

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Compositi lana-geopolimero:
produzione e caratterizzazione**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Filippo Valorosi

RELATORE

Prof. Ballarin Barbara

CORRELATORE

Dott.ssa Medri Valentina

Dott.ssa Natali Murri Annalisa

Dott.ssa Landi Elena

Sessione III

Anno Accademico 2014-2015

INDICE

1. SCOPO DELLA TESI	1
2. INTRODUZIONE: MATERIALI COMPOSITI	2
2.1 Tipologie di matrici	3
2.1.1 Matrici inorganiche	4
2.1.1.1 Geopolimeri	8
2.1.1.1.1 Processo di geopolimerizzazione	9
2.1.1.1.2 Polveri alluminio silicatiche	11
2.1.1.1.3 Attivatori alcalini	12
2.2 Tipologie di cariche o rinforzi	14
2.2.1 Fibre	15
2.2.1.1 Fibre naturali: la lana	18
2.2.1.1.1 Struttura della lana	21
2.2.1.1.2 Proprietà della lana	28
2.2.1.1.3 idrolisi alcalina della lana	29
2.3 Compositi lana-geopolimero	30
2.4 Bibliografia	33
3. MATERIALI E METODI	35
3.1 Materie prime	35
3.1.1 Metacaolino	35
3.1.2 Tipologia di lana	36
3.1.2 Preparazione della soluzione attivatrice	36
3.2 Produzione di compositi	37
3.3 Processi di stabilizzazione	37
3.3.1 Trattamento termico	38
3.3.2 Vacuum bagging	38
3.3.3 Liofilizzatore	39
3.4 Caratterizzazione	41
3.4.1 Prove di stabilità	41
3.4.1.1 Stabilità della lana in ambiente alcalino	41
3.4.1.2 Stabilità in acqua del composito	42
3.4.2 Tecniche di caratterizzazione	42
3.4.2.1 Microscopia elettronica a scansione	43

3.4.2.2 Analisi termica simultanea	45
3.4.2.3 Caratterizzazione meccanica	46
3.5 Bibliografia	47
4. RISULTATI E DISCUSSIONE	48
4.1 Caratterizzazione della lana	48
4.1.1 Studio della stabilità della lana in ambiente alcalino	48
4.1.2 Caratterizzazione microstrutturale della lana	48
4.1.3 Caratterizzazione termica della lana	52
4.2 Produzione e caratterizzazione dei compositi	58
4.2.1 Prove di stabilità in acqua dei compositi	60
4.2.2 Caratterizzazione microstrutturale dei compositi	60
4.2.3 Caratterizzazione termica dei compositi	65
4.2.4 Caratterizzazione meccanica dei compositi	67
4.3 Prove di stabilizzazione dei compositi	69
4.3.1 Trattamento termico in stufa	69
4.3.2 Vacuum bagging	70
4.3.3 Liofilizzatore	70
4.4 Bibliografia	73
5. CONCLUSIONI	75

1. SCOPO DELLA TESI

La maggior parte delle tecnologie moderne richiedono l'impiego di nuovi materiali (materiali compositi) che offrano peculiari combinazioni di diverse proprietà che non sono presenti contemporaneamente nei materiali di partenza. Con il termine “composito” in generale si intende un materiale ottenuto combinando due o più componenti in modo che il prodotto finale abbia proprietà diverse da quelle dei singoli costituenti. In particolare, un materiale composito può essere definito come l'unione, per adesione o coesione, di due o più componenti, differenti per forma e composizione chimica, insolubili l'uno nell'altro e separati da un'interfaccia.

Lo scopo di questo lavoro sperimentale, svolto presso il CNR-ISTEC di Faenza, ha riguardato l'ottimizzazione del processo di produzione di materiali compositi ecocompatibili per pannellature con proprietà termoisolanti e resistenza al fuoco, già oggetto di brevetto CNR [1]. Questi compositi sono ottenuti miscelando fibre di lana di scarto in una matrice geopolimerica. Le fibre di lana, a base di cheratina, vengono parzialmente attaccate dalle soluzioni alcaline portando al rilascio di ammoniaca e a una degradazione del materiale. Questo fenomeno, che si verifica in modo non sistematico, è tanto più marcato quanto maggiori sono le dimensioni dei manufatti prodotti, in quanto aumenta il tempo in cui le fibre di lana rimangono nell'ambiente acquoso alcalino. Il fattore di scala risulta quindi essere determinante. È stata pertanto investigata la degradazione delle fibre di lana in ambiente acquoso alcalino necessario alla sintesi della matrice geopolimerica. Sono stati anche valutati diversi trattamenti volti a velocizzare l'essiccamento del composito e fermare contestualmente il rilascio di ammoniaca, quali: aumento dei tempi e delle temperature di postcura, vacuum bagging e liofilizzazione (freeze drying).

. L'attività sperimentale svolta è stata suddivisa come segue:

- Caratterizzazione delle diverse tipologie di lana (in particolare si è investigato sulla: morfologia, reattività in ambiente alcalino, stabilità termica)
- Produzione e caratterizzazione dei materiali compositi
- Stabilizzazione dei materiali compositi

2. INTRODUZIONE: MATERIALI COMPOSITI

I materiali compositi nascono dall'abbinamento di materiali convenzionali, facendo derivare da tale abbinamento effetti sinergici e proprietà non altrimenti realizzabili. Con il termine "composito" in generale si intende un materiale ottenuto combinando due o più componenti in modo che il prodotto finale abbia proprietà diverse da quelle dei singoli costituenti. In particolare, un materiale composito può essere definito come l'unione, per adesione o coesione, di due o più componenti, differenti per forma e composizione chimica, insolubili l'uno nell'altro e separati da un'interfaccia.

