manufatto essiccato fino ad un tempo fissato ad e ad una determinata temperatura [41], che varia a seconda dei prodotti: per i laterizi può andare da 900 a 1050° C, mentre da 900 a 1400° C per tutti gli altri materiali ceramici. A seconda del prodotto da ottenere si possono regolare:

- la velocità di aumento della temperatura, che dipende da parametri intrinseci al materiale;
- il tempo di permanenza alla massima temperatura, necessario affinché avvengano le trasformazioni previste;
- la velocità di discesa della temperatura, tenendo conto della sensibilità del corpo ceramico ai gradienti termici.

Al termine della cottura, le piastrelle ceramiche possono anche essere smaltate. Quelle da non smaltare, che richiedono una sola cottura, terminano il loro ciclo di produzione; i prodotti da smaltare, invece, possono essere fabbricati mediante due distinti processi tecnologici: la bicottura e la monocottura. Le piastrelle smaltate hanno la superficie ricoperta da uno strato di vetro colorato, che dona loro le caratteristiche finali estetiche di colore, lucentezza e decorazione, e tecniche, come durezza e impermeabilità. Le piastrelle non smaltate rimangono invece uniformi in tutto lo spessore, senza nessuna discontinuità fra superficie e corpo [39].

## **CAPITOLO III**

### **PARTE SPERIMENTALE**

In questo capitolo sono descritte tutte le fasi del programma di sperimentazione svolto durante la tesi.

Sono descritte in dettaglio le materie prime utilizzate, con particolare attenzione alle origini, ai trattamenti a cui sono state sottoposte e alla loro caratterizzazione, specificando le tecniche utilizzate; questo ai fini di permettere la ripetibilità della preparazione di impasti geopolimerici e della loro caratterizzazione.

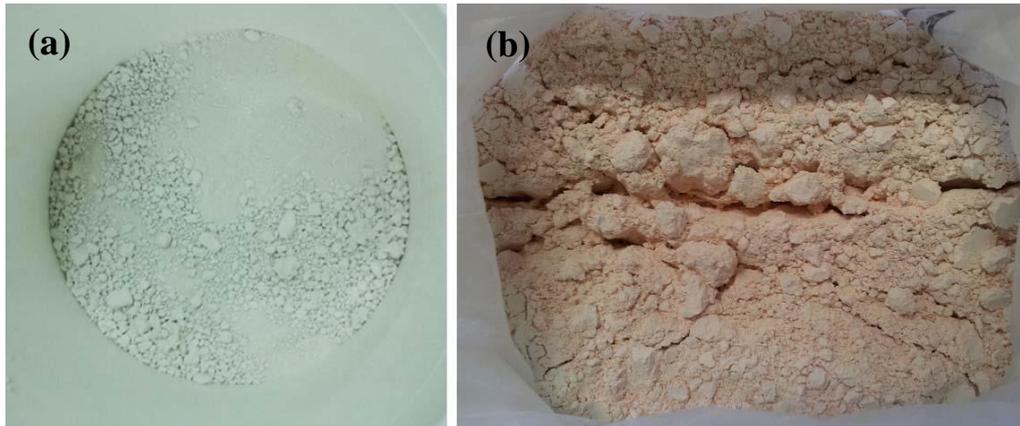
Vista la grande variabilità del prodotto finale ottenuto, legata a cambiamenti anche minimi nel metodo di preparazione e stagionatura, si rende necessaria una spiegazione dettagliata dell'intero processo di preparazione dei materiali e della loro caratterizzazione.

#### **3.1 Materiali**

Riportando l'esperienza tecnologica della produzione di piastrelle ceramiche nel campo di geopolimeri, la preparazione di geopolimeri formati per pressatura può prevedere un contenuto d'acqua all'interno dell'impasto che varia dal 4 al 10% in peso. Nella ricerca dell'ottimizzazione del mix design, è bene considerare che, anche senza aggiunta di acqua esterna, i reagenti utilizzati che compongono la soluzione attivatrice apportano già significative quantità d'acqua all'interno dell'impasto. Perciò va posta grande attenzione nel trovare rapporti molari che ottimizzino la geopolimerizzazione e permettano al tempo stesso di avere un'umidità dell'impasto idonea perché questo sia pressabile. L'acqua aggiunta durante la preparazione ha la funzione di omogeneizzare l'impasto, permettendo così una migliore dispersione della soluzione attivatrice all'interno del precursore utilizzato, favorendo le reazioni di geopolimerizzazione. Per contenere la fase liquida dell'impasto si è fatto ricorso ad alcuni accorgimenti che consentono una buona omogeneità del materiale allo stato fresco e una corretta riuscita del processo di pressatura e consolidamento del prodotto finale.

### 3.1.1 Il metacaolino

La materia di partenza utilizzata per la preparazione di paste geopolimeriche è il metacaolino, che è stato prodotto tramite calcinazione di caolino, roccia sedimentaria ricca di caolinite che, sottoposta a opportuni trattamenti termici, perde acqua di legame e si trasforma in metacaolino (Figura III.1).



**Figura III.1:** (a) caolino e (b) metacaolino

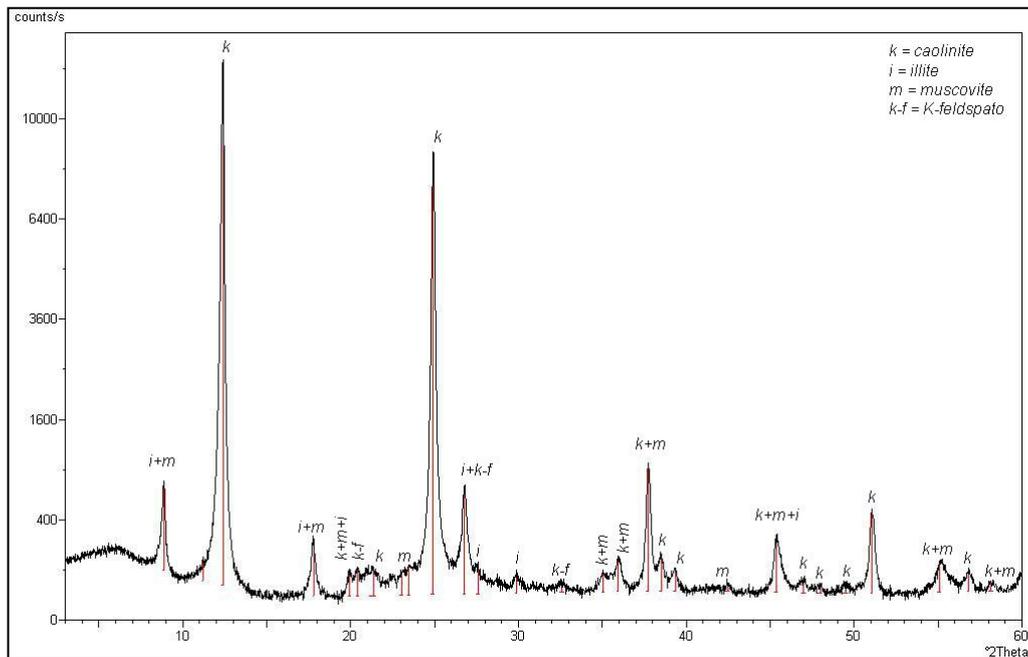
In particolare, il processo di calcinazione è avvenuto ad una temperatura di 700° C per 5h, con una velocità di riscaldamento di 17.5° C/min. Attraverso la calcinazione, infatti, si è passati da una struttura cristallina, caratteristica del caolino, ad una prevalentemente amorfa, più idonea alla geopolimerizzazione grazie alla maggiore reattività. Al termine del processo di calcinazione, il caolino è stato macinato dentro una giara in porcellana attraverso mulinetto centrifugo per 90 s, tempo necessario affinché la polvere diventi sufficientemente fine da passare per il setaccio con maglie da 125 µm. Il metacaolino è stato allora utilizzato come precursore allumino-silicatico per la preparazione di geopolimeri e nella Tabella III.1 ne sono riportate le caratteristiche chimiche e diffrattometriche.

**Tabella III.1:** Composizione chimica e diffrattometrica del metacaolino

| Composizione chimica           |      |                                |              |
|--------------------------------|------|--------------------------------|--------------|
| SiO <sub>2</sub>               | 48   | Na <sub>2</sub> O              | 0.1          |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 37   | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.68         |
| CaO                            | 0.07 | TiO <sub>2</sub>               | 0.02         |
| MgO                            | 0.3  | L.O.I                          | 12.5         |
| K <sub>2</sub> O               | 1.65 | <b>Si/Al</b>                   | <b>1.297</b> |

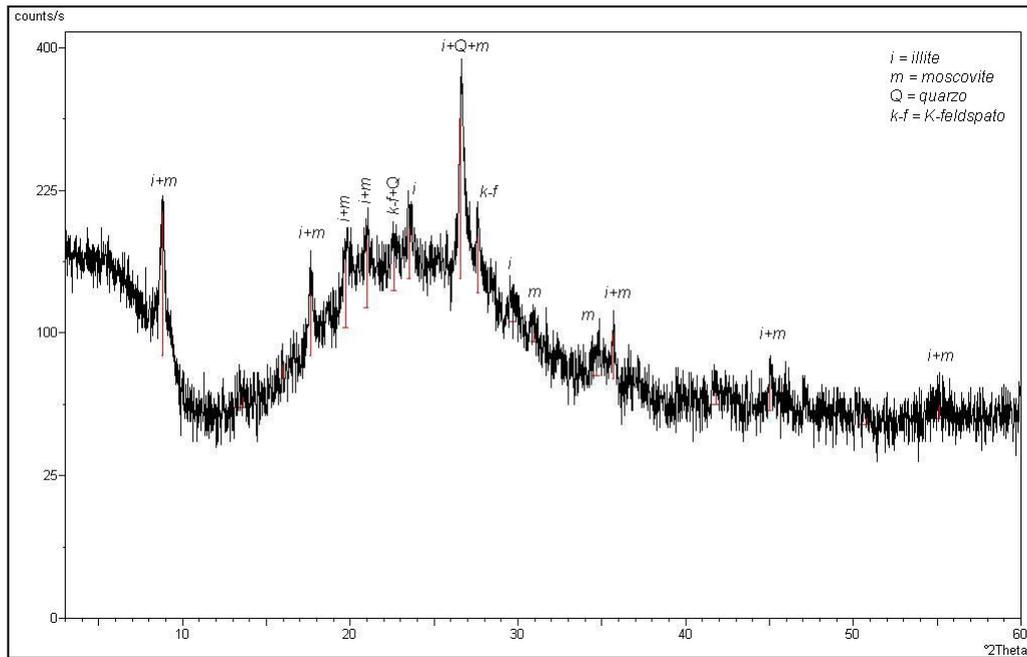
| Composizione diffrattometrica    |
|----------------------------------|
| caolinite 84%                    |
| materiale micaceo 13%            |
| feldspato 1%                     |
| altri minerali 2 % (quarzo 1.1%) |

Nella diffrazione a raggi X è riportato il pattern relativo al caolino (Figura III.2) e al metacaolino (MK) che ne deriva a seguito del processo di calcinazione precedentemente illustrato (Figura III.3). In particolare, si nota come, dopo la calcinazione, la diffrattometria sia quella tipica di un materiale prettamente amorfo, dove non sono presenti fasi cristalline, a meno di alcune impurezze di quarzo.



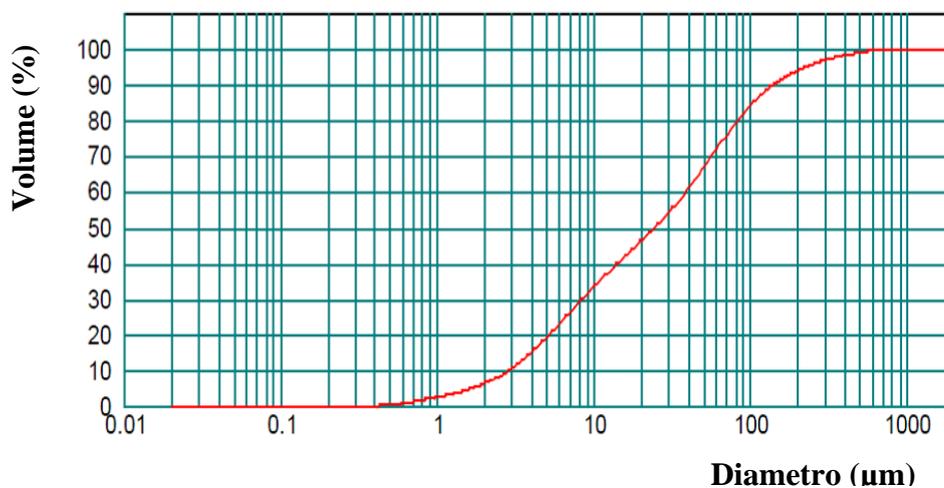
**Figura III.2:** diffrattogramma del caolino

Nella fattispecie, si può vedere come i picchi presenti nella diffrattometria del caolino, in particolare quelli di più elevata entità, dovuti alla caolinite, non siano più presenti in quella del MK, che possiede un solo vero picco, riconducibile per lo più alla presenza di illite e quarzo. Caolinite, illite, moscovite e feldspati fanno parte di quelle impurezze proprie del caolino che con la calcinazione si cerca di eliminare il più possibile, passando così da una struttura cristallina a quella per lo più amorfa del metacaolino.



**Figura III.3:** diffrattogramma del metacaolino

Per quanto riguarda la granulometria riportata in Figura III.4, si può notare come il metacaolino sia caratterizzato da una certa uniformità per quanto riguarda le dimensioni dei grani del materiale, riportati esattamente per diametro e quantità in Tabella III.2.



**Figura III.4:** Curva granulometrica del metacaolino utilizzato come precursore nella geopolimerizzazione

**Tabella III.2:** Granulometria del metacaolino

| <b>Diametro (mm)</b> | <b>Volume (%)</b> |
|----------------------|-------------------|
| 0.01                 | 0.24              |
| 0.50                 | 2.22              |
| 1.00                 | 3.82              |
| 2.00                 | 13.12             |
| 5.00                 | 9.54              |
| 8.00                 | 13.49             |
| 16.00                | 4.05              |
| 20.00                | 9.18              |
| 32.00                | 11.07             |
| 50.00                | 6.41              |
| 63.00                | 6.36              |
| 80.00                | 9.44              |
| 128.00               | 6.99              |
| 256.00               | 3.33              |
| 512.00               |                   |

### **3.1.2 Soluzione alcalina**

Come soluzione alcalina attivatrice del processo di geopolimerizzazione è stata utilizzata una soluzione di silicato di sodio ( $\text{Na}_2\text{O}_3\text{Si}$ ) e idrossido di potassio (KOH), in quanto con questo si raggiungono molarità più elevate, utilizzando una concentrazione inferiore di acqua, di quelle che si otterrebbero usando l'idrossido di sodio; questo perché il peso molare del KOH è di circa 56 g/mol mentre quello di NaOH è di 40 g/mol. Questa soluzione è stata preparata con idrossido di potassio in pellets disciolto nel silicato di sodio in forma liquida. Il KOH è stato fornito dalla SIGMA-ALDRICH S.r.l (Milano), mentre il silicato di sodio SS REOFLUX B viene distribuito in fase liquida dalla INGESSIL S.r.l e caratterizzato dalla seguente composizione:

29.01%  $\text{SiO}_2$     14.71%  $\text{Na}_2\text{O}$     56,28%  $\text{H}_2\text{O}$ .

L'idrossido di potassio è stato disciolto direttamente nel silicato di sodio (Figura III.5) in diverse concentrazioni, in modo da ottenere differenti molarità a seconda delle varie formulazioni utilizzate, formulazioni descritte in maniera più specifica nel paragrafo 3.2.

Ad esempio, la dicitura KOH 12M indica una soluzione in cui ci sono 12 moli di KOH per ogni litro di  $\text{H}_2\text{O}$ .

La molarità è definita infatti come il rapporto tra numero di moli di soluto e il volume in litri della soluzione in cui sono disciolte.

Per ottenere una completa dissoluzione dell'idrossido di potassio nel silicato di sodio ci si è serviti di un agitatore magnetico. A seconda delle formulazioni, a questa soluzione è stata aggiunta acqua extra, in modo da ottenere un contenuto d'acqua all'interno dell'impasto variabile tra il 6% e l'8% in peso. Per gli impasti formati tramite colaggio invece si fa riferimento ad un contenuto d'acqua totale nel campione del 20% o 25% in peso. In questo caso, la soluzione attivatrice è stata preparata facendo sciogliere il KOH in acqua e poi il silicato di sodio è stato aggiunto a questo.

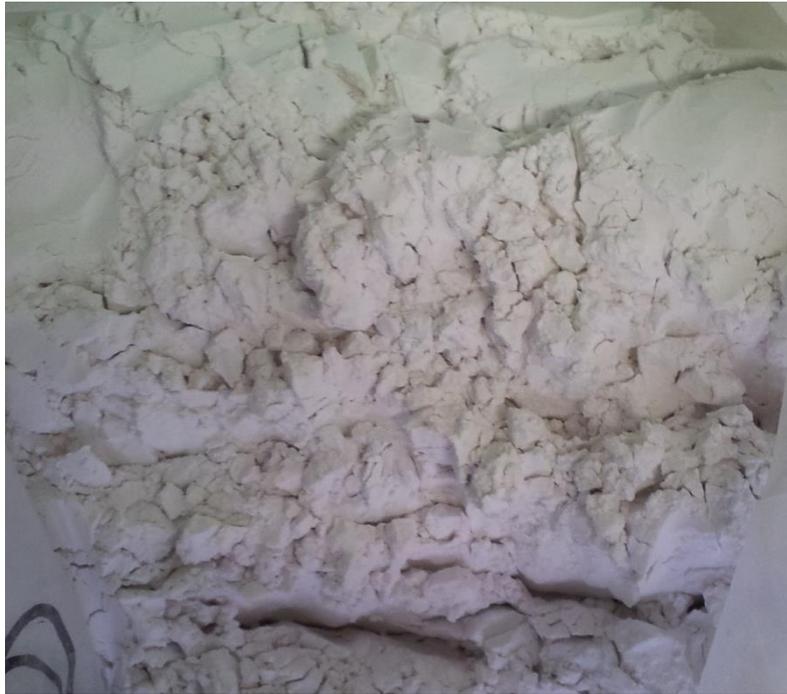


**Figura III.5:** (a) KOH in pellets, (b) silicato di Na e (c) agitatore magnetico utilizzato per facilitare la dissoluzione di KOH nel silicato di sodio

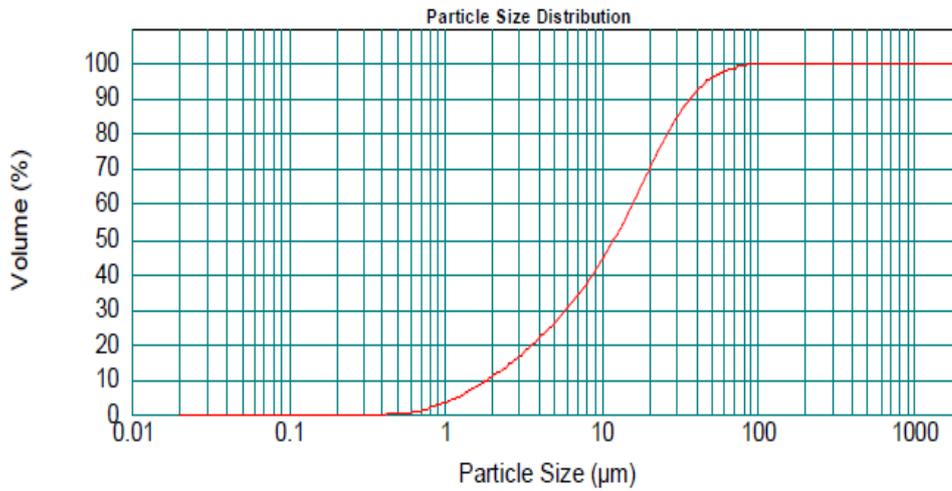
### 3.1.3 Quarzo

Nei mix realizzati è sempre stato aggiunto il quarzo in varie concentrazioni e assume alla funzione di inerte. Viene quindi utilizzato per asciugare il composto, evitando che questo diventi troppo umido per poter essere pressato. È necessario, infatti, per la pressatura ottenere un impasto il più secco e granuloso possibile, cercando di far sì che anche i grani di materiale siano più piccoli possibile, in analogia con l'atomizzato dell'impasto ceramico tradizionale. Il motivo risiede nella capacità che hanno i grani di ridistribuirsi negli interstizi del materiale una volta che questo viene pressato. Più i grani sono piccoli, infatti, più la forma che uscirà dalla pressa sarà compatta; in caso contrario, si otterrà un prodotto che potrà presentare anche dei vuoti in superficie, determinati dal fatto che al momento della pressatura la granulometria del materiale non ha consentito una corretta distribuzione della parte solida di geopolimero all'interno dello stampo.

Il quarzo utilizzato durante l'attività sperimentale è la Sabbia Silverbond SA 12 S macinata, prodotta da Sibelco Italia (Figura III.6) e le sue caratteristiche granulometriche e chimiche sono evidenziate in Figura III.7 e Tabella III.3. Per quanto riguarda la distribuzione granulometrica del quarzo in esame, si può osservare che è simile a quella del metacaolino utilizzato come precursore.



**Figura III.6:** Quarzo in polvere



| Size (µm) | Volume In % |
|-----------|-------------|
| 0.010     | 0.07        |
| 0.500     | 3.19        |
| 1.000     | 7.27        |
| 2.000     | 11.11       |
| 4.000     | 15.18       |
| 8.000     | 23.74       |
| 16.000    | 25.49       |
| 32.000    | 12.02       |
| 64.000    | 1.93        |
| 128.000   | 0.00        |
| 256.000   | 0.00        |

**Figura III.7:** Curva granulometrica e dimensioni di particelle della sabbia di quarzo utilizzata

**Tabella III.3:** Analisi granulometrica e chimica della sabbia di quarzo utilizzata per questa ricerca

| <b>Analisi chimica</b>                      |
|---|
| % SiO <sub>2</sub> = 99.0 min               |
| % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.3 max  |
| % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.03 max |
| % TiO <sub>2</sub> = 0.03 max               |
| % K <sub>2</sub> O = 0.05 max               |

| <b>Analisi granulometrica</b> |           |       |
|-------------------------------|-----------|-------|
| Vuoto maglia                  | Residuo % |       |
| ISO 3310-1 DIN 565            | x min     | x max |
| 63 micron                     | 1.2       | 1.8   |

### 3.2 Formulazioni

Sono state sviluppate quattro formulazioni in cui il contenuto d'acqua all'interno dell'impasto è la variabile di processo che si è cercato di ottimizzare e sono presentate in Tabella III.4.