Il concetto di materiale composito è molto antico, basti pensare all'usanza di mescolare paglia e fango per ottenere un materiale da costruzione oppure ad uno dei materiali oggi più utilizzati in ambito civile: il cemento armato, ossia l'unione fra il calcestruzzo (di per sé già un composito) e l'acciaio. Materiali compositi complessi sono largamente presenti in natura: nel legno delle piante un polimero di natura fibrosa, la cellulosa, è tenuta assieme da sostanze cementanti come la lignina; nelle ossa degli animali il tessuto connettivo contiene particelle di idrossiapatite [2].

I compositi sono generalmente costituiti da una fase continua (detta matrice) e da una discontinua (che viene detta rinforzo o carica anche se la sua funzione non è sempre quella di rinforzare). In definitiva, un materiale composito è un materiale multifase che può essere creato artificialmente e risulta diverso dai suoi costituenti.

2.1 Tipologie di matrici

La matrice influenza vari parametri del composito finale come: la densità, la resistenza ambientale e la lavorabilità. La matrice può essere di tipo polimerico, metallico o ceramico. La distinzione, ancor prima che per motivi costruttivi o meccanici, si rende tanto più utile quanto più si risentono gli effetti della temperatura di esercizio, come riportato in tabella 2.1.

Matrice	Temperatura massima di esercizio
Polimerica	<250°C
Metallica	<1000°C
Ceramica	>1000°C

Tab. 2.1: classi di matrice [1]

I compositi plastici, quelli la cui matrice è costituita da una materia plastica, sono senza dubbio i più noti e diffusi sia per le loro possibilità di impiego anche da parte di coloro che non dispongono di tecnologie sofisticate, che dei costi che oggigiorno sono in continua diminuzione. Hanno oggi soppiantato altri materiali in una vasta gamma di applicazioni, anche se non sempre si tratta di utilizzazione in elementi strutturali veri e propri; spesso ne vengono quindi limitate le possibilità di impiego e non viene ottenuto il massimo rendimento delle loro proprietà meccaniche [2]. Nei compositi plastici si possono classificare le matrici utilizzabili in due tipi fondamentali di resine:

- resine termoindurenti: hanno la proprietà di divenire infusibili ed insolubili dopo essere state portate a fusione e successivamente raffreddate. Tale caratteristica deriva dalla formazione a livello molecolare, dopo la prima fusione, di un reticolo tridimensionale tenuto insieme da forti legami covalenti i quali rendono irreversibile il processo;
- resine termoplastiche: resine a struttura molecolare lineare che durante lo stampaggio a caldo non subiscono alcuna modificazione chimica. Il calore provoca la fusione e la solidificazione avviene durante il raffreddamento. È possibile ripetere il ciclo per un numero limitato di volte poiché troppi riscaldamenti possono degradare le resine.

Le matrici metalliche sono poco utilizzate per motivi legati all'introduzione delle fibre nella matrice, che naturalmente, deve essere allo stato liquido e ad una temperatura tale da non danneggiare le fibre stesse. Altro problema è legato all'ottenimento di una distribuzione uniforme delle fibre nella matrice e alla bagnabilità; spesso la matrice metallica non bagna completamente le fibre per cui si ha l'impossibilità di formare un composito. Per migliorare la bagnabilità, ad esempio di fibre di carbonio, bisogna che i materiali metallici che formano la matrice, come il titanio, lo zirconio, il niobio, il tungsteno, ecc., concorrano alla formazione di carburi; tali carburi, in strato sottile, migliorano la bagnabilità ma possono danneggiare la superficie della fibra in modo notevole. Il pericolo principale, comunque, risiede nella temperatura con cui la matrice arriva a bagnare la fibra; temperatura che in questo caso è elevata, creando così potenziali depositi intermedi che possono danneggiare le fibre stesse. Nonostante queste difficoltà, l'industria aerospaziale ha interesse nello sviluppo di compositi a matrice metallica perché questi presentano entrambe le caratteristiche di basso spessore specifico ed alta resistenza (matrici di alluminio, magnesio e titanio) [3].

Le matrici ceramiche possiedono forti legami covalenti o ionici parzialmente covalenti che legano assieme gli atomi, di conseguenza esse generalmente hanno un'alta refrattarietà e inerzia chimica, un alto modulo elastico ed una notevole durezza, proprietà che mantengono anche a temperature superiori ai 1000 °C. Gli stessi legami chimici che impartiscono queste caratteristiche sono responsabili anche della loro fragilità. Essi non permettono ai piani cristallini di scorrere gli uni rispetto agli altri e dunque non permettono al materiale di deformarsi plasticamente. Di conseguenza i ceramici si rompono con un meccanismo tipico dei materiali fragili: improvvisamente, senza alcun preavviso, con la frattura che si propaga ad alta velocità nel manufatto. L'unico sistema per limitare questo aspetto è quello di inserire una fase tenacizzante nella matrice. La matrice non può essere portata allo stato fuso perché o si decompone prima o le sue temperature di fusione sono tanto alte da farla reagire con la fase tenacizzante, l'unico mezzo per densificare la matrice è dunque il processo di sinterizzazione [3].

2.1.1 Matrici inorganiche

Questa tipologia, oltre alle matrici metalliche e ceramiche già menzionate, a seconda del processo di consolidamento, può essere suddivisa in due categorie ulteriori: idrauliche e non idrauliche. Le prime sono a base di cemento che è uno dei più diffusi leganti

idraulici, cioè un materiale inorganico artificiale finemente macinato, che si presenta sottoforma di polvere finissima e che, mescolato con acqua, forma una pasta inizialmente deformabile, ma che successivamente si rapprende e indurisce gradualmente fino ad assumere consistenza lapidea. I fenomeni della presa e dell'indurimento si determinano a seguito di reazioni e processi di idratazione, dei componenti idraulici presenti nel cemento per formare composti idrati che mantengono solidità meccanica e stabilità dimensionale nel tempo, sia all'aria che sott'acqua [4].