Le formulazioni sono nominate secondo il seguente criterio: la sigla GP indica che si tratta di geopolimeri, mentre il numero a fianco indica la concentrazione d'acqua che si trova all'interno dell'impasto rispetto al peso totale dell'impasto prodotto (wt%).

**Tabella III.4:** Formulazioni degli impasti geopolimerici preparati

| <b>GP6</b>  |            |
|---|------------|
| Componenti  | g/100g mix |
| MK  | 55.01      |
| Silicato di Na                                    | 32.63      |
| KOH 11M   | 12.36      |
| H <sub>2</sub> O extra                            | 0.00       |
| Quarzo  | 6/8/10/12  |
| Tot. H <sub>2</sub> O.                            | 6%         |
| <b>Rapporti molari</b>                            |            |
| SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 2.90       |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /M <sub>2</sub> O* | 1.30       |
| M <sub>2</sub> O* / SiO <sub>2</sub>              | 0.27       |

| <b>GP8</b>  |            |
|---|------------|
| Componenti  | g/100g mix |
| MK  | 53.67      |
| Silicato di Na                                    | 31.84      |
| KOH 12M   | 12.06      |
| H <sub>2</sub> O extra                            | 2.42       |
| Quarzo  | 6/8/10/12  |
| Tot. H <sub>2</sub> O                             | 8%         |
| <b>Rapporti molari</b>                            |            |
| SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 2.90       |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /M <sub>2</sub> O* | 1.37       |
| M <sub>2</sub> O* / SiO <sub>2</sub>              | 0.25       |

| <b>GP20</b>                                       |            |
|---|------------|
| Componenti  | g/100g mix |
| MK  | 48.05      |
| Silicato di Na                                    | 28.50      |
| KOH 6,7M  | 10.79      |
| H <sub>2</sub> O extra                            | 12.66      |
| Tot. H <sub>2</sub> O                             | 19%        |
| <b>Rapporti molari</b>                            |            |
| SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 2.90       |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /M <sub>2</sub> O* | 1.70       |
| M <sub>2</sub> O* / SiO <sub>2</sub>              | 0.20       |

| <b>GP25</b>                                       |            |
|---|------------|
| Componenti  | g/100g mix |
| MK  | 43.15      |
| Silicato di Na                                    | 25.20      |
| KOH 4,8M  | 9.70       |
| H <sub>2</sub> O extra                            | 21.95      |
| Tot. H <sub>2</sub> O                             | 26%        |
| <b>Rapporti molari</b>                            |            |
| SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 2.90       |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /M <sub>2</sub> O* | 1.91       |
| M <sub>2</sub> O* / SiO <sub>2</sub>              | 0.18       |

\*M<sub>2</sub>O = Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O

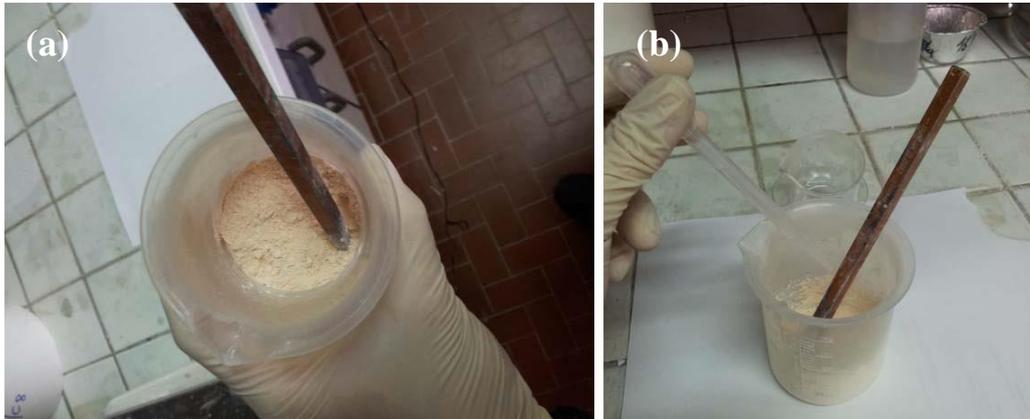
Per la preparazione dei campioni sono state utilizzate due procedure diverse, a seconda che l'impasto fosse per pressatura o per colaggio. Tutte prevedono tre fasi distinte:

- miscelazione dell'impasto
- metodo di formatura: pressatura o colaggio
- consolidamento dei campioni.

### 3.2.1 Impasti per pressatura

La polvere di metacaolino è stata miscelata prima con il quarzo per circa 1 min, dopo il quale è stata aggiunta la soluzione attivatrice con l'ausilio di una pipetta Pasteur (Figura III.8), in quanto, vista la viscosità della soluzione alcalina, permette un dosaggio controllato. Il tempo di miscelazione totale è circa di 5 min per la preparazione di tre dischetti (40 mm in diametro).

In particolare, in questa fase si è deciso di preparare una dose di 25 g per ogni impasto, in quanto, durante la fase di studio, è stato evidenziato come un tempo di miscelazione superiore ai 7 min portasse ad un impasto inadatto alla pressatura, in quanto le reazioni di geopolimerizzazione iniziavano e comportavano la formazione di un impasto troppo plastico.



**Figura III.8:** (a) premiscelazione di metacaolino e quarzo e (b) aggiunta della soluzione attivatrice

### 3.2.2 Impasti per colaggio

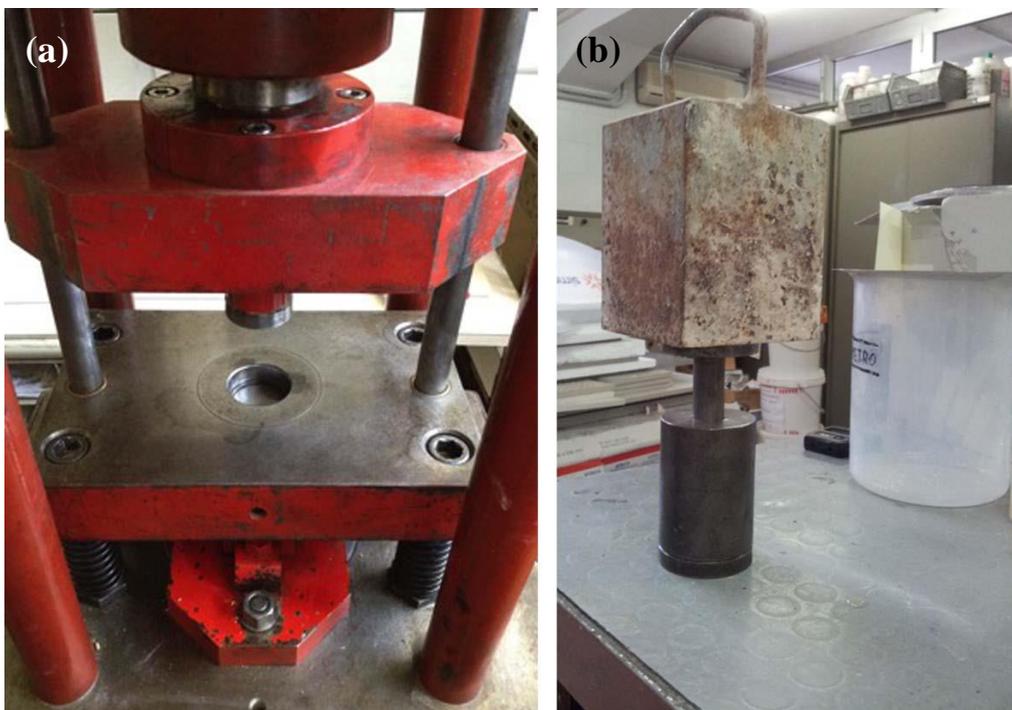
La polvere di metacaolino è stata miscelata manualmente con la soluzione attivatrice per un tempo di miscelazione di circa 8 min.

### 3.3 Formatura

#### 3.3.1 Pressatura

Una volta omogeneizzato l'impasto è stato inserito, prima che avesse inizio il consolidamento, all'interno dello stampo circolare della pressa SACMI, di diametro pari a 40 mm, e pressato con una pressione di 30 bar.

Per la pressatura a caldo invece si è usato uno stampo manuale di diametro 20 mm, in cui si versano 4 g di impasto e questo viene posto in stufa a 50°C per 24 h con sopra un peso di 10 kg (Figura III.9).



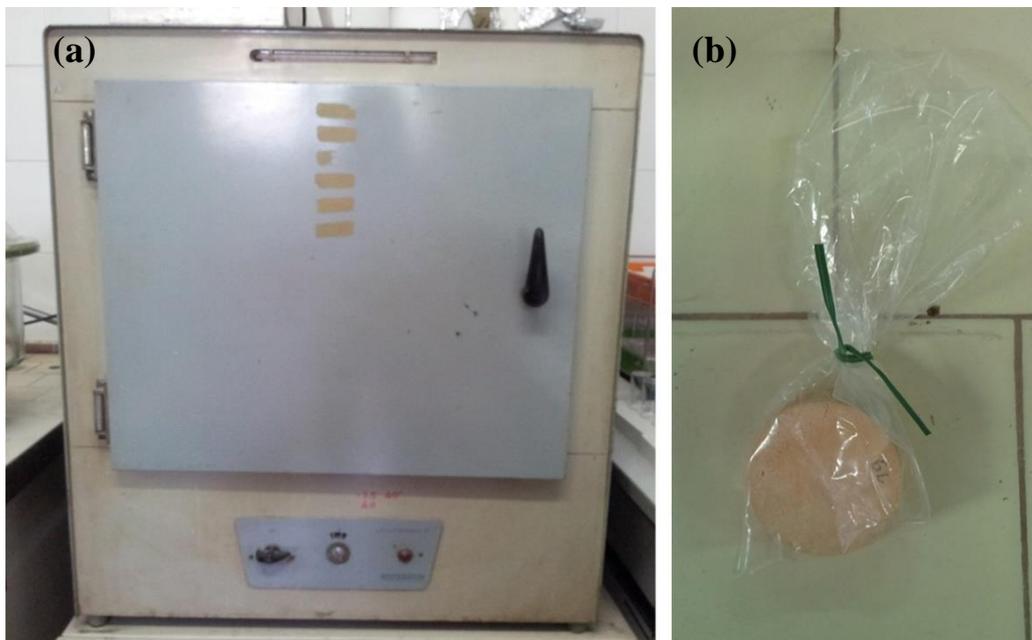
**Figura III.9:** (a) pressa SACMI e (b) sistema utilizzato per la pressatura a caldo

#### 3.3.2 Colaggio

Una volta omogeneizzata la pasta geopolimerica, questa è stata colata in stampi circolari in silicone appositamente predisposti e, una volta sigillati, sono stati messi in stufa a 50°C per 24 h.

### 3.4 Consolidamento

Estratti i dischetti dalla pressa questi vengono sigillati, avvolgendoli nella pellicola, per assicurarsi che l'acqua di impasto non evapori, e sono stati posti in stufa a 50°C per 24 h. All'uscita, i campioni sono stati riposti prima all'interno di un essiccatore, per fare in modo che il raffreddamento avvenisse senza assorbire l'umidità dall'aria. Poi i campioni sono stati sigillati all'interno di buste di plastica e lasciati stagionare per sette giorni prima di effettuare le prove di caratterizzazione (Figura III.10).



**Figura III.10:** (a) stufa a 50°C e (b) campioni sigillati durante

I campioni sono denominati secondo la seguente logica:

- identificazione del contenuto d'acqua percentuale in peso del campione tramite il numero presente dopo la sigla GP;
- identificazione del contenuto di quarzo (g di quarzo aggiunti a 100 g di mix) all'interno del campione con il numero posto dopo la sigla Q.

Ad esempio il campione GP8-Q6 ha un contenuto d'acqua totale dell'8% (in peso) e un 6 g di quarzo per un impasto totale di 100 g.

Fanno eccezione i campioni pressati a caldo, perché sono tutti GP8-Q12 come tipo d'impasto e perciò la loro denominazione è GP8-Q12H, dove H sta ad indicare il particolare tipo di formatura che questo campione ha subito.

### 3.5 Caratterizzazione fisica

Dopo 7 giorni dal consolidamento in stufa, tutti i campioni sono stati siglati, pesati e misurati.

Disponendo di provini cilindrici, il campionamento delle dimensioni è stato eseguito mediante tre misurazioni di diametro e spessore, per calcolare i valori medi per ogni campione, e determinare così il volume, secondo l'equazione (1)

$$V = (\pi * d_{med}^2 / 4) * s_{med} \text{ (cm}^3\text{)} \quad (1)$$

Da questi risulta possibile ricavare il volume geometrico e dunque della massa volumica ad essa associata, secondo l'equazione (2)

$$m_v = m/V \text{ (g/cm}^3\text{)} \quad (2)$$

Precedentemente alle prove di assorbimento in acqua, i campioni sono stati essiccati ponendoli in stufa a 105° per 24 h, e all'uscita, dopo che questi sono stati raffreddati ponendoli in un apposito essiccatore (Figura III.11), ne è stata misurata la massa, che prende il nome di massa secca ( $m_s$ ).



**Figura III.11:** (a) stufa a 105°C e (b) essiccatore

Questo parametro ci permette di ricavare la densità reale del campione, che è il rapporto tra massa secca e volume, secondo l'equazione (3):

$$\rho_G = m_s/V \text{ (g/cm}^3\text{)} \quad (3)$$

Preventivamente alla prova sottovuoto si è voluto analizzare il ritiro di volume che i campioni subivano dopo la prima essiccazione in stufa a 105 °C, così da ottenere anche dati sul ritiro di volume dei campioni. Si è dunque proceduto nuovamente con le misurazioni di diametro e spessore con l'ausilio del calibro e valutato il ritiro  $\Delta V$  con l'equazione (4):

$$\Delta V = 100 - V_{\text{finale}}/V_{\text{iniziale}} \quad (\%) \quad (4)$$

I dati di massa volumica, densità, assorbimenti d'acqua e ritiro riportati nel capitolo 4 sono il risultato di una media di 3 valori, su 4 campioni per ogni formulazione (dei provini colati, GP20 e GP25, sono stati presi i 3 migliori), poiché si è scelto di eliminare il valore più basso, e il provino corrispondente è stato designato alle prove di microscopia ottica ed elettronica, nonché ai test di analisi termica al microscopio riscaldante e porosimetria ad intrusione di mercurio.

### **3.5.1 Assorbimento d'acqua per saturazione**

L'assorbimento d'acqua fino a saturazione è definito come la quantità d'acqua assorbita per unità di massa iniziale.

I campioni geopolimerici sono stati messi in stufa a 105° C per 24 h ad essiccare; i provini sono stati poi posti in un essiccatore, per evitare che assorbissero umidità durante il raffreddamento. In questo modo si è ottenuta la massa secca ( $m_s$ ), cioè la massa del campione privo di umidità; per essere tale la massa deve essere costante, al netto di una variazione massima pari allo 0.1% della massa del campione. Una volta pesati i dischetti su una bilancia a due cifre decimali, i campioni sono stati posizionati nel recipiente di prova e coperti di acqua monodistillata. Per fare in modo che i campioni non avessero una faccia interamente appoggiata al fondo si sono usati dei distanziatori, con campioni circolari sono tre per ogni dischetto e sono stati posizionati in

maniera tale da fornire un appoggio ma coprire la minor quantità di superficie, per lasciarla più esposta possibile (Figura III.12).



**Figura III.12:** Prova di assorbimento d'acqua per saturazione

Dopo 24 h dal momento in cui i dischetti sono stati immersi si misura la massa in condizione satura a superficie asciutta: umidificando un panno di carta, si estraggono i campioni e si tampona la loro superficie con la carta umida, per eliminare acqua in eccesso, poi vengono pesati, usando la bilancia a due cifre decimali, e subito rimessi in acqua. Passata un'ora aggiuntiva si ripete il procedimento; si è registrata la massa in condizione satura a superficie asciutta ( $m_{ssa}$ ) quando la variazione di massa fosse inferiore allo 0,1% rispetto alla pesata precedente.

L'assorbimento d'acqua, espresso in percentuale, è calcolato secondo l'equazione (5):

$$AA\% = (m_{ssa} - m_s) / m_s \quad (5)$$

Terminata la prova, si è conservata l'acqua in cui i campioni sono stati immersi per misurarne il pH.

### **3.5.2 Assorbimento d'acqua sottovuoto**

La prova di assorbimento d'acqua sottovuoto è stata eseguita in conformità con la procedura della norma UNI EN ISO 10545.3 [39].

Una volta seccati i campioni in stufa a 105° C per 24 h e pesata la massa secca, i campioni sono stati posizionati i campioni in un becker per permettere ai campioni di stare sullo stesso piano, ma abbastanza stretto da entrare nell'essiccatore modificato appositamente per questo tipo di prova. Affinchè i campioni non abbiano una faccia interamente appoggiata al fondo, sono stati usati tre distanziatori per un dischetto, mentre gli altri due sono stati appoggiati al fondo con uno spigolo sopra al primo, per massimizzare la superficie del provino esposta all'acqua, che verrà immessa successivamente. Posizionato in sede dello strumento il becker contenente i campioni, si è fatta attenzione che il tubicino all'interno dell'essiccatore, da cui poi entrerà l'acqua, cada all'interno del contenitore. Si è chiuso il coperchio quindi, assicurandosi che la guarnizione che fornisce la chiusura ermetica fosse in posizione; successivamente è stata chiusa la valvola in corrispondenza del manometro, in modo tale che l'aria non possa più entrare e il sistema sia isolato dall'esterno, e la pompa è stata accesa per creare il vuoto. L'acqua, scorrendo, porta via aria dall'interno dell'essiccatore e in questo modo si crea il vuoto. In realtà la prova risulta valida per pressioni superiori a 70 cmHg.

Dopo circa 5 min di attesa, il manometro oltrepassa la soglia dei 70 cmHg (si ferma poi in pianta stabile a circa 72 cmHg), e da quel momento si attende 30 min (Figura III.13).

Nel frattempo, si prepara un becker con acqua monodistillata, che verrà successivamente immessa nel sistema; nel nostro caso, è sufficiente un volume di 200 ml.

Passati 30 min, si introduce l'acqua nell'essiccatore attraverso un tubicino di plastica, il cui altro capo è all'interno dello strumento, grazie all'azione di risucchio esercitata dalla pompa; una volta che è stata tutta trasferita all'interno si continua a tenere il sistema chiuso per circa 15 s, per ricreare le condizioni di vuoto che potrebbero essersi perse nel travaso dell'acqua, poi si può far

rientrare l'aria nel sistema prima chiuso e la prova ufficialmente è terminata. A quel punto si può togliere il becker con i campioni dall'essiccatore e lasciarli immersi così per 120 min.



**Figura III.13:** Prova di assorbimento d'acqua sottovuoto

Preparato un panno umido, di solito pelle di daino umidificata, si può procedere con l'analisi dei dati della prova: viene preso un becker contenente acqua monodistillata alla temperatura di circa 20° C e un filo, nel nostro caso di rame, in cui poi saranno posti, uno alla volta, i campioni da testare. Del filo cerchiamo la massa idrostatica (lo si appende a un gancio presente sotto la bilancia, che è collegato con il sensore: all'inizio della prova il gancio deve essere presente quando si fa la tara, perché ha una massa rilevata dallo strumento e per noi è d'intralcio) e useremo quel dato per tutti i campioni analizzati - di solito sono tre dischetti di una stessa formulazione. Si estrae un campione per volta dal becker di prova, e come prima cosa si appende al filo,

sospeso nell'acqua, e si segna la massa, che è la massa idrostatica del campione, che in fase di dati sarà depurata dalla massa relativa al filo. Fatto ciò, si estrae il provino dal filo, si tampona la superficie con il panno umido precedentemente preparato e si pone sul piatto della bilancia: si trova così la massa a superficie satura asciutta.

La massa idrostatica fa riferimento al principio di Archimede per cui un corpo immerso in un liquido riceve una spinta pari al peso del volume di liquido spostato, dunque con questo dato noi estraiamo il volume del campione.

La massa a superficie satura asciutta è invece sempre quella già citata al punto sopra.

La formula con cui si trova l'assorbimento d'acqua (AA%) in questa prova è la stessa citata nel capitolo 3.5.1 della prova di assorbimento in acqua.

Anche in questo caso, si è conservata l'acqua in cui i provini sono stati immersi per la misura del pH.

### **3.5.3 Lettura del pH**

Per questo tipo di prova, si è determinato il valore di pH della soluzione usata per le prove di assorbimento d'acqua per saturazione e sottovuoto di cui sopra, attraverso l'utilizzo di un pHmetro, strumento che determina l'acidità o la basicità della soluzione esaminata (Figura III.14).

Il sensore di pH dello strumento è un elettrodo e in fase di riposo è immerso in una soluzione appositamente preparata. Il primo passo per cominciare la prova è togliere l'elettrodo dalla sua soluzione, bagnarla e asciugarla. All'accensione segue la fase eventuale di definizione, cioè quanto preciso deve essere il calcolo (a noi basta una cifra decimale); si passa poi alla calibrazione, in generale utilizzando due soluzioni apposite: la prima neutra a  $\text{pH} = 7$ , mentre la seconda può variare in base al risultato atteso, nel nostro caso lo strumento leggerà dei pH basici, per cui si usa una soluzione a  $\text{pH} = 10$ . Letti i pH delle due soluzioni e forniti i dati reali del pH dei due campioni allo strumento, questo fornisce uno slope, che è il grado di precisione della lettura che verrà effettuata, in percentuale. A questo punto si può cominciare a misurare i pH delle varie soluzioni.



**Figura III.14:** Calibrazione del pHmetro

Ogni volta che l'elettrodo viene immerso in qualsiasi soluzione, all'estrazione va lavato con acqua monodistillata, e tamponato con un panno di carta, per evitare che tracce della prova precedente influiscano sulla successiva alterandone il risultato.

Al termine delle prove di pH, l'elettrodo lavato e asciugato va nuovamente posto nella soluzione di riposo in cui era all'inizio della prova.

### **3.5.4 Porosimetria a intrusione di mercurio**

Un metodo per valutare la porosità aperta di un materiale consiste nella porosimetria ad intrusione di mercurio (MIP).

La porosità aperta totale (PA) e la distribuzione della dimensione dei pori è stata valutata attraverso questa tecnica, sfruttando le due unità, unità macropori e micropori in Figura III.15. Lo strumento utilizzato è un Porosimetro 2000 Carlo Erba e Unità Macropori 120.



**Figura III.15:** (a) Unità micropori e (b) unità macropori del porosimetro ad intrusione di mercurio

Le misurazioni sono state condotte considerando la tensione superficiale del mercurio di 0.48 N/m e l'angolo di contatto di 141.3°.