I compositi cementizi più comunemente diffusi, come nel caso del calcestruzzo, si ottengono aggiungendo all'impasto materiali lapidei come ghiaie e sabbie alluvionali estratte da letti di fiume o cave, o da pietrisco e sabbie provenienti da frantumazione di rocce. Questi inerti a basso costo hanno la funzione principale di aumentare le proprietà meccaniche e, secondariamente, di diminuire il fenomeno del ritiro idraulico del cemento e la densità del materiale. Sempre per limitare i fenomeni del ritiro e la fessurazione delle paste cementizie vengono inserite anche fibre corte di varia natura, come metallica, polimerica, inorganica e, più recentemente, anche naturale come kenaf e canapa. La presenza delle fibre modifica profondamente il comportamento del cemento in fase di indurimento: in assenza di fibre infatti il ritiro che accompagna le reazioni di idratazione causa la formazione di profonde fessure che sgretolano il materiale [5]. Questi tipi di materiali vengono utilizzati in ambito edilizio e nel restauro di edifici antichi.

Pur possedendo una minore capacità adesiva rispetto alle resine polimeriche, le matrici inorganiche a base di paste e malte cementizie offrono tuttavia alcuni vantaggi: hanno la medesima (se non superiore) resistenza al fuoco del supporto (calcestruzzo o muratura) e quindi garantiscono una buona prestazione anche in caso di incendio, hanno una permeabilità comparabile con quella della muratura che permette uno scambio termigrometrico con l'esterno e quindi una certa traspirabilità dell'elemento rinforzato e sono di semplice applicazione, essendo la malta un materiale di uso comune nella pratica edilizia, che non necessita di particolari misure precauzionali o di manodopera altamente specializzata [6].

Un'altra classe di compositi a matrice idraulica sono i cementi alleggeriti per usi speciali, come ad esempio pareti ed elementi isolanti, nella cui formulazione si usano inerti leggeri quali pomice, argilla espansa, polistirolo espanso, ecc.. In particolare il cemento cellulare si ottiene fissando piccolissime bolle d'aria, sotto forma di schiuma, in una malta di cemento. La massa stessa, in questi casi, assume una struttura cellulare

simile a quella di una spugna. Si tratta di una materia inorganica, non decomponibile, non combustibile, con elevato isolamento termico. È usato in forma di elementi prefabbricati o di muratura. Per la produzione viene usata sabbia macinata finemente, calce e/o cemento, acqua e additivi mescolati e colati in stampi [7-8].

Per quanto riguarda le matrici inorganiche non idrauliche, l'esempio più noto è quello dei materiali inorganici attivati chimicamente, ovvero dei geopolimeri [9]. Il processo di consolidamento avviene con la perdita di acqua che non entra a far parte della struttura del materiale a differenza dei leganti idraulici (fig. 2.1). La rimozione dell'acqua nei vari stadi porta alla polimerizzazione e all'indurimento del materiale.

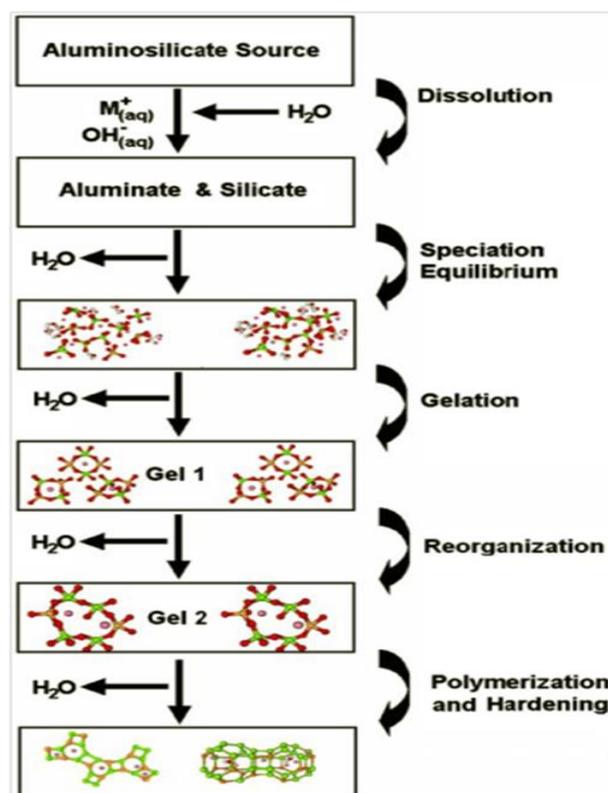


Fig. 2.1: stadi di consolidamento dei geopolimeri [10]

Le matrici geopolimeriche presentano ottime proprietà di resistenza meccanica, stabilità chimica e termica oltre a rappresentare una soluzione sostenibile dal punto di vista ambientale. La materia prima allumino silicatica e il rapporto Si/Al possono essere scelti in base all'applicazione cui è destinato il materiale. In figura 2.2 è riportato uno schema che riassume le possibili applicazioni dei geopolimeri [10].