Il funzionamento del porosimetro si basa sul principio per cui un liquido non reattivo e non bagnante non penetra nei pori fino a che non viene applicata una pressione sufficiente. La relazione tra pressione applicata e dimensione dei pori entro cui il mercurio viene forzato è data dall'equazione di Washburn (6):

$$r = (-2 \gamma \cos\theta)/P \quad (6)$$

dove  $r$  è il raggio dei pori (assunti di forma cilindrica);

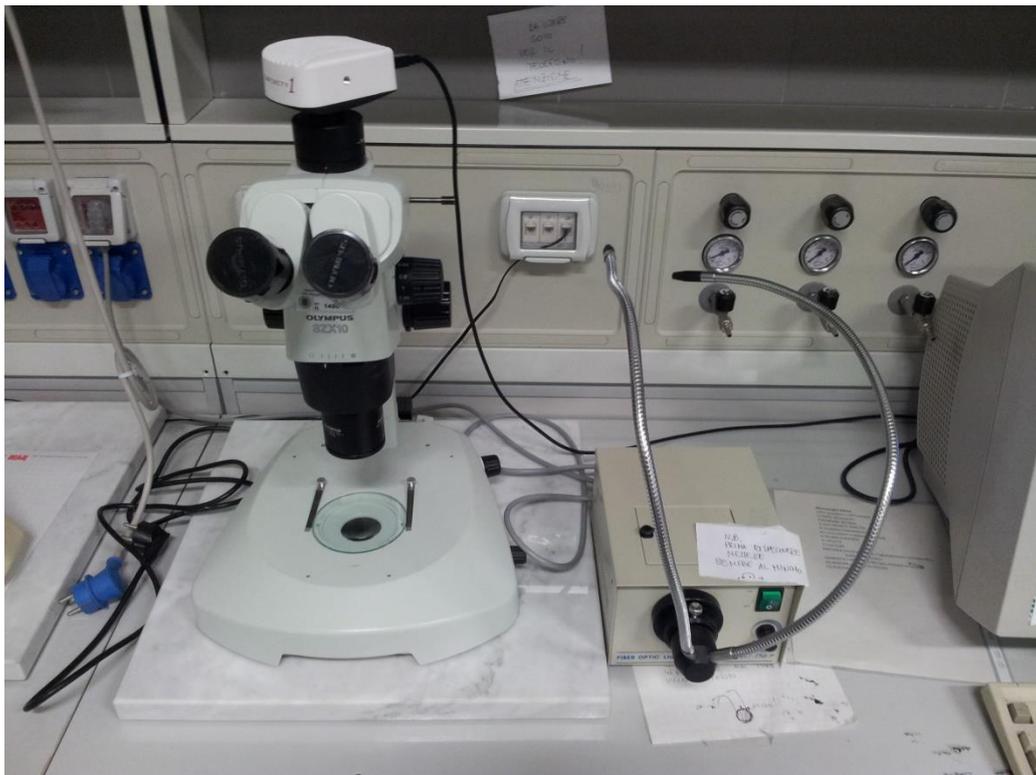
$\gamma$  è la tensione superficiale del mercurio;

$\theta$  è l'angolo di contatto tra il mercurio e la superficie del solido.

L'angolo di contatto ha un valore superiore a 140°, molto maggiore di 90° ed è per questo che il mercurio si definisce un liquido non bagnante. Risulta chiaramente dall'equazione (4) come la pressione applicata e il raggio dei pori siano inversamente proporzionali; questo significa che la pressione che occorre a saturare i pori di maggiori dimensioni è molto minore di quella necessaria per consentire al mercurio di penetrare nelle microporosità. In base al consumo di mercurio e alla pressione applicata, quindi, si ottiene una valutazione del tipo e della quantità di pori presenti nel campione esaminato.

### 3.5.5 Microscopia ottica

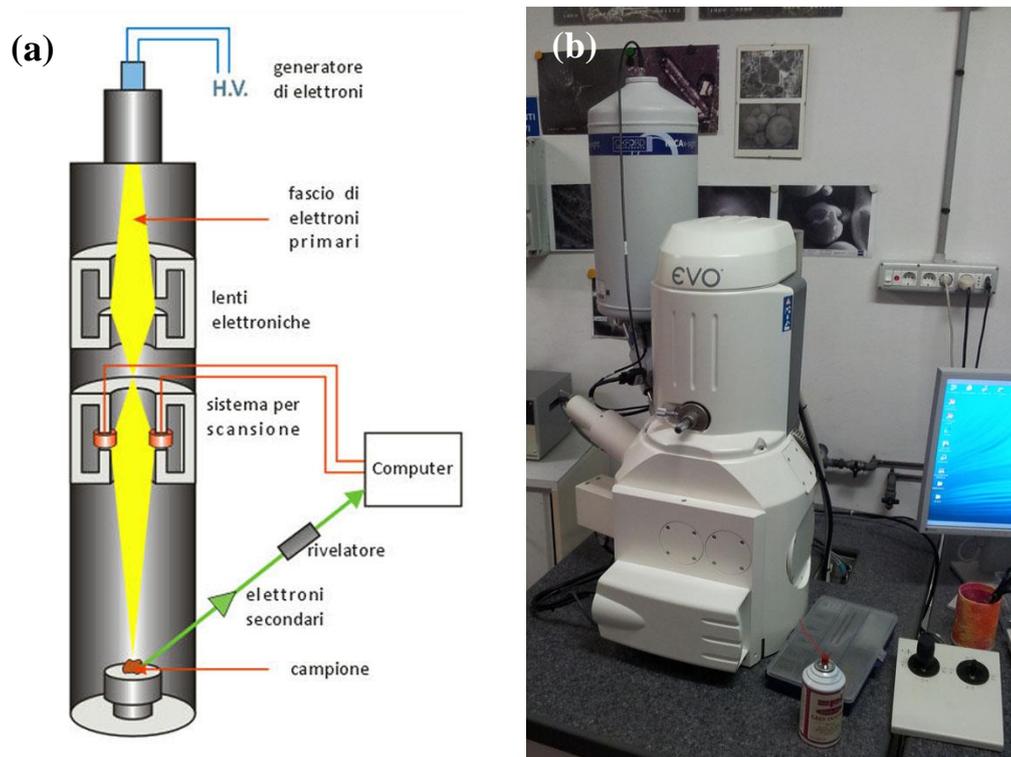
La microscopia ottica è una tecnica di osservazione che consente di produrre immagini ingrandite di oggetti o particolari di essi troppo piccoli per essere osservati ad occhio nudo. Complessivamente, il microscopio ottico (Figura III.16) è costituito da un sistema di lenti inserite in un tubo porta-lenti, racchiuso tra una lente oculare, quella a cui si appoggia l'occhio, e un'altra, che è l'obiettivo vero e proprio, vicino all'oggetto da osservare. Spesso un microscopio ha almeno tre obiettivi a diverso potere d'ingrandimento, sistemati al termine del tubo e intercambiabili con un sistema girevole. Oltre al sistema ottico, il microscopio possiede anche un sistema d'illuminazione e una struttura di sostegno. La sua risoluzione massima è di  $0.275 \mu\text{m}$ , quindi per distinguere particolari ancora più piccoli bisogna fare ricorso al microscopio a scansione elettronica, in cui la luce viene sostituita da elettroni.



**Figura III.16:** microscopio stereoscopico ottico Olympus SZX10

### 3.5.6 Microscopia elettronica a scansione - SEM

Per osservare la morfologia e il grado di geopolimerizzazione dei geopolimeri è stato utilizzato un microscopio elettronico a scansione (SEM Zeiss EVO 40, D), mostrato in Figura III.17b. Il microscopio elettronico a scansione sfrutta la generazione di un fascio elettronico ad alta energia nel vuoto, che viene focalizzato da un sistema di lenti e deflesso per osservare un'area del campione. L'interazione fascio/campione genera vari segnali, acquisiti da opportuni rilevatori e successivamente elaborati fino a dar vita a un'immagine a livelli di grigio. Per ottenere l'emissione di elettroni viene usato un filamento metallico attraversato da corrente, il quale, per effetto termoionico, rilascia elettroni che vengono indirizzati in un fascio orientato verso il campione.



**Figura III.17:** (a) meccanismo di funzionamento del SEM e (b) microscopio elettronico Zeiss EVO 40 D

A contatto col campione vengono rilasciati vari segnali, ricevuti da differenti sensori, portatori di differenti informazioni:

- elettroni secondari: sono quelli che vengono emessi dalla superficie del materiale e grazie ai quali viene visualizzata l'immagine;
- elettroni retrodiffusi: sono quelli che vengono diffratti dal materiale e grazie ai quali è possibile avere un'indicazione sulle dimensioni degli atomi. E' possibile notare che, dove l'immagine è più chiara, è presente un maggiore accorpamento, nonché atomi più pesanti che rifraggono gli elettroni; nelle zone più scure gli atomi presentano un numero atomico minore e, quindi, la rifrazione degli elettroni è minore;
- raggi X, che, generati dal fascio elettronico incidente sul campione, forniscono la spettroscopia EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometry) del campione analizzato.

### **3.5.7 Microscopio riscaldante**

Il comportamento alle alte temperature dei campioni di geopolimeri è stato indagato con il microscopio riscaldante Misura® HSM, in un intervallo di temperatura da 25 a 1200° C.

La normativa a cui ci si è ispirati per questa prova è la ASTM D 1857 e la ISO 540, che stabiliscono la forma e la dimensione dei campioni e il ciclo termico da applicare [43]. Questo perché nel settore ceramico i test con microscopio riscaldante non sono mai stati regolati da specifiche norme, ma viene seguita solamente una prassi comune di effettuare la prova utilizzando un ciclo termico di 50° C/min su campioni cilindrici di altezza 3 mm e diametro 2 mm.

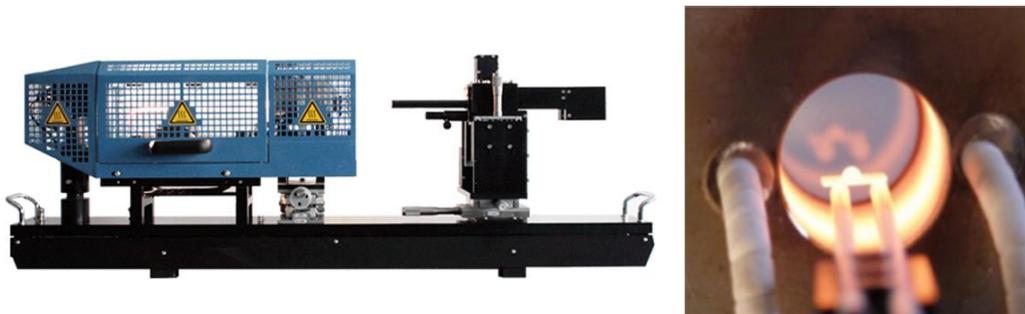
Nel nostro caso, vista la difficoltà di produrre un provino cilindrico si è deciso di utilizzare invece un campione cubito di lato pari a 3 mm.

Il microscopio riscaldante è uno strumento ottico costituito da tre unità principali montate su un'unica base: una lampada alogena come fonte di luce, un forno elettrico (di dimensioni di 100 mm in lunghezza e 20 mm in diametro) dotato di aste porta-campione e un sistema ottico con ingrandimento a 5X e telecamera che consente di acquisire le immagini del campione durante i test (Figura III.18).

Questo strumento è capace di acquisire e salvare le immagini di un campione sottoposto a un ciclo termico, a intervalli di temperatura (o tempo)

predeterminati. Tutti i parametri dimensionali del provino (altezza, lunghezza e spessore) sono misurati automaticamente durante il test, per identificare alcuni punti caratteristici del materiale. Le caratteristiche più importanti di questa tecnica sono la capacità di seguire il comportamento di un materiale allo stesso gradiente di temperatura dei forni industriali senza entrare in contatto con il campione. L'uso di campioni di piccole dimensioni permette di applicare gradienti di velocità molto alti e assicura un riscaldamento omogeneo del campione. I dati acquisiti durante il test possono essere utilizzati per ottenere diversi parametri, quali:

- la curva di rammollimento del materiale;
- la curva dell'angolo di contatto;
- la curva della variazione di area del campione;
- la curva corrispondente al rapporto tra base e altezza del campione;
- la curva della viscosità (combinando i risultati del microscopio riscaldante con dati ottenuti col dilatometro ottico);
- valori della tensione superficiale ad alte temperature (combinando i risultati del microscopio riscaldante con dati ottenuti col dilatometro ottico).



**Figura III.18:** Microscopio riscaldante

## CAPITOLO IV

### RISULTATI E DISCUSSIONE

Dopo averli preparati secondo la procedura descritta al capitolo precedente, i campioni sono stati oggetto di diverse analisi al fine di ottenere la loro caratterizzazione fisica, secondo i metodi ivi esplicitati.

Attraverso i valori di assorbimento d'acqua è stato possibile fare un confronto con i materiali ceramici tradizionali, classificati proprio attraverso questi parametri, oltre che al metodo di formatura, secondo norma UNI EN 14411 [39].

La conoscenza di queste caratteristiche consente la valutazione delle proprietà fisiche dei campioni, in quanto la quantità d'acqua assorbita e il rapporto  $\rho_g/m_v$  sono direttamente collegati alla porosità aperta, la quale influenza a sua volta le caratteristiche del materiale.

Ulteriori analisi sono stati fatti mediante altri metodi:

- porosimetria ad intrusione di mercurio, per valutare la percentuale di porosità aperta, la natura e la distribuzione dei pori;
- analisi microstrutturale mediante microscopio ottico ed elettronico, per studiare la morfologia dei campioni e la distribuzione delle particelle valutando le differenze esistenti al variare della quantità di acqua e quarzo presenti nella miscela;
- analisi termica per mezzo del microscopio riscaldante, per valutare il comportamento del materiale alle alte temperature.

In questo capitolo si riportano i risultati non nell'ordine cronologico con cui sono state eseguite le prove, ma per la loro rappresentatività e chiarezza.

Per la prova di assorbimento d'acqua si è preferito eseguire per prima la prova sottovuoto, perché meno invasiva per i campioni, e a seguire il test a completa saturazione.

## 4.1 Preparazione campioni geopolimerici

Per facilitare l'esposizione dei dati, i campioni prodotti sono stati classificati secondo il loro contenuto in acqua percentuale sul mix totale e del loro contenuto di quarzo, oltre che al diverso tipo di formatura utilizzata (Tabella IV.1).

**Tabella IV.1:** Classificazione dei campioni utilizzati con indicazione di formatura, contenuto % di acqua e aggiunta di quarzo al mix totale (g/100g di mix iniziale).

| Nome                            | MK (g) | Silicato di Sodio (g) | KOH (M) | Acqua (%) | Quarzo aggiunto (%) |    |
|---------------------------------|--------|-----------------------|---------|-----------|---------------------|----|
| <b>PROVINI PRESSATI</b>         |        |                       |         |           |                     |    |
| <b>GP6</b>                      | Q6     | 55.01                 | 32.63   | 12        | 6.00                | 6  |
|                                 | Q8     | 55.01                 | 32.63   | 12        | 6.00                | 8  |
|                                 | Q10    | 55.01                 | 32.63   | 12        | 6.00                | 10 |
|                                 | Q12    | 55.01                 | 32.63   | 12        | 6.00                | 12 |
| <b>GP8</b>                      | Q6     | 53.67                 | 31.85   | 11        | 8.28                | 6  |
|                                 | Q8     | 53.67                 | 31.85   | 11        | 8.28                | 8  |
|                                 | Q10    | 53.67                 | 31.85   | 11        | 8.28                | 10 |
|                                 | Q12    | 53.67                 | 31.85   | 11        | 8.28                | 12 |
| <b>PROVINI PRESSATI A CALDO</b> |        |                       |         |           |                     |    |
| GP8-Q12H                        | 53.67  | 31.85                 | 11      | 8.28      | 12                  |    |
| <b>PROVINI COLATI</b>           |        |                       |         |           |                     |    |
| GP20                            | 48.05  | 28.50                 | 6.70    | 17.91     | 0                   |    |
| GP25                            | 43.15  | 25.20                 | 4.80    | 26.43     | 0                   |    |

Ad esempio il GP6-Q6 è un provino pressato che ha una percentuale di acqua pari al 6% in peso sul mix iniziale (100 g). Ad esso è stato aggiunto il 6 % in peso di quarzo (pari a 6 g su 100 g di mix iniziale).

## 4.2 Caratterizzazione fisica

### 4.2.1 Densità

In Tabella IV.2 sono riportati i valori di massa volumica e densità geometrica di tutti i campioni geopolimerici preparati nell'attività sperimentale.

**Tabella IV.2:** Caratterizzazione dimensionale dei campioni geopolimerici

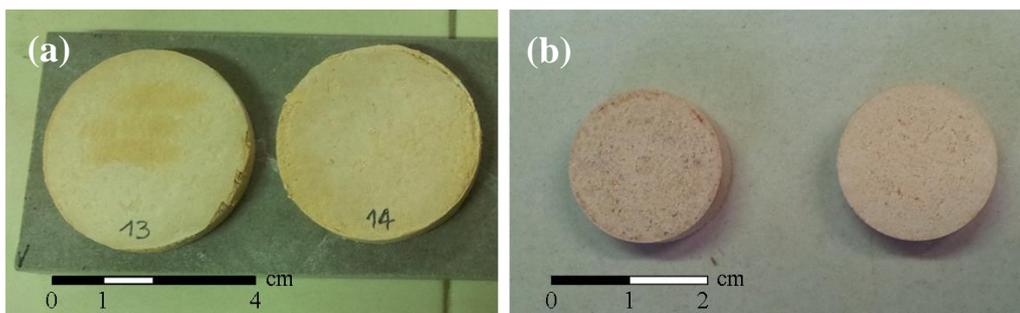
| Campioni                        |     | $m_v$ (g/cm <sup>3</sup> ) | $\rho_g$ (g/cm <sup>3</sup> ) |
|---------------------------------|-----|----------------------------|-------------------------------|
| <b>IMPASTI PRESSATI</b>         |     |                            |                               |
| <b>GP6</b>                      | Q6  | 1.68±0.02                  | 1.58±0.05                     |
|                                 | Q8  | 1.75±0.01                  | 1.55±0.02                     |
|                                 | Q10 | 1.70±0.02                  | 1.59±0.02                     |
|                                 | Q12 | 1.72±0.06                  | 1.54±0.02                     |
| <b>GP8</b>                      | Q6  | 1.66±0.05                  | 1.59±0.04                     |
|                                 | Q8  | 1.63±0.02                  | 1.56±0.02                     |
|                                 | Q10 | 1.67±0.01                  | 1.51±0.01                     |
|                                 | Q12 | 1.72±0.01                  | 1.57±0.01                     |
| <b>IMPASTI PRESSATI A CALDO</b> |     |                            |                               |
| <b>GP8-Q12H</b>                 |     | 1.87±0.09                  | 1.72±0.04                     |
| <b>IMPASTI COLATI</b>           |     |                            |                               |
| <b>GP20</b>                     |     | 1.62±0.05                  | 1.37±0.05                     |
| <b>GP25</b>                     |     | 1.55±0.08                  | 1.27±0.12                     |

Come è lecito attendersi, i valori di massa volumica sono sempre maggiori dei dati di densità geometrica; questo è dovuto al peso dell'acqua trattenuta dai campioni durante la stagionatura. I risultati mostrano come i valori di densità geometrica siano tra loro uniformi per i campioni pressati, e non è riscontrata una differenza sostanziale tra GP6 e GP8.

Altrettanto atteso è il comportamento dei campioni colati, che mostrano densità minori dovute ad una maggiore concentrazione di acqua all'interno degli impasti.

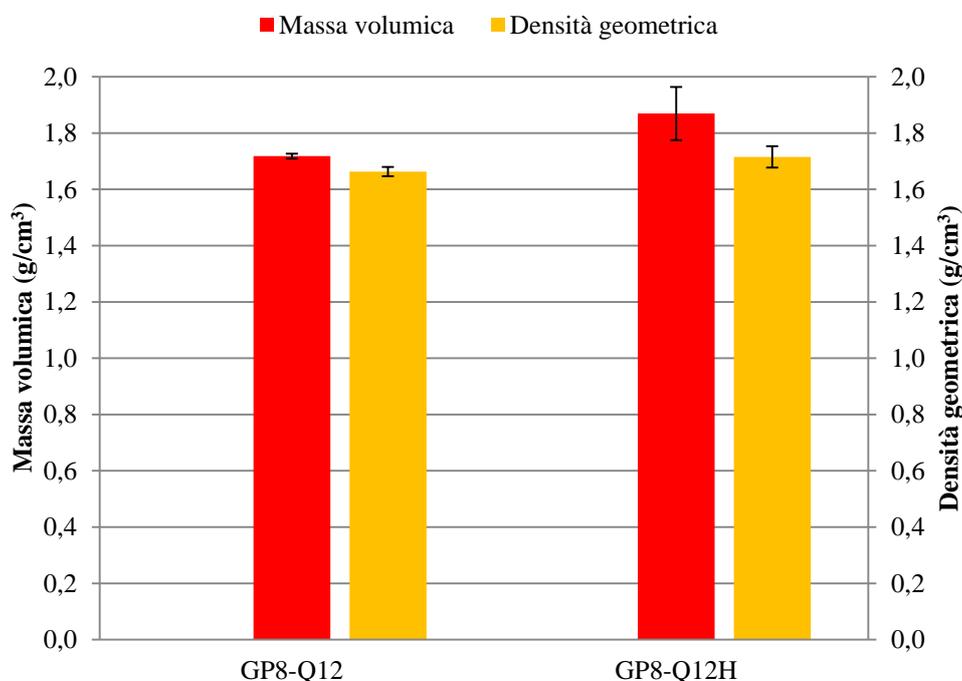
Il motivo per cui i campioni pressati a caldo sono più densi risiede nel metodo di pressatura, che ostacola lo sviluppo della porosità durante il consolidamento a causa della pressione esercitata sui provini.

Questo tipo di pressatura fa sì che i campioni, rispetto a tutti gli altri pressati, si presentino molto più compatti anche visualmente, come mostrato in Figura IV.1 e questo si riflette anche nei valori di densità geometrica, che infatti sono i più alti riscontrati tra i provini oggetto di studio.



**Figura IV.1:** GP8-Q12 pressati (a) a temperatura ambiente e poi consolidati in stufa per 24 e (b) a caldo

È anche possibile fare un confronto tra la massa volumica e la densità geometrica dei GP8-Q12 pressati a temperatura ambiente con quelli pressati a caldo, riportato in Figura IV.2.