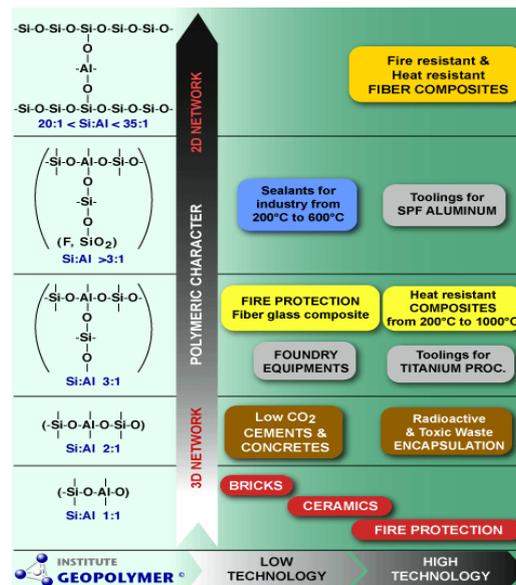


Fig. 2.2: Possibili applicazioni dei geopolimeri in funzione del rapporto Si/Al [10]

I compositi a base geopolimerica con fibre sono utilizzati preferibilmente per applicazioni ad alta temperatura e a prova di fuoco, ad esempio:

- stampi per fonderia e refrattari;
- pannelli e pareti isolanti-coibentanti;
- materiali a prova di fuoco per automobili e cabinati d'aerei.

Queste tipologie di applicazioni richiedono materiali geopolimerici sviluppati principalmente da materie prime come il metacaolino o di origine sintetica per un miglior controllo composizionale. Un esempio riguarda gli stampi per la lavorazione dei metalli fusi. La produzione di materiali Fe-Si e Fe-Mn per il mercato dell'acciaio include il colaggio del metallo fuso a 1425 °C, generalmente eseguito in grandi stampi di nichel. Gli stampi a base geopolimerica e fibre di carbonio sono meno costosi di quelli di nichel e possiedono i requisiti per i materiali da stampo: alta stabilità termica (1528 °C), resistenza meccanica di circa 100 MPa, un basso coefficiente di espansione, un'alta temperatura di ossidazione, facile estrazione e un lungo ciclo di vita. Inoltre, diversamente dai compositi polimerici convenzionali, i compositi geopolimerici rinforzati con fibre non bruciano anche se sottoposti a fiamma diretta, al massimo sinterizzano, fondono o espandono. Pertanto sono adatti come materiali nei cabinati di aerei. In Francia, è stata brevettata una scatola nera racchiusa in un geopolimero resistente al fuoco, ed è stato utilizzato un prototipo di composito carbonio/SiC/geopolimero per un bombardiere.

Diversamente, le matrici geopolimeriche possono essere utilizzate con indubbi vantaggi anche in edilizia, in alternativa alle tradizionali matrici organiche che costituiscono i rinforzi strutturali per il consolidamento di strutture in cemento armato o muratura. A differenza delle resine organiche, infatti non si incendiano né rilasciano fumo anche dopo una lunga esposizione ad una fiamma viva, e mantengono oltre il 60% della loro resistenza a flessione originale dopo simulazione d'incendio [11].

2.1.1.1 Geopolimeri

Con il termine “geopolimero” si indica generalmente un materiale a base alluminio silicatica. I geopolimeri sono formati per polimerizzazione di condensazione, la così detta “geopolimerizzazione”, o geosintesi, cioè una reazione che ricostituisce chimicamente materiali. Il prefisso “geo” implica che essi mimino i materiali naturali come ad esempio le argille: gli atomi di silicio (Si) e di alluminio (Al) reagiscono per formare molecole che sono chimicamente e strutturalmente confrontabili con quelle che legano e compongono le rocce naturali. Ciò permette ai prodotti geopolimerici di esibire le principali proprietà degli elementi che formano le rocce e cioè la durezza, la stabilità chimica e una longevità pari a quella geologica.

I geopolimeri, hanno una struttura polimerica tri- o bi-dimensionale in funzione del rapporto atomico Si/Al, con catene o networks di molecole legate attraverso legami covalenti, che comprendono i seguenti gruppi funzionali:

-Si-O-Si-O-	silosso,	poli-(silosso)
-Si-O-Al-O-	sialato,	poli-(sialato)
-Si-O-Al-O-Si-O-	sialato-silosso,	poli-(sialato-silosso)
-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-	sialato-disilosso,	poli-(sialato-disilosso)
-P-O-P-O-	fosfato,	poli-(fosfato)
-P-O-Si-O-P-O-	fosfato-silosso,	poli-(fosfato-silosso)
-P-O-Si-O-Al-O-P-O-	fosfato-sialato,	poli-(fosfato-sialato)
-(R)-Si-O-Si-O-(R)	organo-silosso,	poli-silicone

Sebbene con geopolimeri si indichino solitamente materiali a base alluminio-silicatica, la definizione può essere estesa a tutti i polimeri inorganici presenti in natura, quali fosfati (apatiti), vanadati, borati, arseniati. Diversamente dai cementi a base di calcio

(come il cemento Portland), i geopolimeri non contengono acqua di idratazione entro la struttura cristallina e sebbene siano ottenuti e lavorati a basse temperature, generalmente da 80 °C a 120 °C, con tecniche usate comunemente per la presa delle resine organiche, questi materiali, detti “resine inorganiche”, possono resistere fino a 1200 °C anche per lunghe esposizioni. Le resine inorganiche pertanto permettono la produzione di materiali simili alla ceramica e di compositi più resistenti alle alte temperature dei materiali a base cementizia, che non contengono acqua di costituzione, utilizzando un processo semplice e a bassa temperatura.

Dal punto di vista della “chimica verde” e dello sviluppo sostenibile, l’impiego dei cementi geopolimerici può contribuire alla mitigazione del surriscaldamento globale rimpiazzando il cemento Portland ordinario. Quest’ultimo, infatti, proviene dalla calcinazione di carbonato di calcio e di silico alluminati a circa 1450 °C, con produzione di grandi quantità di anidride carbonica (1 ton di cemento produce 1 ton di CO₂, il cosiddetto gas serra). Si può stimare che i materiali a base geopolimerica riducano l’emissione di CO₂ di circa l’80 % poiché non necessitano di alte temperature di calcinazione. Inoltre si possono utilizzare come materie prime scarti industriali quali ceneri volanti o loppa d’altoforno e gli stessi materiali possono essere riciclati come aggregati, ad esempio nelle sedi stradali. Per questi motivi i geopolimeri trovano grande applicazione come materiali sostenibili e compatibili per l’industria delle costruzioni [10].