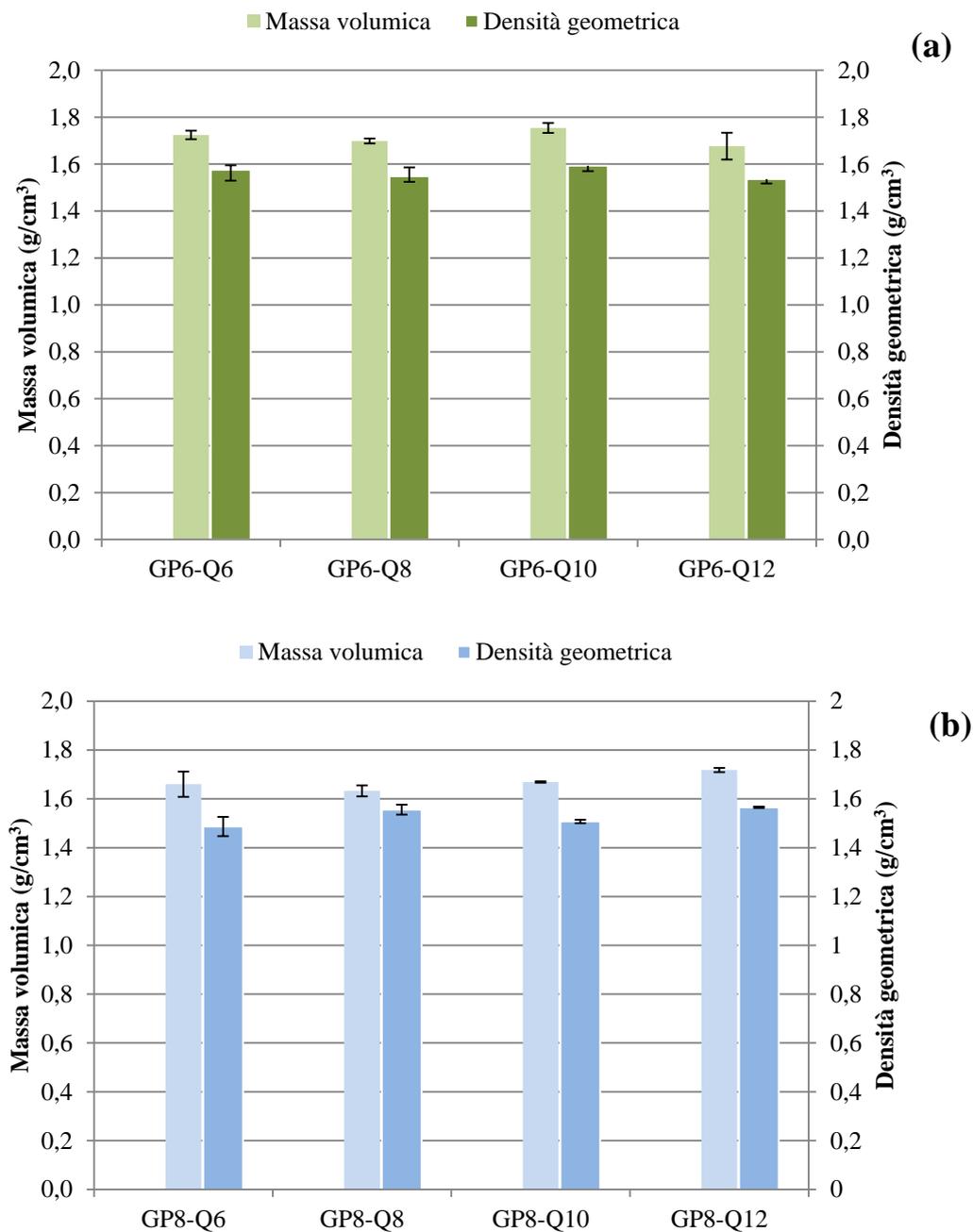


**Figura IV.2:** Confronto tra massa volumica e densità geometrica di stessi impasti pressati in diverse condizioni

Dal grafico riportato in Figura IV.2, si evidenzia come entrambi i parametri misurati dei provini formati a caldo siano molto maggiore di quelli pressati a temperatura ambiente, pur essendo la stessa formulazione. Questo è coerente con la maggior compattezza che si rileva già visualmente per questi provini rispetto agli altri. Il rapporto tra  $\rho_g$  e  $m_v$  dei due provini invece è quasi identico, pari a 0,91 per i GP8-Q12 e 0,89 per i GP8-Q12H, e questa somiglianza è

dovuta al fatto di aver utilizzato campioni della stessa formulazione per fare questo genere di confronto. La diversa formatura, quindi, sembra avere effetti sulla porosità del materiale, in cui la costante pressione ostacola la troppo rapida evaporazione dell'acqua e lo sviluppo della porosità durante il consolidamento.

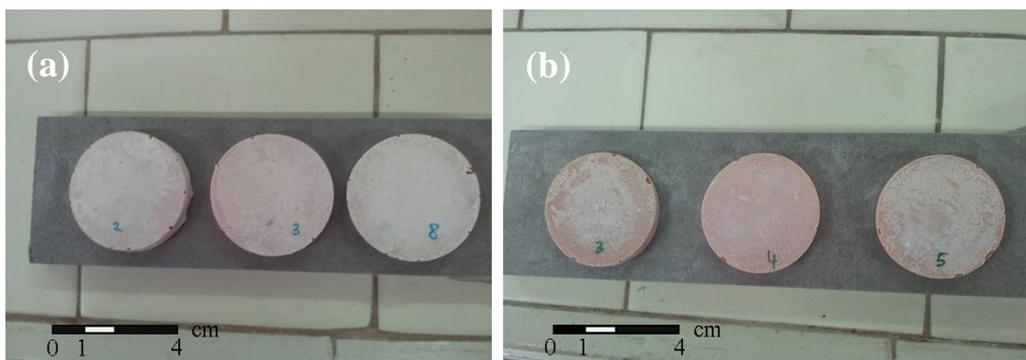
In Figura IV.3 sono mostrati graficamente i valori di massa volumica e densità geometrica per i provini pressati convenzionalmente, già presenti in Tabella IV.2.



**Figura IV.3:** Valori di massa volumica e densità geometrica dei campioni (a) GP6 e (b) GP8

I valori di massa volumica e densità reale hanno un andamento confrontabile, con un rapporto  $\rho_g/m_V$  costante, come è normale che sia: quello che cambia in ogni formulazione infatti è la concentrazione di quarzo, che è inerte nell'impasto geoplimerico. Da questo si evince che gli impasti pressati a temperatura ambiente saranno comparabili fra loro anche dal punto di vista di porosità e assorbimenti d'acqua. All'aumentare del quarzo nel mix design la densità geometrica dei campioni sembra essere maggiore, tuttavia non è possibile osservare un trend univoco, per entrambe le formulazioni. Ad esempio i GP6-Q12 sono gli impasti meno densi tra i GP6, tuttavia una spiegazione potrebbe risiedere nel fatto che questo impasto ha la più alta concentrazione di quarzo, e questo può ostacolare l'omogeneità dell'impasto.

Per quel che riguarda gli impasti colati, va segnalato che i campioni spesso avevano uno spessore irregolare, e questo potrebbe avere portato a stimare in maniera erranea la reale massa volumica e densità dei campioni. Inoltre, si è osservata la presenza, in questo caso, di pori aperti ben visibili su entrambe le facce dei provini (Figura IV.4), generati certamente in fase di consolidamento quando una parte dell'acqua nell'impasto è evaporata a 50°C; questo può spiegare anche risultati così inferiori rispetto ai campioni pressati, e porta fin da subito a ritenere che l'assorbimento d'acqua di questi campioni sarà elevato.



**Figura IV.4:** Campioni (a) GP20 e (b) GP25

## 4.2.2 Assorbimento d'acqua

I valori di assorbimento d'acqua (AA% SV e AA%), riportati in Tabella IV.3, sono una media di due valori, in quanto si è riscontrato in fase di test che a volte uno dei tre provini aveva dei risultati di assorbimento diversi dagli altri due, per cui si sono considerati i due valori più vicini scartando l'ultimo. Lo stesso è stato fatto per i valori percentuali di porosità aperta (PA%), in quanto misurata sempre attraverso il test di AA% SV.

Per quanto riguarda i GP20, non è stato possibile registrare alcun valore poiché tutti i campioni si sono rotti a seguito di immersione in acqua per due ore, al momento di estrarli per misurare i dati di assorbimento sottovuoto. Questo comportamento indica che la formulazione GP20 si è dimostrata non ottimizzata per la produzione di impasti geopolimerici a base di metacaolino.

**Tabella IV.3:** Valori di densità geometrica ( $\rho_g$ ), assorbimento d'acqua (AA% e AA% SV) e porosità aperta percentuale (PA% SV) di tutti i campioni testati

| Campioni                        |     | $\rho_g$ (g/cm <sup>3</sup> ) | AA% SV   | AA%      | PA% SV   |
|---------------------------------|-----|-------------------------------|----------|----------|----------|
| <b>IMPASTI PRESSATI</b>         |     |                               |          |          |          |
| <b>GP6</b>                      | Q6  | 1.58±0.05                     | 14.4±0.4 | 14.9±0.1 | 23.1±1.8 |
|                                 | Q8  | 1.55±0.02                     | 8.2±0.1  | 11.2±0.2 | 14.4±0.2 |
|                                 | Q10 | 1.59±0.02                     | 13.5±1.1 | 14.5±0.4 | 23.2±2.1 |
|                                 | Q12 | 1.54±0.02                     | 11.6±0.5 | 13.3±0.4 | 20.3±0.8 |
| <b>GP8</b>                      | Q6  | 1.59±0.04                     | 10.6±0.4 | 13.8±0.5 | 17.9±0.7 |
|                                 | Q8  | 1.56±0.02                     | 11.2±0.1 | 13.9±0.1 | 26.5±0.1 |
|                                 | Q10 | 1.51±0.01                     | 12.4±0.3 | 15.2±0.1 | 21.2±0.4 |
|                                 | Q12 | 1.57±0.01                     | 12.0±0.2 | 13.9±0.1 | 20.9±0.9 |
| <b>IMPASTI PRESSATI A CALDO</b> |     |                               |          |          |          |
| <b>GP8-Q12H</b>                 |     | 1.69±0.01                     | 11.9±0.7 | 13.4±0.7 | 21.2±1.9 |
| <b>IMPASTI COLATI</b>           |     |                               |          |          |          |
| <b>GP20</b>                     |     | 1.37±0.05                     | n.d.*    | n.d.*    | n.d.*    |
| <b>GP25</b>                     |     | 1.27±0.12                     | 18.0±0.8 | 24.2±3.7 | 22.2±0.9 |

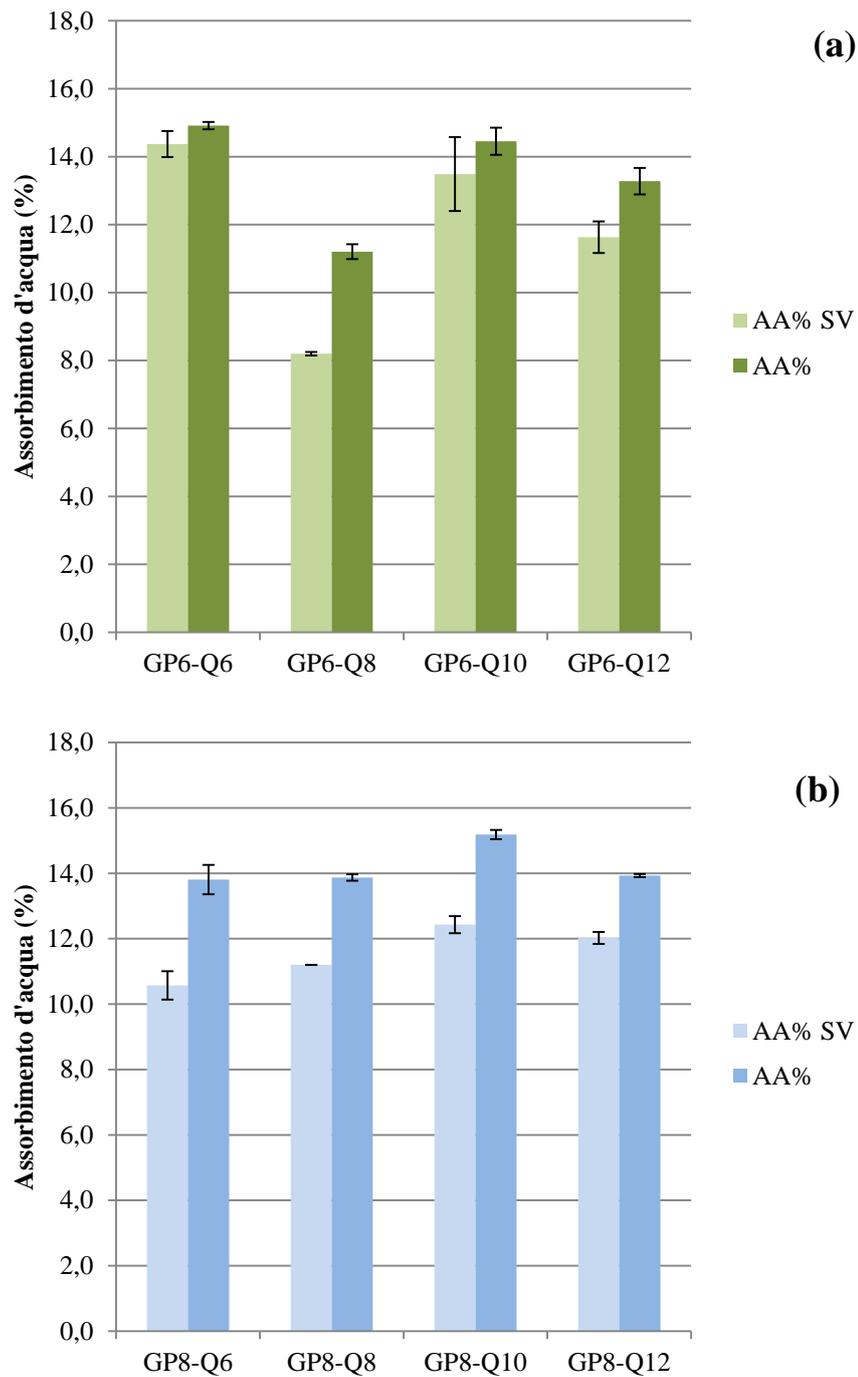
\*n.d. = non determinato

Dai dati raccolti si evidenzia che, per tutti i campioni pressati tramite procedura convenzionale, il valore di assorbimento d'acqua sottovuoto decresce

all'aumentare della densità geometrica del campione. Il trend riscontrato nei valori di AA% SV è anche osservabile per i valori di AA% fino a saturazione, validando entrambi i metodi prova per la caratterizzazione di materiali geopolimerici.

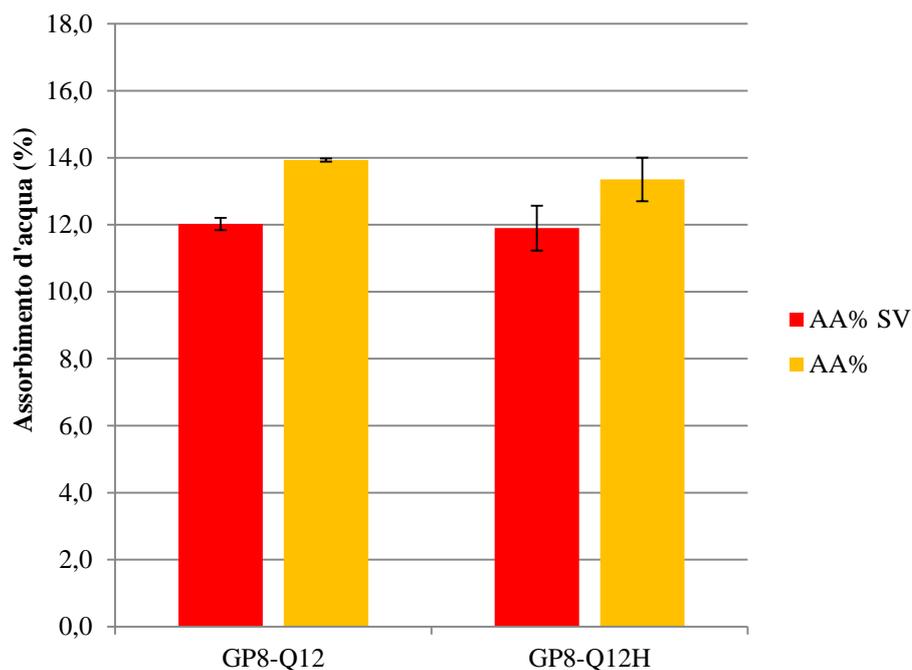
Il fatto che i valori di AA% siano maggiori rispetto a quelli del test sottovuoto non deve sorprendere, visto che in questo caso il tempo d'immersione in acqua è molto più lungo e si raggiunge la saturazione dei pori del campione, facendo sì che questa abbia più tempo per penetrare all'interno dei pori. In più, ogni volta che il campione è stato essiccato in stufa a 105°C, per predisporre il campione alle prove, si è potuto osservare la formazione di minuscole crepe superficiali, dovute all'evaporazione dell'acqua all'interno del campione. Anche queste quindi hanno contribuito in parte al risultato sperimentale, ed aumentando di numero durante la seconda essiccazione, questo facilmente può avere avuto un peso nella determinazione dei valori ottenuti, anche se marginale.

Dai grafici riportati in Figura IV.5 si può notare inoltre che per quanto riguarda i valori di assorbimento d'acqua (AA%) non è possibile individuare un chiaro trend dei risultati, poiché i valori sono abbastanza confrontabili. Nonostante siano sempre superiori a quelli della prova AA% SV, l'aumento infatti non è costante, ma quello che si può evidenziare è che per quanto riguarda la formulazione GP6, la concentrazione di quarzo (tra quelle investigate) che ottimizza i valori di assorbimento è 8 g di quarzo su 100 g di impasto geopolimerico (Q8), mentre per la formulazione GP8 è 6 g di quarzo su 100 g di impasto (Q6). Questo può essere dovuto all'ottimizzazione della consistenza dell'impasto fresco con queste percentuali di quarzo che hanno determinato le migliori condizioni per la formatura dei campioni tramite pressatura.



**Figura IV.5:** Grafici di assorbimenti d'acqua per saturazione e sottovuoto per (a) GP6 e (b) GP8

Osservando i valori di assorbimento misurati per la formulazione pressata a 50°C, i valori registrati sono confrontabili con quelli della stessa formulazione ma formati tramite pressatura convenzionale (Figura IV.6), nonostante mostrino valori di densità geometrica più alta.



**Figura IV.6:** Valori di assorbimento d'acqua per impasti uguali (GP8-Q12) a diversa formatura

Anche in questo caso è possibile trovare conferma nel fatto che gli assorbimenti per le prove sottovuoto si mantengono più bassi rispetto a quelli registrati durante le prove per saturazione. In più, in questo caso anche il rapporto tra assorbimenti ( $AA\% \text{ SV} / AA\%$ ) è costante, quindi ci si aspetta anche per la prova della determinazione della porosità aperta tramite porosimetro a intrusione di mercurio risultati simili fra queste due formulazioni.

Si è osservato inoltre che il processo di formatura dei campioni per pressatura a caldo ha dimostrato come sia difficile la ripetibilità del risultato; i provini si dimostrano differenti l'uno dall'altro, già a livello estetico. Il risultato dei test in acqua di questi provini infatti ha talvolta mostrato che alcuni di questi avevano dei difetti di fabbricazione, dovuti al fatto che non si è riusciti a produrre un protocollo per la pressatura a caldo che sia realmente ripetibile. Dei provini riusciti, uno è stato sottoposto alle prove di porosimetria ad intrusione di mercurio, all'osservazione al microscopio ottico e a scansione elettronica, al microscopio riscaldante, mentre gli altri due sono stati utilizzati per gli assorbimenti d'acqua; per coerenza il risultato di un terzo provino, anch'esso difettoso, è stato scartato e i valori così ottenuti rappresentano quelli reali.

Considerazioni a sé stanti meritano i campioni colati: nell'essiccazione in stufa le crepe che si sono formate sulla superficie coprono i campioni quasi per intero attraversando interamente la sezione trasversale di essi,. La formazione di crepe superficiali è dovuta al fatto della presenza di un'elevata concentrazione di soluzione attivatrice che, non reagendo totalmente con il metacaolino, evapora velocemente durante l'essiccamento dei campioni, determinando la formazione di difetti superficiali. Si è tentato in ogni modo di procedere con la prova di assorbimento d'acqua sottovuoto. Al termine della prova, i campioni sono stati estratti dall'acqua in cui erano immersi e tutti i campioni prodotti con la formulazione GP20 si sono rotti, rendendo impossibile la conclusione della prova, come riportato in figura IV.7. È stato così dimostrato che la formulazione non è idonea.



**Figura IV.7:** Campioni GP20 al termine della prova di assorbimento d'acqua sotto vuoto

Per questo, essendosi rotti i campioni durante questo test, non è stato possibile effettuare il test di assorbimento d'acqua per saturazione e porosità aperta per questa formulazione.

I campioni di GP25 invece, hanno conservato la loro integrità durante il corso della prova sottovuoto e sono stati quindi nuovamente essiccati per essere sottoposti alla prova di AA%. Al termine di questa seconda prova anche i GP25 si sono rotti in maniera simile, come mostrato in Figura IV.8.



**Figura IV.8:** Campioni GP25 dopo la prova AA%

Si riescono ad osservare le crepe che si sono formate in superficie e che hanno contribuito a rompere il campione una volta che l'acqua ha avuto modo di penetrare all'interno della sezione del provino.