2.1.1.1.1 Processo di geopolimerizzazione

Al fine di produrre un materiale geopolimerico devono essere selezionate due tipologie di materie prime come schematizzato in figura 2.3:

1. la polvere allumino silicatica reattiva nel processo di geopolimerizzazione, che determina in genere il tipo di applicazione in base alle sue caratteristiche morfologiche, chimico-composizionali e di reattività;
2. la soluzione acquosa di idrossidi e/o silicati alcalini, con pH e concentrazione accuratamente controllati in base alla reattività della polvere (cioè alla sua propensione all'idrolisi alcalina), che a seconda del catione alcalino (comunemente Na⁺, K⁺, ma anche Li⁺, Cs⁺) influisce sulle proprietà meccaniche del materiale finale.



Fig. 2.3: Materie prime nella produzione del materiale geopolimerico [10].

La geopolimerizzazione è un processo piuttosto complesso ma può essere semplificato in quattro fasi:

1. Dissoluzione di Al e Si in una soluzione altamente alcalina (idrolisi alcalina);
2. Diffusione delle specie dissolte nella soluzione;
3. Policondensazione dei complessi di Al e Si con la soluzione alcalina attivatrice e formazione del gel;
4. Indurimento del gel e formazione del prodotto geopolimerico [10].

Schema di processo

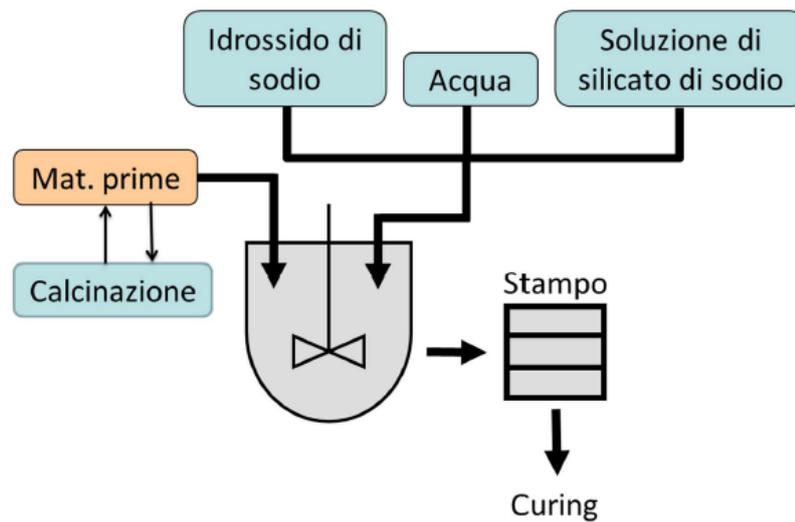


Fig. 2.4: schema di processo per ottenere materiale geopolimerico [10]

2.1.1.1.2 Polveri alluminosilicatiche

Il metacaolino è la materia prima più reattiva nel il processo di geopolimerizzazione poiché a causa della sua particolare coordinazione cationica è più facilmente aggredito da soluzioni alcaline.

La sua reattività dipende sia dalle caratteristiche intrinseche del caolino di partenza (morfologia, composizione chimica e mineralogica), sia dal grado di deidrossilazione, agglomerazione e superficie specifica, che sono funzione della tecnologia di produzione, cioè del tipo di forno e della temperatura di calcinazione utilizzata.

Non tutti i metacaolini, pertanto, reagiscono allo stesso modo o portano a prodotti analoghi durante il processo di geopolimerizzazione.

La deidrossilazione del caolino inizia sopra i 500°C formando il metacaolino, che ha un intervallo di stabilità compreso tra i 600° e i 900°C. La deidrossilazione può avvenire in due modi (Fig. 2.5):

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

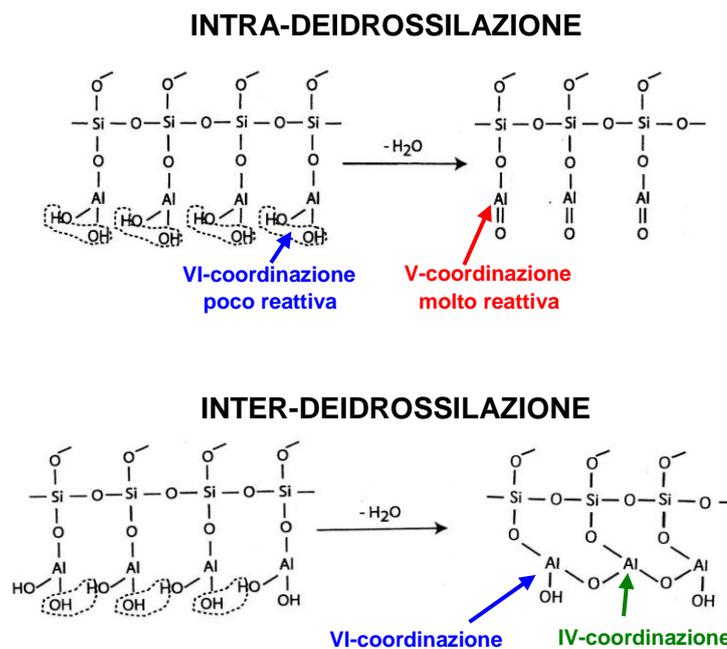


Fig. 2.5: Meccanismi di deidrossilazione durante la calcinazione del caolino [10]

In figura 2.6 sono riportati gli spettri NMR relativi alla calcinazione di un caolino a diverse temperature. Come si può osservare, il picco dell'alluminio in coordinazione V (corrispondente alla massima reattività) è prevalente sugli altri quando il caolino viene calcinato nell'intervallo di temperatura 700-800°C.