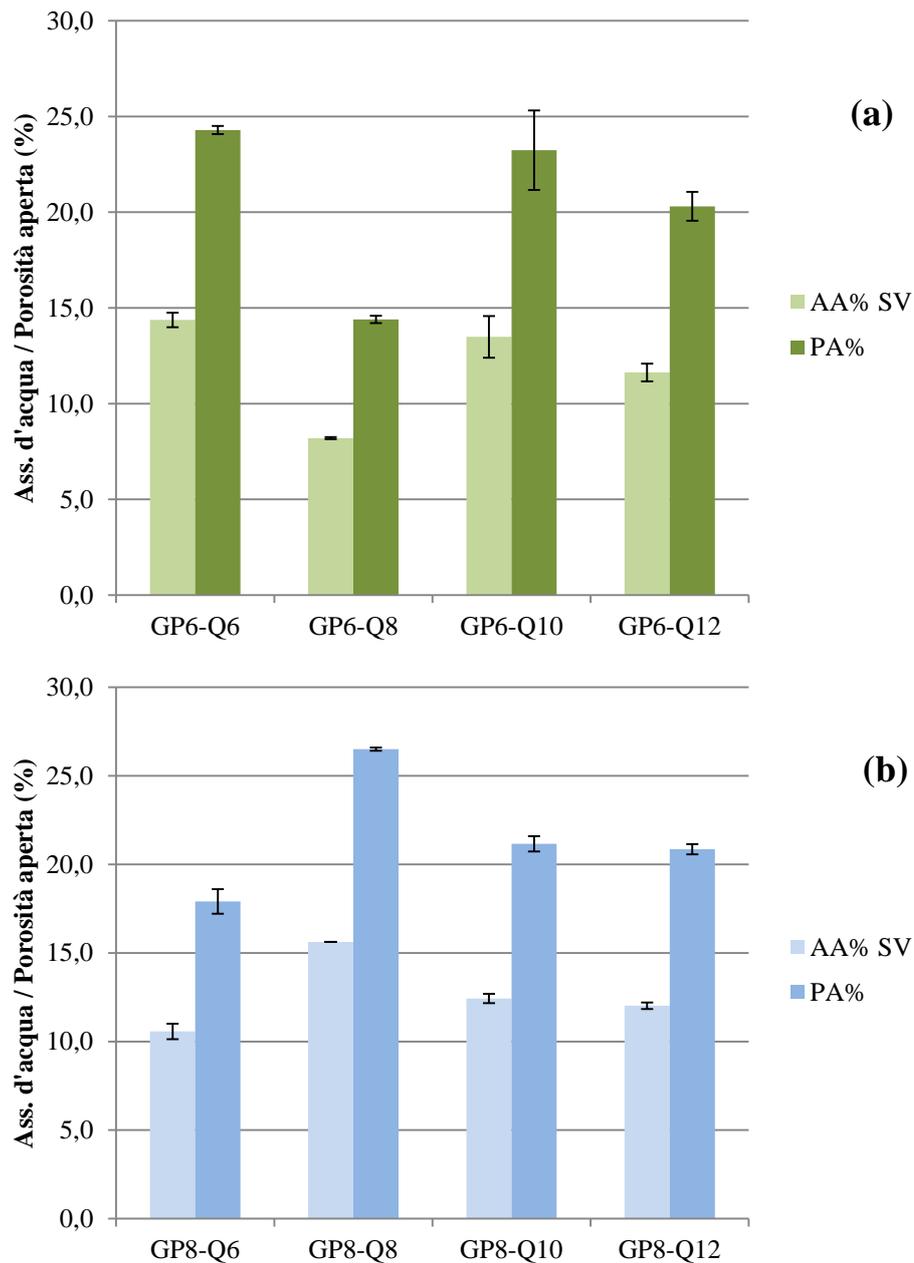
Preventivamente alla prova di assorbimento d'acqua sottovuoto è stato misurato il ritiro di volume subito dai campioni dopo la prima essiccazione in stufa a 105°C, e in tabella IV.4 sono riportati i risultati.

**Tabella IV.4:** Ritiro dimensionale dei campioni

| Campioni                        |     | $\rho_R$ (g/cm <sup>3</sup> ) | $\Delta V$ (%) |
|---------------------------------|-----|-------------------------------|----------------|
| <b>IMPASTI PRESSATI</b>         |     |                               |                |
| <b>GP6</b>                      | Q6  | 1.58±0.05                     | 4±1            |
|                                 | Q8  | 1.55±0.02                     | 4±1            |
|                                 | Q10 | 1.59±0.02                     | 5±1            |
|                                 | Q12 | 1.54±0.02                     | 5±1            |
| <b>GP8</b>                      | Q6  | 1.59±0.04                     | 7±2            |
|                                 | Q8  | 1.56±0.02                     | 4±1            |
|                                 | Q10 | 1.51±0.01                     | 4±1            |
|                                 | Q12 | 1.57±0.01                     | 6±1            |
| <b>IMPASTI PRESSATI A CALDO</b> |     |                               |                |
| <b>GP8-Q12H</b>                 |     | 1.69±0.01                     | 3±1            |
| <b>IMPASTI COLATI</b>           |     |                               |                |
| <b>GP20</b>                     |     | 1.37±0.05                     | 6±2            |
| <b>GP25</b>                     |     | 1.27±0.12                     | 7±4            |

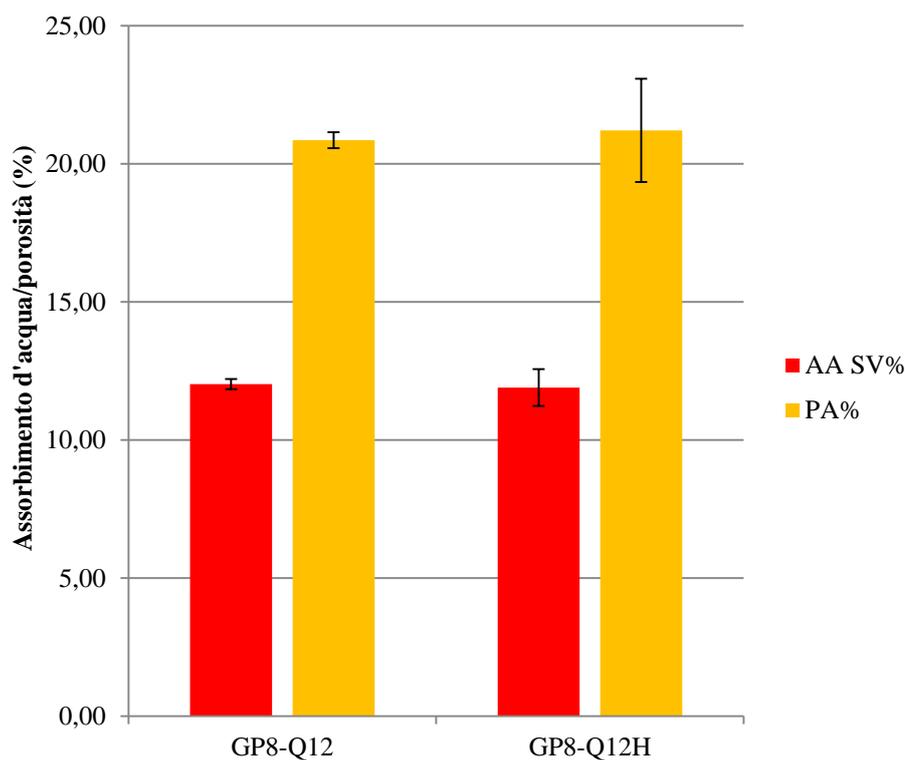
Per quanto riguarda i provini pressati a freddo, il ritiro volumetrico è quasi sempre limitato a valori inferiori al 5% e comunque inferiori rispetto a quelli che si riscontrano nel caso dei campioni colati. Quest'ultimi, avendo più acqua al loro interno, sono anche quelli che ne perdono di più una volta che vengono essiccati. Il comportamento dei campioni riguardo al ritiro sembra confermare un trend che era stato osservato durante le prove in acqua: le formulazioni che hanno un ritiro superiore al 6% sono anche quelle che si dimostrano più fragili al momento di essere testate nella prova sottovuoto. Anche i GP8-Q6 infatti hanno mostrato fragilità dopo essere stati in acqua per 120 min; in due provini su tre, infatti, si sono allargate delle micro-crepe, già presenti, dovute all'essiccamento prima del test. Questa relazione sperimentale tra i dati di ritiro e l'integrità o meno dei provini al termine delle prove di assorbimento suggerisce che già all'inizio dei test in acqua, disponendo dei valori di ritiro in volume dei campioni, è possibile prevedere se questi rimarranno integri o se invece tenderanno a rompersi lungo il corso delle prove.

Riguardo alla porosità aperta dei diversi campioni, le misure sono riportate nei grafici di Figura IV.9. C'è un'evidente relazione diretta tra l'assorbimento d'acqua misurato dalla prova sottovuoto e la porosità aperta percentuale delle diverse formulazioni, in quanto i due dati hanno un andamento confrontabile, soprattutto per quello che riguarda i campioni pressati a freddo, oggetto dei grafici a pagina seguente.



**Figura IV.9:** Assorbimento d'acqua e porosità aperte dei campioni pressati a freddo (a) GP6 e (b) GP8 misurati tramite AA% SV.

La relazione è nuovamente evidente se si confrontano due mix dello stesso tipo come i GP8-Q12 e i GP8-Q12H, che hanno subito soltanto una diversa procedura di formatura (Figura IV.10).



**Figura IV.10:** Assorbimenti e porosità per campioni uguali a diversa formatura

Al termine di entrambe le prove di assorbimento d'acqua è stato misurato il pH dell'acqua distillata in cui sono stati immersi i campioni, riportati in Tabella IV.5. I valori delle prove sottovuoto sono costantemente inferiori a quelli delle prove di assorbimento d'acqua, probabilmente anche perché il tempo d'immersione è assai inferiore, 2 h per le prove sottovuoto contro 24 h per quelle di AA%. Tutti i valori rilevati comunque evidenziano una decisa basicità dell'acqua, dovuta al fatto che una percentuale dei componenti alcalini della soluzione attivatrice non è completamente reagita con il metacaolino a formare il gel geopolimerico e questi si sono disciolti in acqua. Nel caso dei provini pressati a caldo, i test sono stati eseguiti sui singoli campioni, quindi questi vengono riportati separatamente. Per quanto riguarda invece quelli a colaggio, si è deciso di leggere il pH dei GP25 trascurando i GP20, visti i problemi di fessurazione evidenziati durante la prova sottovuoto.

**Tabella IV.5:** misura di pH dell'acqua distillata in cui sono stati immersi i campioni

| Prova  | GP6-Q6 | GP6-Q8 | GP6-Q10 | GP6-Q12 |
|--------|--------|--------|---------|---------|
| AA% SV | 7.8    | 8.4    | 7.8     | 7.8     |
| AA%    | 10.1   | 10.1   | 10.3    | 9.9     |

| Prova  | GP8-Q6 | GP8-Q8 | GP8-Q10 | GP8-Q12 |
|--------|--------|--------|---------|---------|
| AA% SV | 8.5    | 8.3    | 8.2     | 7.8     |
| AA%    | 9.5    | 9.8    | 8.8     | 9.8     |

| Prova  | GP8-Q12H-1 | GP8-Q12H-2 | GP8-Q12H-3 | GP25 |
|--------|------------|------------|------------|------|
| AA% SV | 9.8        | 10         | 8.2        | 10   |
| AA%    | 9          | 9          | 9.8        | 10.1 |

L'acqua con pH maggiore è risultata essere quella in cui erano state immersi i campioni di GP6, tuttavia i risultati sono confrontabili anche in questo caso.

A causa della possibile dissoluzione degli idrossidi in acqua, i valori risultanti dell'AA% e della porosità aperta percentuale potrebbero essere più alti rispetto ai valori reali, in quanto la massa secca è più piccola a causa della dissoluzione dei sali. Infatti, l'assorbimento d'acqua si basa sulla differenza di peso tra il campione saturo d'acqua e il peso del campione seccato. Nel nostro caso, però, il peso dei campioni dopo l'essiccamento è risultato minore del loro peso precedente all'immersione in acqua; ciò porta ovviamente a valori maggiori di assorbimento d'acqua e porosità aperta, quindi si rende necessario il confronto con i dati ottenuti dalle porosimetrie e dalla misura di densità dei campioni.

I risultati dei campioni pressati a caldo e colati sono invece in controtendenza rispetto ai valori riscontrati per gli impasti pressati: in generale gli assorbimenti d'acqua sottovuoto portano ad avere pH più basici rispetto a quelli delle prove per saturazione.

#### **4.2.3 Porosimetria ad intrusione di mercurio**

Nel caso dei GP6 si osservano campioni con valori di diametro medio dei pori dell'ordine dei  $\mu\text{m}$ , contrariamente ai dati dei GP8, dove siamo nell'ordine dei nm. La causa di questa differenza potrebbe risiedere almeno in parte nel minor quantitativo d'acqua che questi campioni hanno al loro interno rispetto agli altri: è possibile che a causa di questo, nel momento in cui il materiale viene pressato, lo stesso rimanga meno omogeneo, a causa della ridotta fase liquida dell'impasto, non dando la possibilità ai grani di distribuirsi uniformemente come avviene invece per i GP8. Il risultato, evidenziato dal grafico di Figura IV.11, è un consistente aumento dei macro-pori, in particolare nel caso dei

GP6-Q6 e questo aspetto influenza in modo significativo il calcolo del raggio medio dei pori, nell'ultima colonna della Tabella IV.6.

Dal grafico in Figura IV.12, relativo ai GP8 pressati a freddo, si nota come le varie formulazioni di GP8 abbiano una distribuzione dei pori omogenea con la maggior parte dei pori di dimensione inferiore a 0.01  $\mu\text{m}$ , e comunque la totalità dei pori hanno una dimensione inferiore a 0,1  $\mu\text{m}$ .

**Tabella IV.6:** PA% misurata dalla prova di AA% SV, PA% da porosimetria a intrusione di mercurio e misura del raggio medio dei pori

| Campioni |     | PA% da AA% SV | PA% da Hg | r <sub>medio</sub> ( $\mu\text{m}$ ) |
|----------|-----|---------------|-----------|--------------------------------------|
| GP6      | Q6  | 17.9±0.7      | 40.0      | 5.9                                  |
|          | Q8  | 26.5±0.1      | 9.4       | n.d*                                 |
|          | Q10 | 21.2±0.4      | 15.2      | 7.5                                  |
|          | Q12 | 20.9±0.9      | 17.1      | 5.9                                  |
| GP8      | Q6  | 17.9±0.7      | 39.0      | 0.006                                |
|          | Q8  | 26.5±0.1      | 16.0      | 0.005                                |
|          | Q10 | 21.2±0.4      | 11.7      | 0.005                                |
|          | Q12 | 20.9±0.9      | 17.0      | 0.006                                |
| GP8-Q12H |     | 21.2±1.9      | 7.2       | 0.005                                |

\*n.d. = non determinato

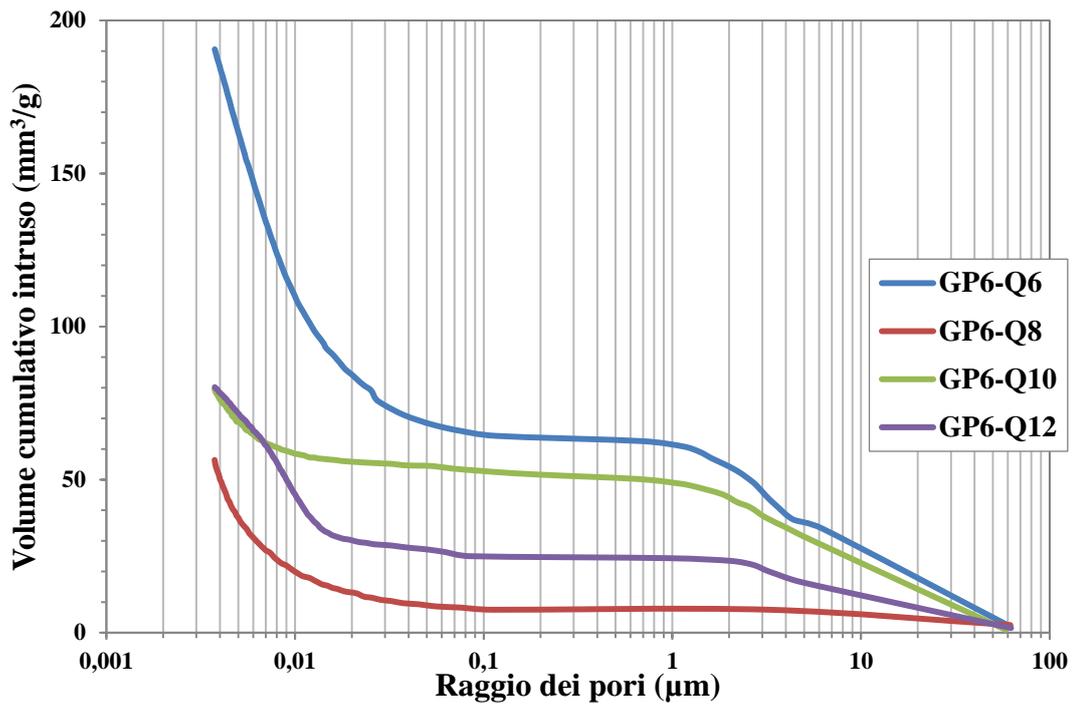


Figura IV.11: Porosimetrie ad intrusioni di mercurio per i vari campioni di GP6

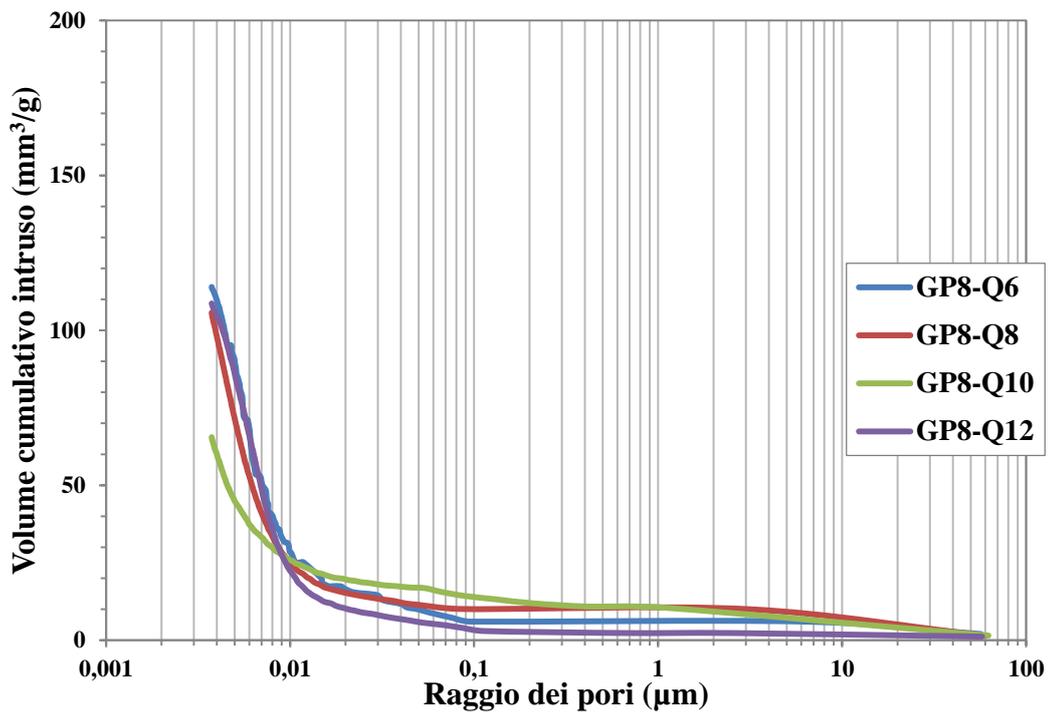


Figura IV.12: Porosimetrie per i campioni di GP8

Il grafico di Figura IV.13 è relativo invece ai 3 mix che hanno fornito i risultati più interessanti in termini di densità e assorbimenti d'acqua, ossia i GP6-Q8 e i due gemelli GP8-Q12 e GP8-Q12H, gli stessi che, anche in virtù di questi risultati, sono stati utilizzati per il test microscopio riscaldante.

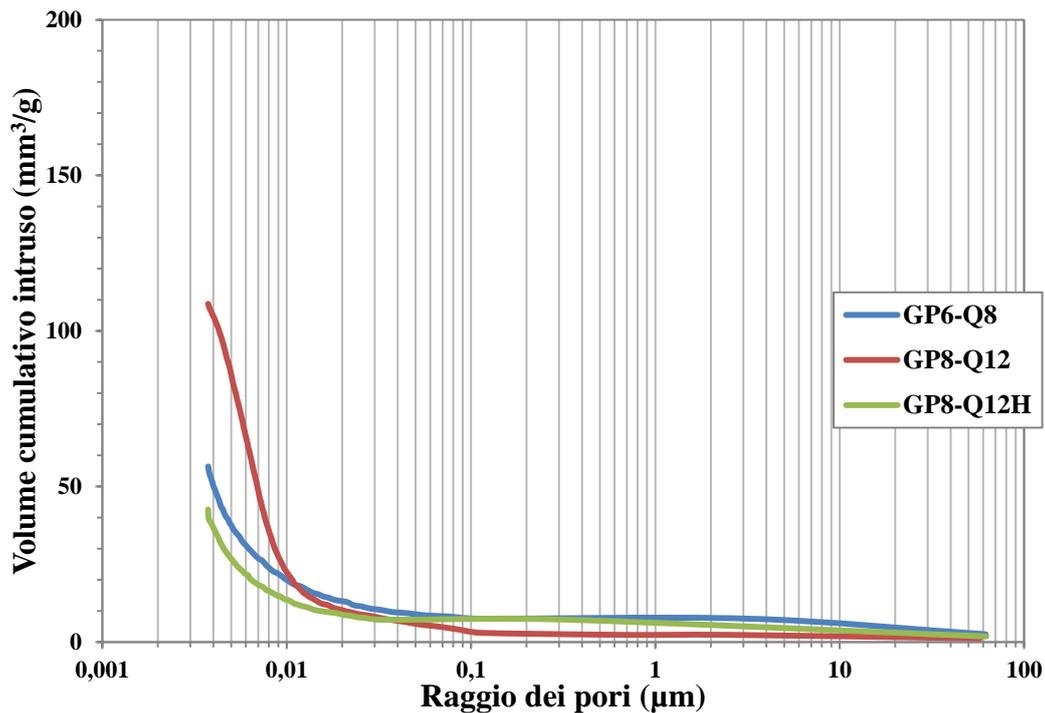
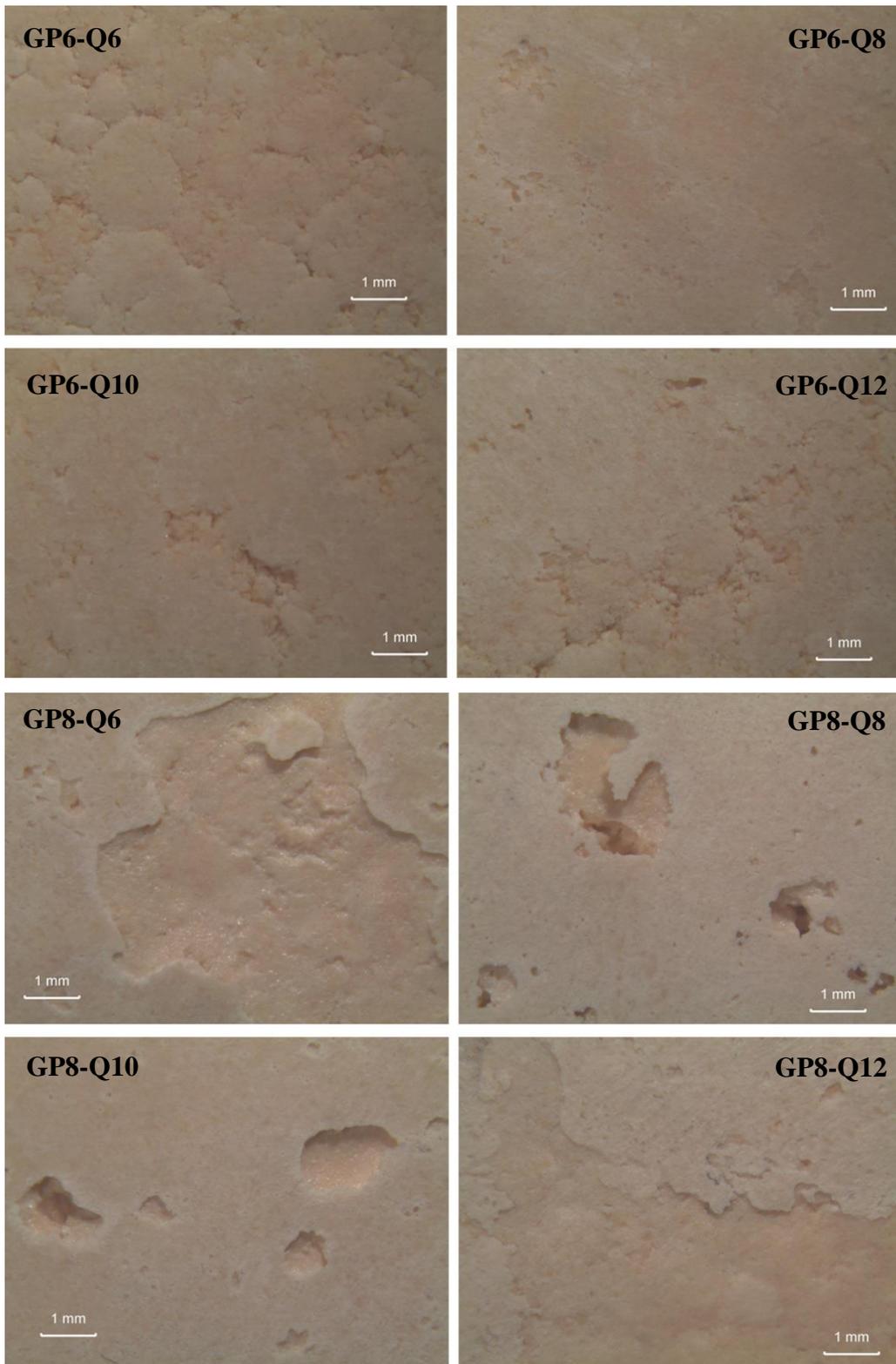


Figura IV.13: Curve porosimetriche dei campioni GP6-Q8, GP8-Q12 e GP8-Q12H

#### 4.2.4 Morfologia e microstruttura

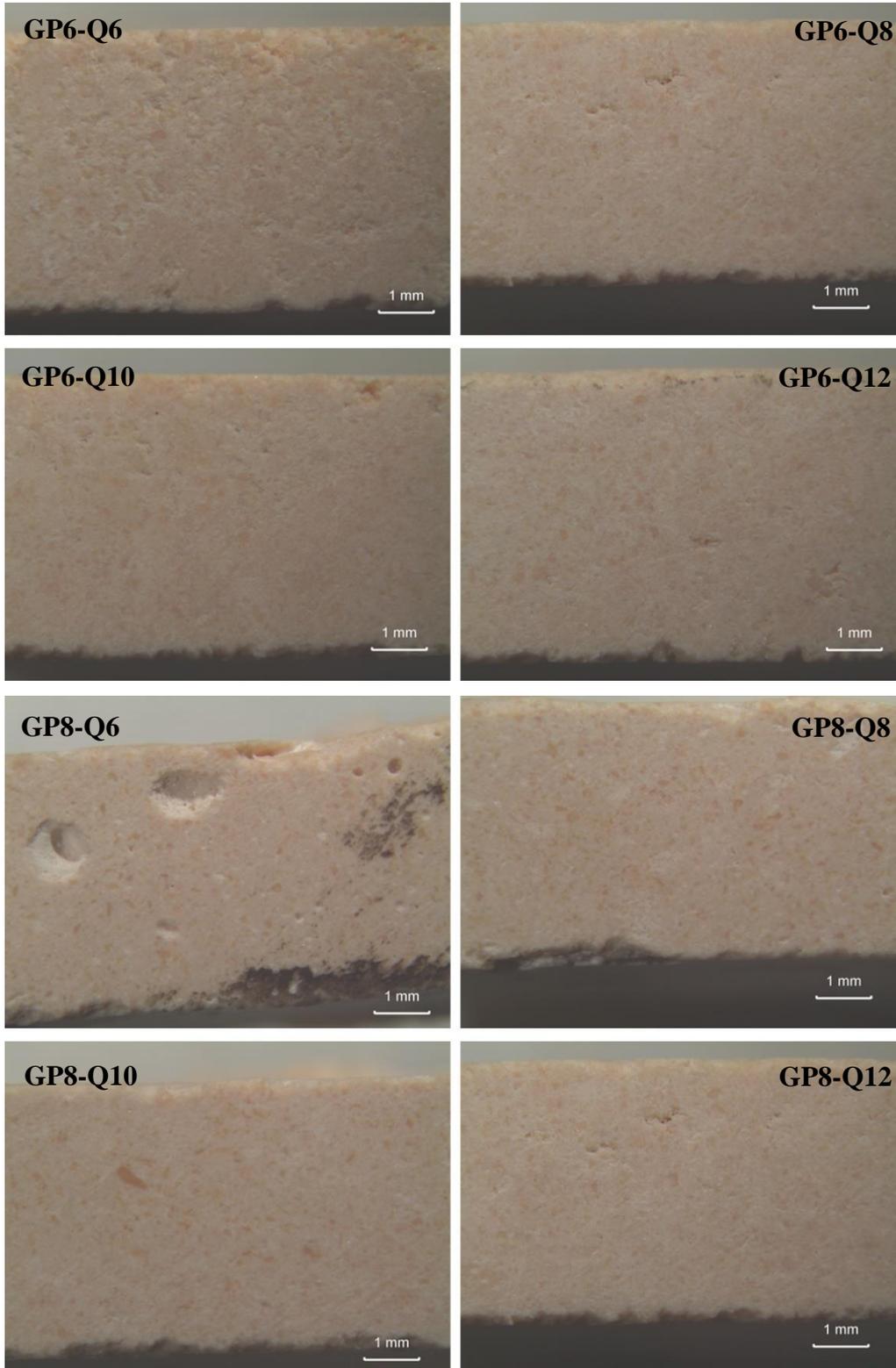
La microstruttura è stata indagata tramite microscopio ottico e a scansione elettronica. Sono state osservate la superficie di esercizio dei campioni e la rispettiva sezione trasversale, dove questi erano stati precedentemente tagliati con una sega rotante, in modo da avere una sezione regolare. Dalle immagini della superficie di esercizio (Figura IV.14), si può notare come la superficie dei GP6 differisca da quella dei GP8: mentre i primi sono caratterizzati da una certa regolarità, solo con qualche microcavità diffusa, nel caso dei GP8, invece, si può riscontrare la presenza di macropori superficiali visibili ad occhio nudo. Il resto della superficie risulta più compatti nell'insieme. La differenza, probabilmente, è da attribuire alla diversa umidità dei campioni: i GP8 infatti hanno più acqua al loro interno, perciò sono più omogenei, e in fase di pressatura la presenza della fase liquida garantisce, anche ad una pressione bassa come quella utilizzata, una migliore distribuzione della fase solida. I GP6 invece sono impasti più secchi, quindi queste imperfezioni nella superficie sono dovute probabilmente ad una omogeneizzazione non ottimizzata durante la pressatura dell'impasto, che ha portato al formarsi di piccoli agglomerati dovuti alla limitata fase liquida dei campioni.



**Figura IV.14:** Immagini della superficie di esercizio di GP6 e GP8

Per quanto riguarda le sezioni trasversali, osservabili in Figura IV.15 si può subito notare un difetto morfologico nel campione di GP8-Q6, ossia la

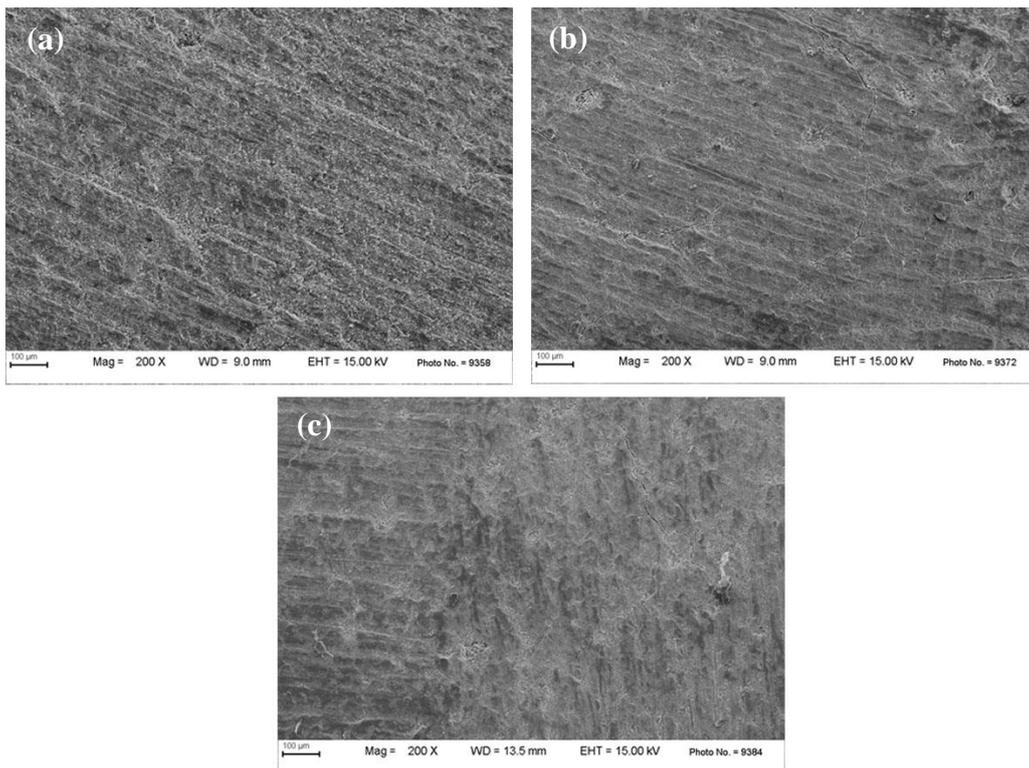
presenza di cavità e pori di grandi dimensione, dovuti certamente a una mancata omogeneizzazione dell'impasto, in fase di miscelazione e/o di pressatura.



**Figura IV.15:** Sezioni trasversali dei vari campioni di GP6 e GP8

L'osservazione al microscopio a scansione elettronica dei geopolimeri selezionati per la prova del microscopio riscaldante ha evidenziato una microstruttura compatta e molto simile al variare del contenuto di acqua e quarzo presenti all'interno dell'impasto, e non si notano particolari zone di disomogeneità.

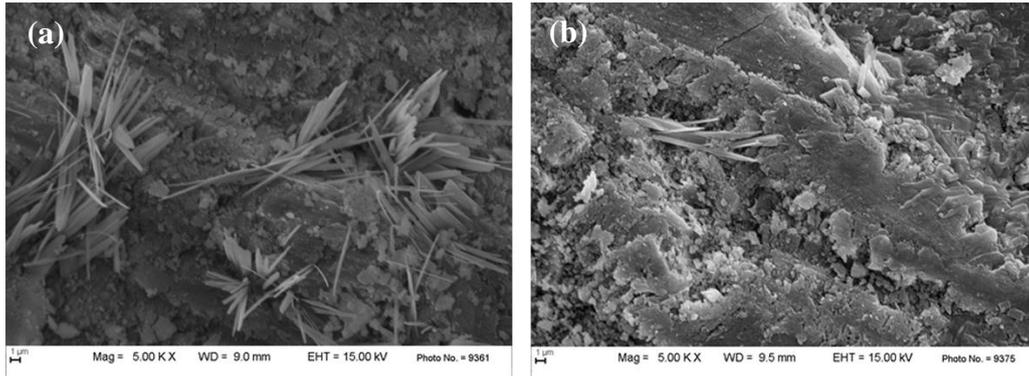
La ragione delle rigature visibili in figura IV.16 è legata alla preparazione dei provini per il SEM: dovendo infatti produrre dei campioni di dimensioni massime di un cubo di 10 mm di lato per l'analisi al microscopio riscaldante si è scelto di usare la stessa preparativa dei campioni, ossia sono stati estratti tagliando un pezzo dei dischetti più grandi e limati con carta abrasiva via via più fine: è stata usata prima quella di grana 400 per portare i campioni alle dimensioni corrette, in seguito si è fatto uso della 800 per rendere i provini più lisci possibile.



**Figura IV.16:** Micrografie SEM a 200x di (a) GP6-Q8, (b) GP8-Q12 e (c) GP8-Q12H

Ad ingrandimenti superiori è comunque possibile notare alcuni cristalli aghiformi, che probabilmente sono dovuti dalla soluzione attivatrice che non ha reagito con il metacaolino. È presente per lo più negli impasti pressati a freddo, come mostrato in figura IV.17, e in misura minore anche per i campioni

pressati a caldo. L'osservazione al SEM è stata quindi una conferma del fatto che queste aree di disomogeneità del materiale sono probabilmente dovute alla bassa percentuale di acqua all'interno dell'impasto, che non permette un'uniforme distribuzione della soluzione alcalina, lasciando quindi una conseguente variabilità nel grado di geopolimerizzazione nelle diverse parti del campione.



**Figura IV.17:** Micrografie SEM a 5000x di (a) GP6-Q8 e (b) GP8-Q12

#### 4.2.5 Comportamento alle alte temperature

Il comportamento alle alte temperature dei campioni è stato valutato attraverso la prova del microscopio riscaldante, eseguita ispirandosi alle norme ASTM D 1857 e ISO 540 [43]. Si è deciso di analizzare i campioni che avevano dato risultati migliori ai test di assorbimento d'acqua sottovuoto e porosimetro ad intrusione di mercurio, ossia i GP6-Q8, GP8-Q12 e GP8-Q12H: questo per avere un confronto tra le fasi di dilatazione proprie dei diversi geopolimeri esposti alle alte temperature. Il diagramma in Figura IV.18 mostra il confronto tra le variazioni percentuali di altezza, cioè le dilatazioni, di una porzione cubica di campione avente spigolo pari a 3 mm, mentre l'immagine IV.19 illustra visivamente la variazione percentuale di altezza che il riscaldamento produce nei provini durante il tempo di prova, alle cinque temperature più significative.

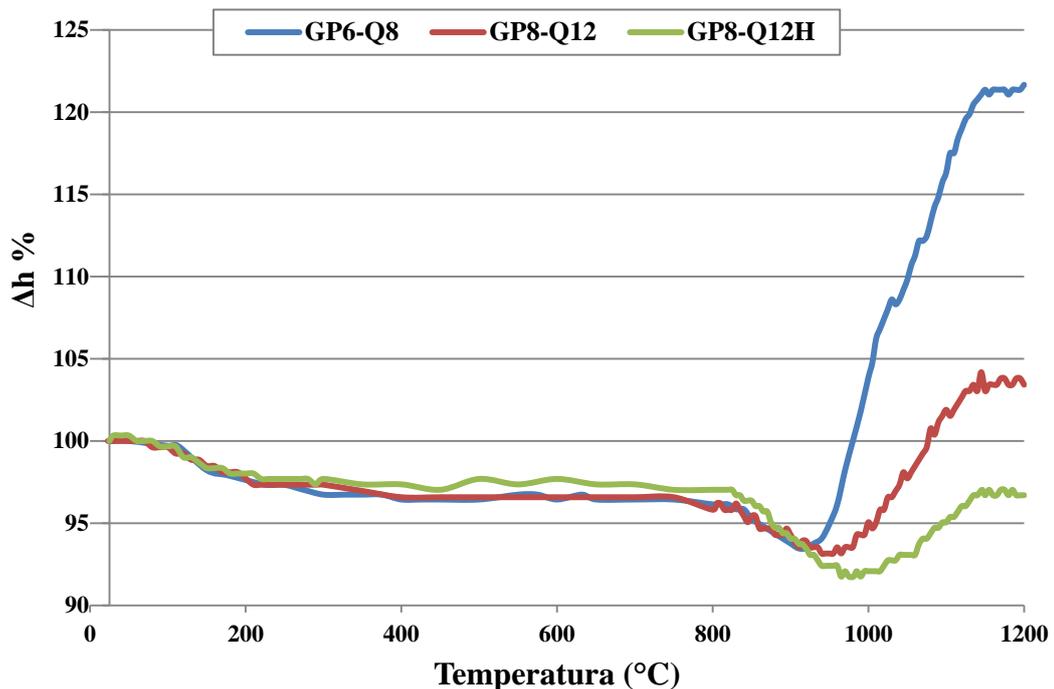
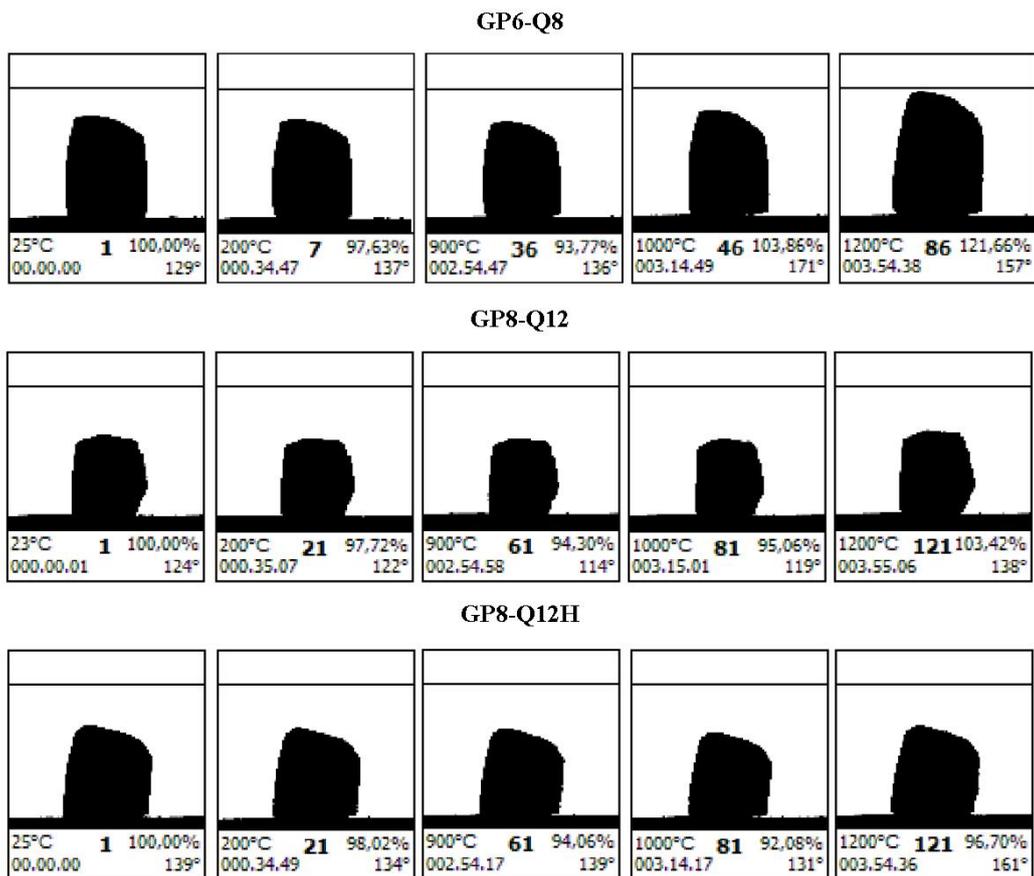


Figura IV.18: Confronto tra le curve indicanti la variazione % di altezza



**Figura IV.19:** Sezioni dei geopolimeri durante il test a 25° C, 200° C, 900° C, 1000° C, 1200° C

Dalle curve si nota come l'andamento della variazione di altezza sia quasi identico per gli impasti pressati a freddo, ossia i GP6 e GP8: si verifica un ritiro di circa il 3% tra i 100 e i 200° C, per poi stabilizzarsi una volta raggiunti i 300° C. Raggiunti poi gli 830° C si ha un nuovo ritiro intorno al 6%, e il comportamento dei due mix comincia a diversificarsi: il GP6 continua a ritirarsi fino a 930° C, poi subisce una brusca espansione fino a 1130° C, temperatura a cui il campione si stabilizza nuovamente arrivando a toccare un'altezza del 121% rispetto a quella iniziale. Il GP8 invece ha un ritiro più lento dopo gli 830° C, in cui la variazione di altezza che subisce è la stessa del GP6, ma tocca il minimo a 980° C. Da qui il provino si espande fino a 1130° C, stabilizzandosi fino a 1200° C arrivando al 103% dell'altezza iniziale.

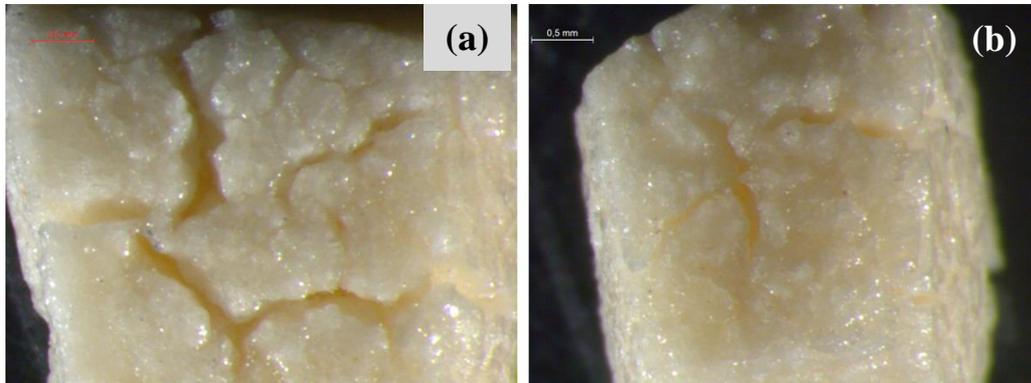
Il GP8-Q12H, pressato a caldo, ha lo stesso calo degli altri fino ai 300° C ma si stabilizza prima, procedendo così fino a 830° C. A questa temperatura anche questo impasto subisce un ritiro del tutto simile agli altri due campioni, ritiro che prosegue fino a toccare il minimo a 980° C, per poi tornare a espandersi

più lentamente dei mix pressati a freddo e stabilizzarsi ad una altezza del 97% di quella iniziale attorno a 1130° C. Questo campione quindi è l'unico che al termine del test ha subito solamente fenomeni di ritiro.