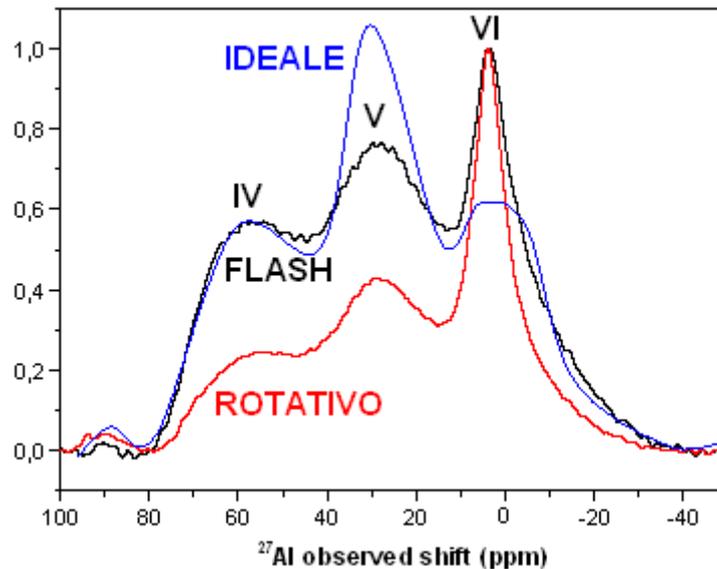


Fig. 2.6: Spettri NMR con evidenza della maggiore efficacia del forno flash rispetto a quello rotativo nel conferire un grado di deidrossilazione simile all'ideale per alcuni metacaolini commerciali [10]

Le condizioni ideali per la intra-deidrossilazione sono una temperatura di 750°C e una bassa tensione di vapore che generalmente si ottiene in forni verticali o flash: mentre i forni rotativi non sono idonei perché la deidrossilazione può essere incompleta ed il metacaolino risulta agglomerato [10].

2.1.1.1.3 Attivatori alcalini

I comuni attivatori alcalini sono idrossidi, solfati, carbonati e silicati alcalini come NaOH, KOH, Na₂CO₃, K₂CO₃, Na₂SiO₃, K₂SiO₃.

I più utilizzati sono i silicati di sodio e potassio in soluzione acquosa con eventuale aggiunta dei relativi idrossidi o silice per modificare il rapporto molare SiO₂/M₂O in base al tipo di materia prima e prodotto geopolimerico finale. Il fattore che più influisce sulla resistenza meccanica dei prodotti è il pH: il tempo richiesto per l'indurimento diminuisce all'aumentare del pH. Più sono piccoli i cationi alcalini e più alta è la densità di carica corrispondente, maggiore sarà la dissoluzione delle polveri allumino-silicatiche.

La polimerizzazione e l'indurimento sono favoriti, al contrario, da cationi di dimensione maggiore che aiutano la finalizzazione del processo di geopolimerizzazione e conseguentemente la resistenza meccanica. La bassa reattività di alcune materie prime (pozzolane, caoliniti, miche ecc.) rende necessario l'utilizzo di basi forti per attivare il silicio e l'alluminio e portarli in soluzione.

La formula generale per un silicato solubile, materiale amorfo che ha l'aspetto di un vetro trasparente, ma si scioglie in acqua formando soluzioni vischiose e alcaline, è:



dove: M = Na, K o Li e x = rapporto molare, cioè il numero di moli di silice (SiO₂) per mole di ossido di metallo alcalino (M₂O).

Le soluzioni di silicati solubili (waterglass) sono prodotte sciogliendo in acqua i silicati vetrosi ad elevata temperatura oppure sciogliendo direttamente sabbia silicea in NaOH (fig. 2.7) secondo la seguente reazione:

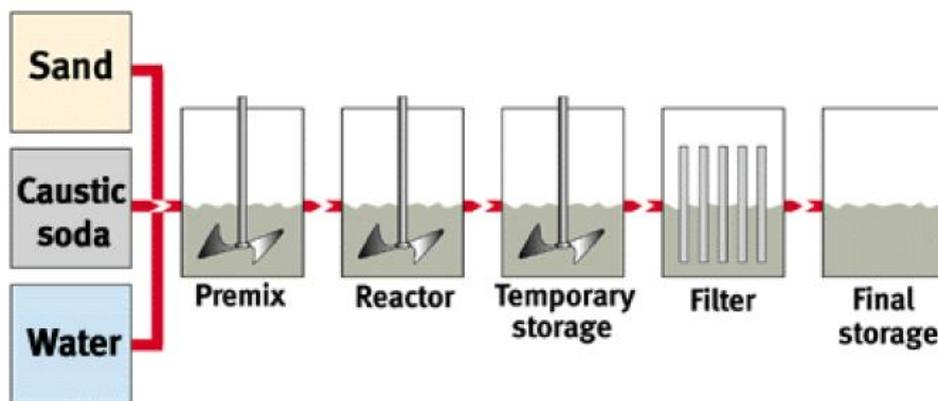


Fig. 2.7: Schema del processo di produzione di soluzioni di silicati solubili [10]

Le soluzioni sono poi filtrate ed aggiustate per portare il prodotto alle specifiche di viscosità e concentrazione desiderate [10]. In questo lavoro di tesi, come attivatore alcalino, è stata utilizzata una soluzione di silicato di potassio.