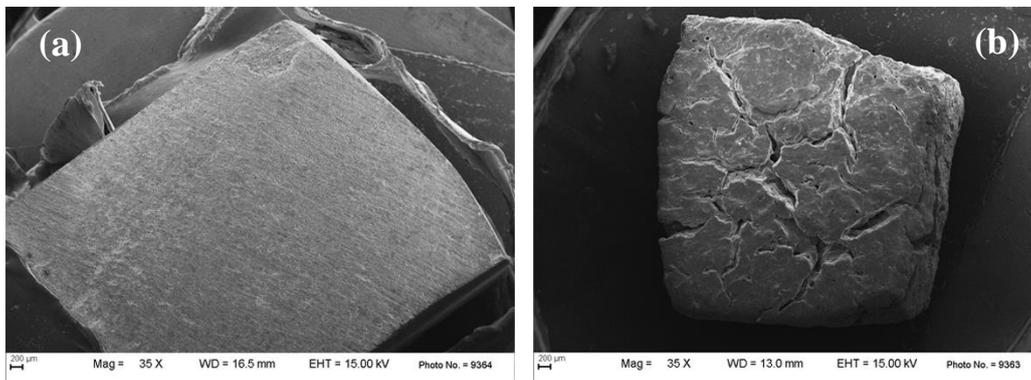
Dal grafico si osserva come il comportamento dei diversi campioni sia assimilabile fino alla temperatura di 830° C circa: questa somiglianza si può imputare probabilmente ad una reazione del metacaolino.

La differenza tra i diversi mix risiede sia nella diversa umidità dell'impasto che soprattutto per quantità di quarzo all'interno della miscela. Valutare il peso di questo contributo per commentare la differenza di comportamento tra i GP6 e i GP8 è complicato, tuttavia si possono fare alcune considerazioni.

Il GP6 non solo ha meno quarzo degli altri due mix testati, ma è anche più asciutto, quindi meno omogeneo, come già osservato precedentemente. Questo potrebbe essere un problema, in quanto, come si vede in Figura IV.20, è quello che dimostra il maggior numero di cricche e crepe all'uscita dal microscopio, causate dall'espansione subita a partire da 900° C. Nella Figura IV.21 viene invece mostrata la differenza tra i provini di GP6-Q8 prima e dopo il test.



**Figura IV.20:** (a) base e (b) superficie laterale del provino di GP6-Q8 dopo il test al microscopio riscaldante

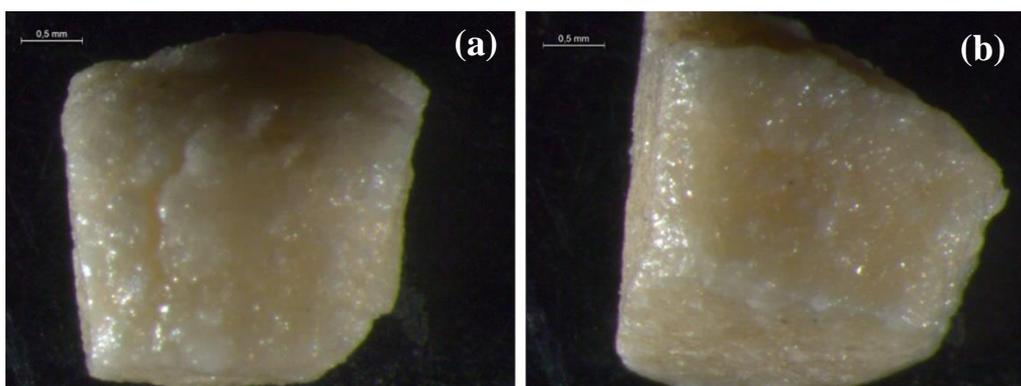


**Figura IV.21:** Provini di GP6-Q8 (a) prima e (b) dopo il test al microscopio riscaldante

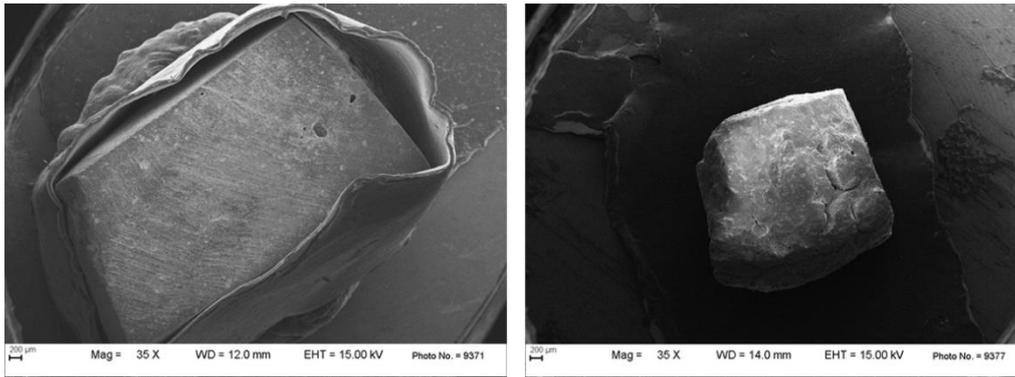
È anche possibile affermare, confrontando l'andamento del GP6 con quello del GP8-Q12, che la quantità di quarzo presente nel mix potrebbe avere una certa importanza, perché fungendo da inerte tende a stabilizzare la reazione del metacaolino, limitando così l'espansione del provino sia in termini di velocità sia in quantità. Questo è suggerito dal fatto che ad una temperatura simile a quella di calcinazione del caolino, i campioni hanno un comportamento confrontabile; successivamente la combinazione tra una maggiore omogeneità di base dovuta a un maggiore quantitativo d'acqua nel mix, oltre all'aumento del quarzo, sembra conferire all'impasto una migliore stabilità alle alte temperature. La limitata espansione che subisce fa sì che il campione sia quasi integro, con cricche assai più limitate sia in numero sia in estensione, come evidenziato in Figura IV.22.

Il comportamento del provino pressato a caldo, ossia del GP8-Q12H, mostrato anch'esso in Figura IV.22, sembra altresì dimostrare che la pressatura prolungata eseguita alla temperatura di consolidamento (50° C) determina una stabilità dimensionale ancora più marcata, con l'aumentare della temperatura. La ragione di questo è più difficile da spiegare, in quanto il numero di variabili in campo sono troppe per trarre conclusioni oggettive.

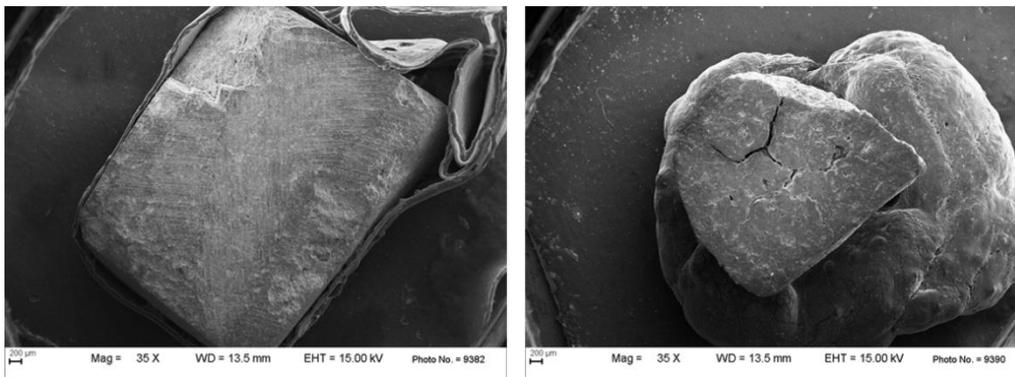
In Figura IV.23 e IV.24 vengono invece mostrate le differenze dei provini di GP8-Q12 e GP8-Q12H prima e dopo la prova eseguita al microscopio riscaldante.



**Figura IV.22:** Provini di (a) GP8-Q12 e(b) GP8-Q12H dopo il test al microscopio riscaldante



**Figura IV.23:** Provini di GP8-Q12 prima (a) e dopo (b) il test al microscopio riscaldante



**Figura IV.24:** Provini di GP8-Q12H prima (a) e dopo (b) il test al microscopio riscaldante

Questo test, condotto per studiare il comportamento ad alte temperature dei geopolimeri, è risultato utile soprattutto per valutare la possibilità, avendo delle piastrelle, di sottoporle a smaltatura, come nel caso dei materiali ceramici, operazione che viene fatta a temperature molto più elevate di quelle di solito usuali a cui i geopolimeri sono sottoposti, ossia attorno ai 1100 – 1200° C.

In base a questo possiamo allora affermare che, per questa lavorazione, il GP6-Q8 non potrebbe essere utilizzato, in quanto dimostra delle crepe profonde nel materiale all'uscita dal forno, quindi la sua omogeneità dimensionale e la resa estetica sarebbero entrambe compromesse in maniera significativa.

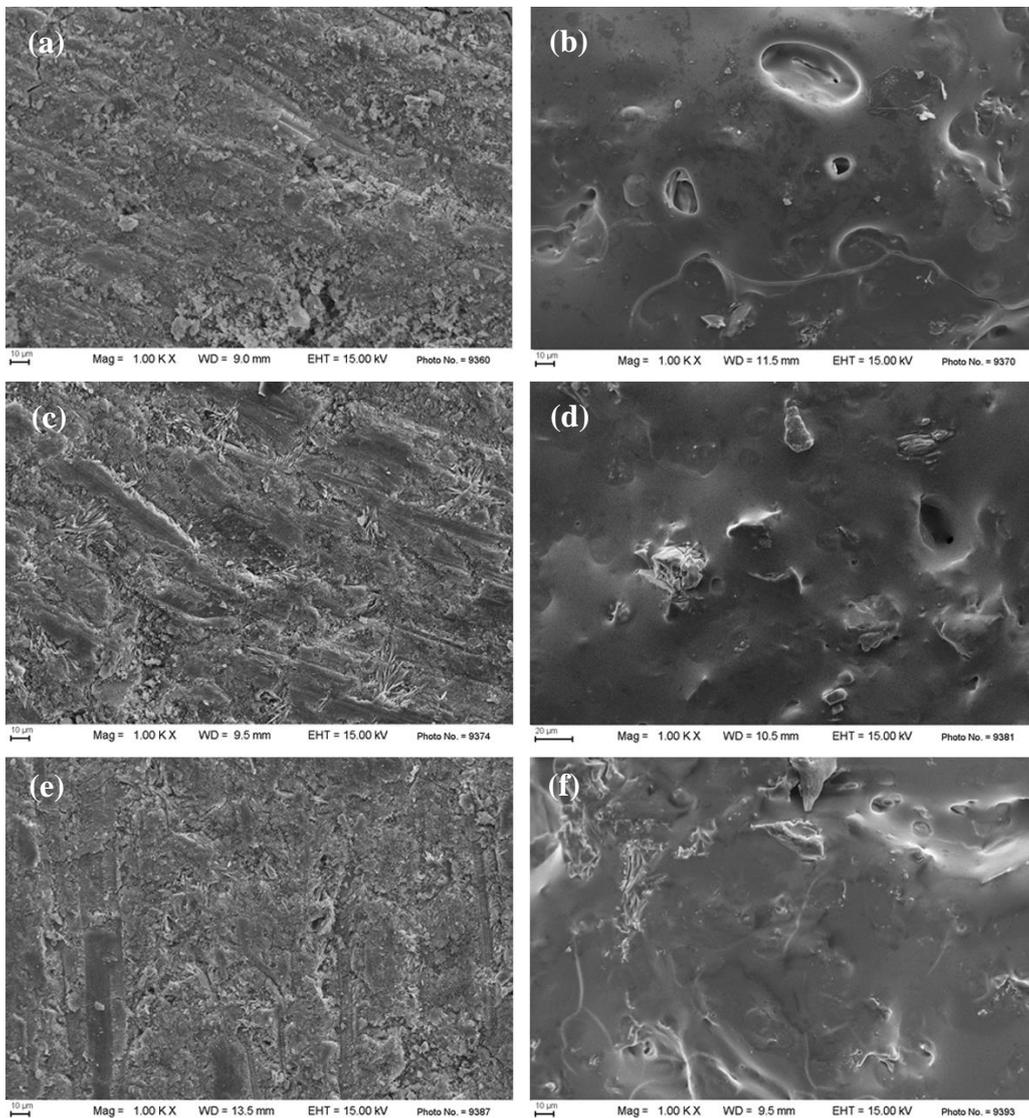
Allo stesso modo si può dire che il GP8-Q12, per quanto si avvicini ad un comportamento idoneo per essere usato ad alte temperature, non risulta del tutto soddisfacente, in quanto quell'unica crepa presente, seppure minima, è sintomo di stress termico e un punto debole.

Il GP8-Q12H, invece, rimanendo integro potrebbe essere un valido candidato. La pressatura a caldo è dunque quella che determina un miglioramento tecnologico evidente, anche se per definire le ragioni fisiche di questo

fenomeno occorrerà ancora tempo e ricerca, visto anche questo tipo di formatura non è stata indagata in modo sistematico, nemmeno in ambito accademico.

A seguito degli esiti del test del microscopio riscaldante si è deciso di osservare a scala più profonda la microstruttura dei campioni usati durante il test, per valutare le differenze tra un mix e l'altro e anche quelle presenti nello stesso impasto tra prima e dopo la prova; per analizzarle ci si è avvalsi delle osservazioni eseguite tramite microscopio elettronico.

Per quel che riguarda le differenze tra i campioni prima e dopo il test è possibile osservarle in Figura IV.25, dove i provini sottoposti al test termico sono stati definiti con il nome del campione e la sigla MR successiva (ad esempio: GP6-Q8 MR, ecc...).



**Figura IV.25:** Micrografie SEM di (a) GP6-Q8 e (b) GP6-Q8 MR, (c) GP8-Q12 e (d) GP8-Q12 MR, (e) GP8-Q12H e (f) GP8-Q12H MR

Nei campioni di cui si è studiato il comportamento alle alte temperature, invece, l'effetto delle carte abrasive sulla superficie non è più visibile, a causa probabilmente della sinterizzazione del geopolimero generata dall'alta temperatura.

La differenza immediatamente visibile risulta nella microstruttura dei provini: tutti quelli MR sono caratterizzati da una struttura più compatta dovuta alla sinterizzazione della pasta geopolimerica a partire da temperature superiori a 800° C, molto più omogenea rispetto alla superficie dei campioni prima del test. Le aree in cui il campione è disomogeneo in quel caso sono probabilmente dovute a particelle di metacaolino non completamente reagito con la soluzione attivatrice.

### 4.3 Confronti con materiali ceramici tradizionali

I materiali ceramici tradizionali sono classificati secondo la norma UNI EN 14411 [39] in base ai valori di assorbimento d'acqua e metodo di formatura.

Viene riportata una tabella che classifica i materiali ceramici secondo l'AA% (Tabella IV.7) ed un'altra riassuntiva dei valori di assorbimenti e porosità ottenuti per i differenti gruppi di campioni di geopolimeri oggetto di studio (Tabella IV.8).

**Tabella IV.7:** Classificazione tecnico-commerciale delle piastrelle ceramiche [39]

| Denominazione tecnico-commerciale | Superficie |     | Struttura supporto |        |        | Metodo format. |       | Gruppo EN ISO |
|-----------------------------------|------------|-----|--------------------|--------|--------|----------------|-------|---------------|
|                                   | GL         | UGL | Poroso             | Greif. | AA (%) | Press.         | Estr. |               |
| Maiolica                          | ❖          |     | ❖                  |        | 15+25  | ❖              |       | BIII          |
| Cottoforte                        | ❖          |     | ❖                  |        | 7+15   | ❖              |       | BIIb+BIII     |
| Terraglia-pasta bianca            | ❖          |     | ❖                  |        | 10+20  | ❖              |       | BIII          |
| Monocottura (rossa/chiaro)        | ❖          |     |                    | ❖      | 2+7    | ❖              |       | BIIb+BII      |
| Monoporosa (rossa/chiaro)         | ❖          |     | ❖                  |        | > 10   | ❖              |       | BIII          |
| Clinker                           | ❖          | ❖   |                    | ❖      | 0+6    |                | ❖     | AI+AIIa       |
| Cotto                             | (❖)        | ❖   | ❖                  |        | 3+15   |                | ❖     | AII+AIII      |
| Grès porcellanato                 | ❖          | ❖   |                    | ❖      | 0+0,5  | ❖              |       | Bla           |

**Tabella IV.8:** Valori riassuntivi di AA% e PA% per tutti i campioni studiati

| Campioni |     | AA%      | PA% da AA% SV | PA% da Hg |
|----------|-----|----------|---------------|-----------|
| GP6      | Q6  | 14.9±0.1 | 17.9±0.7      | 40.0      |
|          | Q8  | 11.2±0.2 | 26.5±0.1      | 9.4       |
|          | Q10 | 14.5±0.4 | 21.2±0.4      | 15.2      |
|          | Q12 | 13.3±0.4 | 20.9±0.9      | 17.1      |
| GP8      | Q6  | 13.8±0.5 | 17.9±0.7      | 39.0      |
|          | Q8  | 13.9±0.1 | 26.5±0.1      | 16.0      |
|          | Q10 | 15.2±0.1 | 21.2±0.4      | 11.7      |
|          | Q12 | 13.9±0.1 | 20.9±0.9      | 17.0      |
| GP8-Q12H |     | 13.4±0.7 | 21.2±1.9      | 7.2       |

Le piastrelle ceramiche che presentano valori di assorbimento d'acqua pari a quelli ottenuti per i campioni oggetto della tesi sono la maiolica e la terraglia pasta bianca, appartenenti al gruppo BIII.

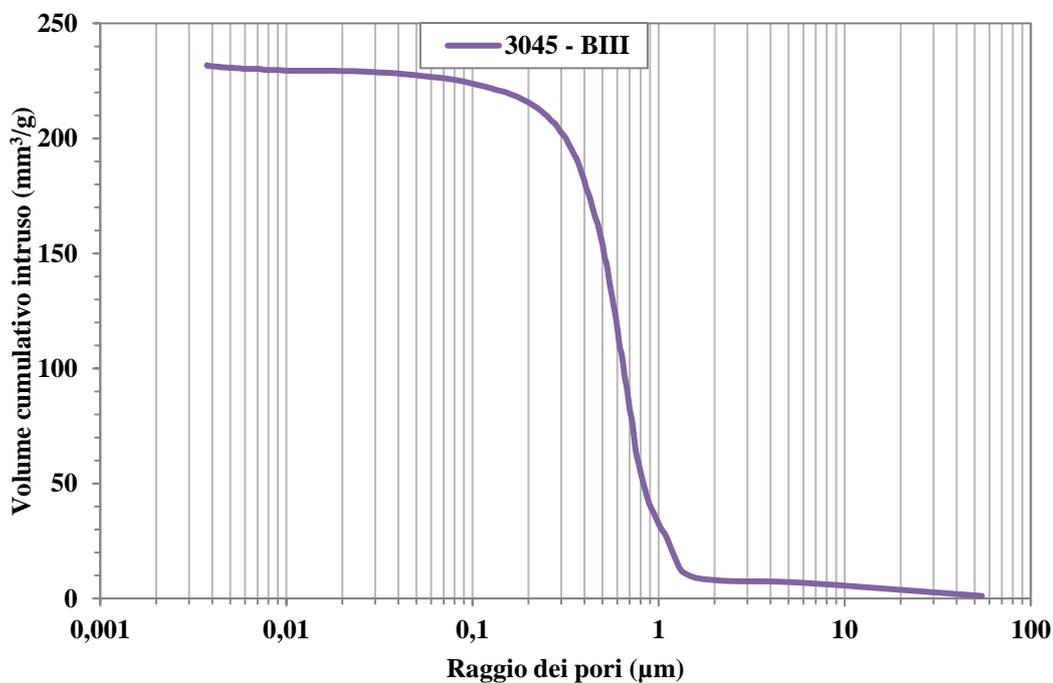
Si è deciso allora di confrontare i campioni di geopolimeri con i materiali appartenenti a questo gruppo e, in seguito, anche con i materiali appartenenti al gruppo BI, in quanto è il target che si vorrebbe raggiungere per gli impasti geopolimerici. Lo scopo di questo studio, infatti, è stato quello di ottimizzare il metodo di pressatura per la formatura dei geopolimeri e il confronto con piastrelle che hanno proprietà confrontabili con i materiali sintetizzati è importante tanto quanto il confronto con materiali più performanti (piastrelle del gruppo BI, ossia gres porcellanato), in modo tale da capire qual è la direzione da intraprendere per ottimizzare il processo di preparazione.

Il confronto è stato quindi effettuato tra i geopolimeri qui studiati e due materiali ceramici in commercio, appartenenti uno al gruppo BIII ed uno al gruppo BI. I dati alla base del confronto sono i valori ottenuti dalle porosimetrie ad intrusione di mercurio, dall'assorbimento d'acqua, riportati nella Tabella IV.9.