2.2 Tipologie di cariche o rinforzi

La carica rappresenta nel composito la fase dispersa e influenza alcune caratteristiche del composito finale come il modulo e la resistenza a trazione e compressione, la densità, la conducibilità elettrica e termica e soprattutto il costo. Le cariche possono essere di due tipi: particellari o fibrose. Nei compositi particellari le particelle hanno in genere lo scopo di migliorare la resistenza all'usura, la durezza superficiale, la lavorabilità, la resistenza alle elevate temperature, le dilatazioni termiche e le proprietà isolanti. Uno dei vantaggi dei compositi particellari a differenza di quelli rinforzati con fibre, è quello di avere un comportamento costitutivo generalmente isotropo, cioè il sistema presenta le stesse caratteristiche da qualsiasi parte vengano misurate. I vantaggi dei compositi particellari possono riassumersi nel minor costo di produzione, nella facilità di formatura anche di forme complesse e nel comportamento isotropo del composito finale. Le cariche particellari più diffuse sono: polimeri, silice, argille, ossidi metallici, carbonato di calcio e vetro [12].

I compositi fibrosi sono di gran lunga quelli più utilizzati nelle costruzioni meccaniche. Il loro successo è strettamente legato all'elevato rapporto resistenza/peso (resistenza specifica) e all'elevato rapporto rigidità/peso (modulo specifico) unito alla possibilità di variare a piacimento il grado di anisotropia intervenendo, per esempio, sulla concentrazione e sull'orientamento del rinforzo. L'elevata resistenza specifica dei compositi fibrosi è essenzialmente legata alla elevata resistenza delle fibre ed al basso peso di fibre e matrice.

Sperimentalmente si osserva che la resistenza di un dato materiale aumenta significativamente se esso viene prodotto in fibre sottili. Inoltre, la resistenza specifica della fibra aumenta al diminuire delle dimensioni della sezione trasversale. I rinforzi, nel caso delle fibre, potranno essere orientati in modo casuale oppure secondo una direzione preferenziale. Se le fibre, che possono essere lunghe o corte, saranno disposte con una direzione prestabilita si parlerà di lamina oppure un laminato (sovrapposizione di più lamine)(fig. 2.8) [2].

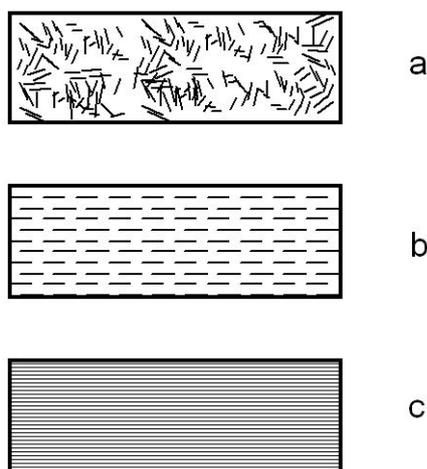


Fig. 2.8: a) fibre discontinue disposte casualmente; b) fibre discontinue ordinate; c) fibre continue [2]

Un aspetto molto importante è l'interazione tra la matrice e la carica. Quando si ha a che fare con matrici non polari tale interazione è praticamente nulla e le particelle si comportano come semplici inclusioni nella matrice. In questi casi la carica indebolisce la matrice. È il tipico caso delle matrici polimeriche a base di polietilene. In generale diciamo che è essenziale che le cariche vengano “bagnate” dalla matrice: questo è il motivo per cui, a volte, vengono trattate superficialmente con additivi bagnanti/accoppianti, studiati per il caso specifico [12].

2.2.1 Fibre

Le fibre, a seconda della loro composizione, possono essere utilizzate nelle più diverse applicazioni sia di natura ingegneristica o strutturale che termofisiche. Nei compositi strutturali la matrice è rinforzata prevalentemente da fibre continue, anche in forma ordinata di tessuto. In questo caso il rinforzo fibroso ha il compito di sopportare il carico applicato alla matrice e agire da barriera ai movimenti delle dislocazioni ed alla propagazione delle fratture all'interno della matrice.

Nel caso di applicazioni termofisiche invece, le fibre svolgono una funzione secondaria tenacizzante, simile a quella degli aggregati leggeri come la vermiculite, e migliorano le proprietà isolanti della matrice. Ad esempio fibre di canapa e kenaf sono utilizzate nella realizzazione di pannelli termoisolanti e fonoassorbenti in bioedilizia [13].

Le fibre possono essere a loro volta di origine chimica o naturale. Le fibre chimiche sono prodotte negli impianti chimici e si dividono in due categorie: le fibre artificiali derivano dalla cellulosa e sono affini alle fibre vegetali; le fibre sintetiche, che si

distinguono a loro volta in organiche e inorganiche, sono ottenute da composti chimici di sintesi e hanno proprietà particolari. Il vantaggio principale delle fibre sintetiche è quello di poter essere programmate su misura in funzione delle specifiche applicazioni a cui sono destinate.

Negli ultimi decenni, la crescente attenzione verso l'ambiente e le richieste legislative riguardo alla salvaguardia ambientale e il riciclo dei materiali hanno fatto in modo che i ricercatori rivolgessero i loro studi verso lo sviluppo di materiali provenienti da fonti rinnovabili e facilmente recuperabili o degradabili a fine uso. Si è cercato perciò, soprattutto in Europa, di sostituire nei compositi di più largo consumo (a base di resine epossidiche e poliolefine) le fibre tradizionalmente usate, come ad esempio le fibre di vetro, con rinforzi meno invasivi per l'ambiente come le fibre naturali [2]. Rispetto ai rinforzi tradizionali (fibre di vetro, di carbonio), infatti, le biofibre presentano numerosi vantaggi:

- sono meno costose;
- sono facilmente reperibili ed abbondanti;
- causano meno problemi respiratori e dermatologici per gli addetti alla lavorazione;
- sono biodegradabili e biocompatibili, combustibili e riciclabili con varie matrici;
- l'impatto ambientale è decisamente inferiore;
- sono meno abrasive per le apparecchiature di lavorazione;
- hanno una densità minore (rispetto alle fibre di vetro e alle aramidiche) o uguali (rispetto al carbonio) delle fibre convenzionali;
- grazie alla loro natura cellulare e, in alcuni casi, cava, incrementano l'isolamento acustico e termico dei compositi.