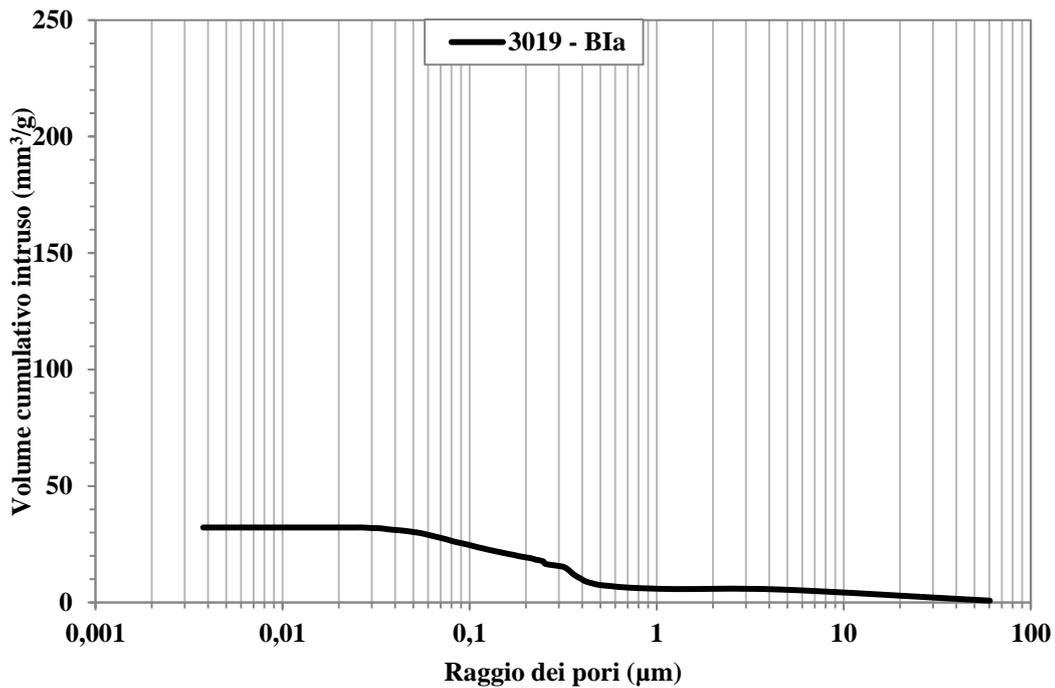
**Tabella IV.9:** Valori di assorbimento d'acqua e porosità aperta dei materiali ceramici usati per il confronto

| Campioni | Gruppo UNIEN | AA%  | PA% da Hg |
|----------|--------------|------|-----------|
| 3045     | BIII         | 19.7 | 37.3      |
| 3019     | BIIa         | 0.8  | 8.1       |

Nei grafici in figura IV.26 e IV.27 sono rappresentate rispettivamente per questi due campioni, quello di maiolica (campione 3045 - BIII) e quello di gres porcellanato (campione 3045 - BIIa), le curve che rappresentano la loro ottenute porosimetria ottenuta tramite intrusione di mercurio.

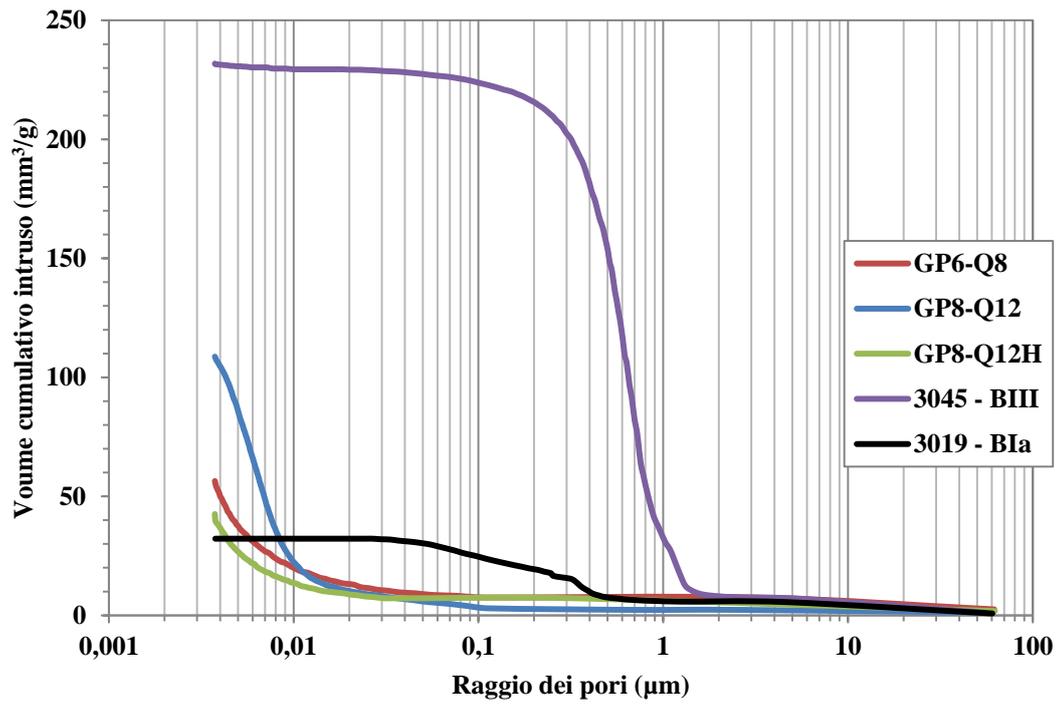


**Figura IV.26:** Porosimetria ad intrusione di mercurio per il campione 3045 - BIII



**Figura IV.27:** Porosimetria ad intrusione di mercurio per il campione 3019 – BIa

Dal confronto delle curve rappresentanti la distribuzione volumetrica delle porosità all'interno dei campioni, mostrata in Figura IV.24, si osserva come i materiali geopolimerici oggetto del confronto siano assai meno porosi dei materiali appartenenti al gruppo BIII, mentre presentano valori maggiori rispetto al campione appartenente al gruppo BIa, soprattutto per quanto riguarda i micropori, ed in particolare per il GP8-Q12. Se si guarda ai valori dei macropori, però, ci si accorge che i geopolimeri possono essere egualmente performanti; il gres mostra inoltre di avere una distribuzione della porosità abbastanza diversa, a partire dalla dimensione di circa 1 µm: il campione di BIa dimostra infatti di avere micropori più equamente distribuiti, a livello dimensionale, rispetto ai geopolimeri, il che significa che sono più grandi. I campioni di GP hanno invece una porosità concentrata su dimensioni di nm, ed è effettivamente verificato, dalle tabelle IV.8 e IV.9, che due campioni su tre dei geopolimeri a confronto, ossia il GP6-Q8 e il GP8-Q12H, hanno una porosità percentuale minore di quella del campione di BIa testato.



**Figura IV.28:** Confronto tra porosimetrie effettuate su piastrelle ceramiche in commercio e sui campioni geopolimerici prodotti nell'attività sperimentale

## CAPITOLO V

### CONCLUSIONI

Questo lavoro di tesi rappresenta uno studio riguardante la possibilità di produrre manufatti a base geopolimerica mediante formatura per pressatura e colaggio, ponendo una base per ulteriori approfondimenti futuri.

In letteratura, infatti, la pressatura è stata scarsamente studiata come metodo di formatura per i geopolimeri. Per questo, non disponendo di un'ampia letteratura in materia, molte delle scelte riguardanti materie prime, formulazioni, procedure di preparazione dei mix geopolimerici e modalità di stagionatura dei campioni sono state decise per via sperimentale.

Considerando inoltre le numerose variabili che influenzano il processo di geopolimerizzazione e la novità del metodo di formatura dei campioni, i risultati ottenuti rappresentano un'analisi preliminare del comportamento dei materiali geopolimerici ottenibili tramite pressatura.

Per quanto riguarda i geopolimeri colati, gli esiti dei test di caratterizzazione fisica hanno chiarito che non si è riusciti ad ottimizzare la loro formulazione, in quanto la loro integrità è stata messa a dura prova dalle prove di assorbimento d'acqua sotto vuoto.

I risultati dei mix geopolimerici formati per pressatura hanno invece indicato che le loro proprietà fisiche, quali assorbimento d'acqua e percentuale di pori aperti, sono confrontabili con le proprietà delle piastrelle ceramiche, già in commercio.

Per quanto riguarda la pressatura, sono stati ottimizzate due formulazioni differenti, a diverso contenuto di acqua e ad ognuna di esse, in fase di preparazione, è stata poi aggiunta una determinata quantità di quarzo, per rendere più asciutto il mix e poterlo così pressare più agevolmente. La migliore combinazione delle diverse formulazioni è stata poi utilizzata per essere formata mediante pressatura a caldo (50°C per 24 h), al fine di studiare le differenze di comportamento tra i due metodi di formatura.

Dalla caratterizzazione di questi impasti geopolimerici è possibile notare come tra i provini pressati non vi sia una differenza sostanziale in termini di densità geometrica, mentre la pressatura a caldo è vantaggiosa, in quanto lo sviluppo della porosità dei campioni viene ostacolato dalla pressione sullo stampo durante le 24 h di consolidamento, dando vita a impasti più compatti e densi. I provini colati invece hanno dato prova di avere i dati di densità più bassi tra le formulazioni utilizzate, poiché contengono una percentuale di acqua in peso molto superiore rispetto ai provini pressati.

I risultati di assorbimento d'acqua percentuale e lo studio della porosità aperta hanno confermato i dati di densità geometrica dei provini pressati e la migliore prestazione rispetto a quelli formati per colaggio, che in alcuni casi non hanno superato integri le prove, venendo conseguentemente giudicati non ottimizzati. Studiando poi la porosità aperta mediante porosimetria ad intrusione di mercurio, si è osservato come i provini pressati aventi un contenuto d'acqua in peso maggiore al loro interno siano caratterizzati da una minima macroporosità e una microporosità omogenea attestata su valori confrontabili a quelli dei materiali ceramici tradizionali; questo risultato è probabilmente dovuto alla maggiore omogeneità garantita in fase di preparazione dei campioni dalla maggiore umidità degli impasti, rispetto alle formulazioni più asciutte.

Osservando i dati ricavati dall'analisi al microscopio riscaldante delle tre formulazioni che hanno mostrato le migliori caratteristiche fisico-morfologiche, infine, la formatura per pressatura a caldo è quella che si dimostra più performante per produrre manufatti ceramici, in quanto, se si sottoponesse una piastrella a base geopolimerica al processo di smaltatura (solitamente ad una temperatura attorno ai 1200° C) il mix pressato a caldo è l'unico che durante il processo non svilupperebbe cricche che ne possano minare l'integrità estetica e funzionale.

## BIBLIOGRAFIA

1. A. D. Hounsia, G. Lecomte-Nana, G. Djétéli, P. Blanchart, D. Alowanou, P. Kpelou, K. Napo, G. Tchangbédji, M. Praisler. "How does Na, K alkali metal concentration change the early age structural characteristic by sodium silicate activation of metakaolinite". *Ceramics International* (2014), volume 40, pp. 8953-8962.
2. R. Cioffi, L. Maffucci, L. Santoro, "Optimization of geopolymer synthesis by calcination and polycondensation of a kaolinitic residue". *Resources, Conservation and Recycling* (2003), volume 40, pp. 27–38.
3. M. C. Bignozzi, S. Manzi, M. E. Natali, W. D. A. Rickard, A. van Riessen. "Room temperature alkali activation of fly ash: the effect of  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ". *Construction and Building Materials* (2014), volume 69, pp. 262-270.
4. Z. Zhang, H. Wang, J. L. Provis, F. Bullen, A. Reid, Y. Zhu. "Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 1. The activation of metakaolin with sodium hydroxide". *Thermochimica Acta* (2012), volume 539, pp. 23–33.
5. R. Modarelli, A. Largo, L. Pascali. "I geopolimeri: Ritorno al passato o salto nel futuro. Leganti ecosostenibili alternativi al cemento". *Ingenio* (2014), pp. 1-14.
6. P. Benito, C. Leonelli, V. Medri, A. Vaccari. "Geopolymers: a new and smart way for a sustainable development". *Applied Clay Science* (2013), volume 73, pp 1.
7. C. Leonelli, M. Romagnoli. "Geopolimeri: Polimeri inorganici chimicamente attivati" *I.Cer.S* (2001).
8. V. Zivica, M. T. Palou, T. Ifka L. Bagel. "High strength metahalloysite based geopolymer". *Composites: Part B* (2014), volume 57, pp. 155–165.
9. <http://www.aresfvg.it>. Data ultima consultazione: Febbraio 2016.

10. T. Oka, M. Suzuki, T. Konnya. "The estimation of energy consumption and amounts of pollutants due to the construction of buildings". *Energy and Buildings* (1993), volume 19, pp. 303-311.
11. M. R. Rowles, B. H. O'Connor. "Chemical and Structural Microanalysis of Aluminosilicate Geopolymers synthesized by sodium silicate activation of metakaolinite". *Journal of American ceramic society*, volume 92 (2009), pp. 2354-2361.
12. A. Gharzouni, E. Joussein, B. Samet, S. Baklouti, S. Rossignol, "Effect of the reactivity of alkaline solution and metakaolin on geopolymer formation". *Journal of Non-Crystalline Solids*, volume 410 (2015), pp. 127–134.
13. 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". *Journal of Materials Science* (2007). Vol 42: pp. 2917-2933.
14. Y.M Liew, H. Kamarudin, A.M. Mustafa Al Bakri, M. Bnhussain, M. Luqman, I. Khairul Nizar, C. M. Ruzaidi, C. Y. Heah. "Optimization of solid-to-liquid and alkali activator ratios of calcined kaolin geopolymeric powder". *Construction and Building Material* (2012), volume 37, pp. 440-451.
15. A. Elimbi, H.K. Tchakoute, D. Njopwouo. "Effect of calcination temperature of Kaolinite clays on the properties of geopolymer cements". *Construction and Building Materials* (2011), volume 25, pp. 2805-2812.
16. D. Khale, R. Chaudhary. "Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review". *Journal of Material Science*, volume 42 (2007), pp. 729–746.
17. F. Pelisser, E. L. Guerrino, M. Menger, M. D. Michel, J. A. Labrincha. "Micromechanical characterization of metakaolin-based geopolymers". *Construction and Building Materials* (2013), volume 49, pp. 547-553.

18. A. M. Rashad. "Metakaolin as cementitious material: History, scours, production and composition –A comprehensive overview". *Construction and Building Materials* (2013), volume 41, pp. 303–318.
19. M. S. Prasad, K. J. Reid, H.H. Murray. "Kaolin: processing, properties and applications". *Applied Clay Science* (1991), volume 6, pp. 87-119.
20. B. A. Latella, D. S. Perera, D. Durce, E. G. Mehrtens, J. Davis. "Mechanical properties of metakaolin-based geopolymers with molar ratios of Si/Al  $\approx$  2 and Na/Al  $\approx$  1" *Journal of material scientific* (2008), volume 43, pp. 2693-2699.
21. Pavel Rovnanik. "Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer". *Construction and Building Materials* (2009), volume 24, pp. 1176-1183.
22. W. K. W. Lee, J. S. J. van Deventer. "The effect of ionic contaminants on the early age properties of alkali-activated fly ashes cements". *Cement and Concrete Research* (2007), volume 37, pp.1590-1597.
23. A. Palomo, M. T. Blanco-Varela, M. L. Granizo, F. Puertas, T.Vazquez, M.W. Grutzeck. "Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin. *Cement and Concrete Research*" (1999), volume 29, pp. 997-1004.
24. J. Davidovits. "Geopolymer: inorganic polymeric new materials". *Journal Thermal Analysis* (1991), volume 37, pp.1633-1656.
25. R. E. Lyon, P. N. Balaguru, A. Foden, U. Sorathia, J. Davidovits, M. Davidovics. "Fire resistant aluminosilicate composites". *Fire and Materials* (1997), volume 21, pp. 67-73.
26. 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. Chemical Research* (2006), volume 45, pp. 7781-7788.
27. G. Korç, A. Kara, F. Kara, M. Vicent, M. Monzó, K. G. Süzük, R. Telle, M. Hohmann, T. Seiffarth, C. Kap. "Ecofriendly ceramic tile development by geopolymerization". *Qualicer conference* (2010).
  28. E. Papa, V. Medri, E. Landi, B. Ballarin, F. Miccio, "Production and characterization of geopolymers based on mixed compositions of metakaolin and coal ashes". *Materials and Design* (2014), volume 66, pp. 409–415.
  29. V. Zivica, S. Balkovic, M. Drabik. "Properties of metakaolin geopolymer hardened paste prepared by high-pressure compaction". *Construction and Building Materials* (2011), volume 25, pp. 2206–2213.
  30. H. Xu, J. S. J. van Deventer. "The geopolymerization of alumina-silicate minerals". *International Journal of Mineral Processing* (2000), volume 59, pp. 247–266.
  31. C. Tippayasam, P. Balyore, P. Thavorniti, E. Kamseu, C. Leonelli, P. Chindaprasirt, D. Chaysuwan. "Potassium alkali concentration and heat treatment affected metakaolin-based geopolymer". *Construction and Building Materials* (2016), volume 104, pp. 293-297.
  32. C. F. M. Geraldés, A. M. Lima, J. Delgado-Rodrigues, J. M. Mimoso, S. R. M. Pereira, "Geopolymers as potential repair material in tiles conservation". *Applied Physics A – Material Science & Processing* (2016), volume 197, pp. 1-10.
  33. CNR, *Boll. Ufficiale* 23.12.92, parte IV - Norme Tecniche.
  34. G. Gorhan, R. Aslaner, O. Sinik. "The effect of curing on the properties of metakaolin and fly ash-based geopolymer paste". *Composites Part B* (2016), volume 97, pp. 329-335.

35. M. Ko, H. Chen, S. Lyu, T. Wang, T. Ueng. "Permeation characteristics and impact factors of geopolymers made of kaolin". *Construction and Building Materials* (2015), volume 93, pp. 301-308.
36. K. Okada, A. Imase, T. Isobe, A. Nakajima. "Capillary rise properties of porous geopolymers prepared by an extrusion method using polylactic acid (PLA) fibers as the pore formers". *Journal of the European Ceramic Society* (2011), volume 31, pp. 461–467.
37. A. Tenaglia, G. Timellini, C. Palmonari. "Le piastrelle di ceramica. Guida Tecnica. Norme-Qualità- Prestazioni". Centro Ceramico (1995), Bologna, pp. 3-25.
38. G. P. Emiliani, F. Carbara. "Tecnologia ceramica: Le materie prime". Vol. I, Gruppo Editoriale Faenza editrice Spa (1999), pp. 32-53.
39. C. Palmonari, G. Carani. "Le piastrelle di ceramica sotto controllo". LITOSEI (2005).
40. W. F. Smith, J. Hashemi. "Scienza e tecnologia dei materiali". Mc Graw Hill (2012).
41. J. S. Reed. "Principles of Ceramic Processing". John Wiley & Sons Inc. (1995).
42. SACMI IMOLA. "Tecnologia ceramica applicata, Vol. II". La Mandragola, (2001).
43. <http://www.expertsystemsolutions.com>. Data ultima consultazione: Febbraio 2016.

## **RINGRAZIAMENTI**

Ringrazio la prof.ssa Bignozzi per la grande disponibilità e professionalità dimostrata durante questi mesi di lavoro insieme e per avermi dato modo di svolgere questa tesi.

Un ringraziamento egualmente sentito va all'Ing. Giulia Masi, che con tenacia e dedizione mi ha seguito durante lo svolgimento della tesi, in ogni possibile aspetto, e mi ha permesso di portarla a termine.

Ringrazio con il cuore la Dott.ssa Giuliana Bonvicini per esserci stata sempre, disponibile e competente, trasmettendo anche un calore umano incontrato raramente al giorno d'oggi.

Allo stesso modo ringrazio Stefano e Adelia, che mi hanno sopportato e supportato con competenza e gentilezza fin dal mio arrivo al Centro Ceramico ormai quasi un anno fa. Grazie a voi e a tutti gli altri dello staff del Centro e del DICAM, avete reso questi mesi un'importante esperienza formativa e umana.

Ringrazio i miei genitori, che con costanza, dedizione e impegno mi hanno sempre sostenuto anche quando le cose non giravano per il verso giusto, per non avermi mai fatto mancare la loro stima, e per avermi sopportato anche quando ho incontrato qualche inevitabile ostacolo lungo il mio cammino. Mi avete cresciuto come una persona indipendente, dotata di un pensiero critico, e forse mai come oggi questo è un dono importante.

Ringrazio mia nonna, che sarebbe stata orgogliosa di vedermi arrivare a questo punto, ma ha dovuto abbandonare la battaglia quando ero ancora a metà strada.

Un sentito ringraziamento va a tutto il resto della famiglia, che ogni tanto sembra un po' una gabbia di matti, ma è una gabbia di matti che fornisce uno splendido supporto mentale. Grazie per esserci stati in questi anni.

Grazie ad Isabella, e solo qui ti chiamerò così, come ho fatto soltanto nei primi tre giorni di liceo, prima che mi chiedessi di mettere il banco vicino al tuo e la sorte mi portasse in dote un'amicizia speciale. Sei la sorella che non ho mai avuto. Grazie per esserci stata da sempre, per avere sopportato e supportato i miei deliri, e anche per avere contraccambiato, per aver condiviso assieme momenti brutti e momenti bellissimi, soprattutto in vacanza mentre eravamo entrambi in pausa da ingegneria. Ricordi indelebili di capodanni viennesi, fiorentini, ferraresi ed estati al caldo Sole tra Barcellona e Grecia. Valigie disperse e ritrovate, o usate all'occorrenza come sostegno strutturale. Tutto ciò vivrà in eterno.

Per tutto questo e per quello che verrà ...Grazie di esistere, Igi.

Ringrazio anche Marco ed Enrico, i miei fratelli diversi, che avete sempre reso le estati il periodo migliore dell'anno, e ormai non ci si limita più nemmeno solo a quello fortunatamente. Grazie anche a Teo e Daniela, perché mi avete accolto come un figlio alla vostra tavola e sotto l'ombrellone, e mi avete sempre regalato un'amicizia preziosa.

Grazie anche a Fabio, abbiamo condiviso insieme una sofferenza simile che anche per te sta giungendo al termine. Siamo sopravvissuti.

Ringrazio la città di Bologna, per aver contribuito a farmi crescere e conoscere anche delle persone fantastiche che hanno condiviso con me gli ultimi anni di università.

Ringrazio Lisa e gli altri del gruppo con cui ci siamo ritrovati tutti assieme a combattere per passare Quell'esame, e, alla fine, dopo una lotta lunga quasi quanto una gestazione, ce l'abbiamo fatta. Son soddisfazioni.

Grazie ad Elena per esserci stata e aver condiviso deliri tecnici e non solo in quantità industriale. In una parola, amicizia. Quel treno che non arrivò mai, in una mattina di autunno di tre anni fa, è forse una dei tiri della sorte più fortunati degli ultimi anni, perché mi ha permesso di conoscerti.

Grazie a Laura, per essere stata sempre gentile, per il sostegno che mi hai dato e aver risposto presente a una richiesta di aiuto anche quando avevi altro da fare. Grazie anche per la compagnia, per aver reso gli anni di ingegneria migliori con la tua amicizia, e grazie anche per i lunghi giri in bicicletta, di giorno e di notte, che ormai sono una piacevole passione che ci accomuna. Non ci ferma nessuno, se non la sella.

Grazie a Chiara, ultima ma decisamente non ultima per importanza. Sei stata sempre presente negli ultimi quattro anni e più di deliri ingegneristici, abbiamo condiviso confidenze e frustrazioni, sconfitte, cadute inattese e successi agognati, sostenendoci a vicenda. Sono arrivato alla fine anche per merito tuo, perché ci credevi a volte più di quanto ci credessi io e hai allietato con il tuo spirito le giornate di studio matto e disperatissimo che spesso ci è capitato di condividere.