L'applicazione di compositi a fibre naturali sta notevolmente aumentando nel settore automobilistico con una crescita annuale del 20 %. L'impiego di questi compositi può contribuire fortemente al raggiungimento dell'obiettivo finale del settore automobilistico nella produzione di veicoli, che consiste nella riduzione di peso del 30 % e dei costi del 20%. Questo è dovuto alla loro bassa densità, producendo un risparmio sul consumo di carburante, e i minori costi sono dovuti ai costi inferiori di produzione e ad un riciclo più semplice rispetto alle fibre sintetiche [14].

Anche nel settore dei materiali per isolamento termico e acustico si stanno ricercando nuove soluzioni a base di prodotti naturali andando a sostituire le fibre sintetiche come le

fibre di vetro, la lana minerale, vetro cellulare [15]. Nelle figure 2.9 e 2.10 è riportato un confronto tra le fibre naturali e sintetiche in termini di impatto ambientale: la cellulosa, il lino e la lana di pecora mostrano il minor impatto nelle categorie considerate.

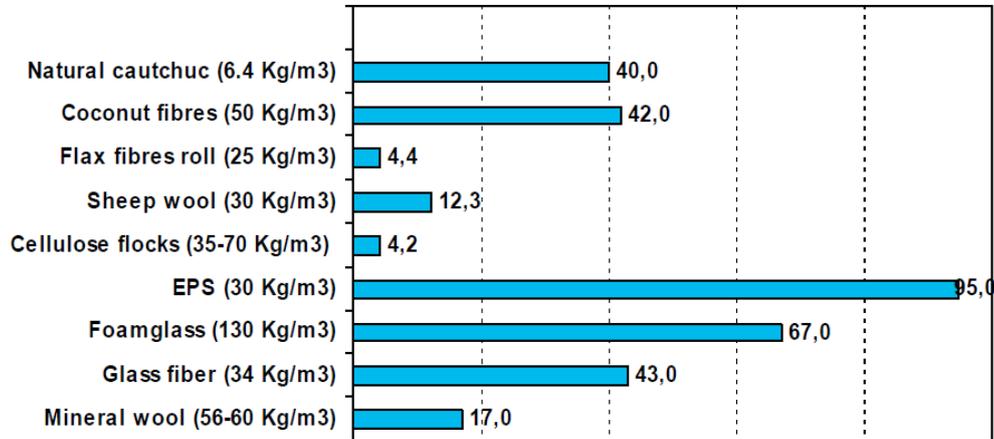


Fig. 2.9: quantità di energia non rinnovabili impiegata nella produzione di fibre [15]

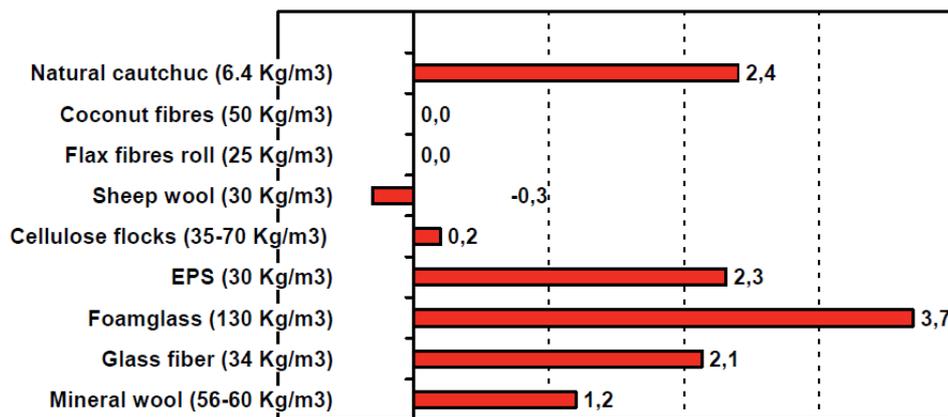


Fig. 2.10: il potenziale di riscaldamento globale espresso in kg di CO₂ equivalenti [15]

Gli “isolanti vegetali” sono materiali di origine naturale che non presentano componenti di origine sintetica e petrolchimica, ma sono prodotti partendo da materie prime rigenerabili, sono riciclabili e biodegradabili e richiedono un basso contenuto di energia per il loro ciclo di vita. Al momento sono più utilizzati rispetto alle fibre naturali di origine animale. Le fibre vegetali più comuni in questo campo sono la canapa, il kenaf, la cellulosa, il legno e il cocco [15]. I materiali isolanti vegetali sono molteplici e le loro caratteristiche sono molto diverse, a seconda del tipo di fibra utilizzato, tanto che non sono completamente intercambiabili tra loro, ma, a seconda delle esigenze, può essere più adatto un materiale piuttosto che un altro.

Fibra	Densità (g/cm ³)	Conduttività termica (Wm ⁻¹ K ⁻¹)
Materiali naturali		
Canapa	1,48	0,038-0,040
Lino	1,50	0,038-0,040
Lana	1,30	0,038-0,040
Kenaf	1,45	0,039
Materiali sintetici		
Fibre minerali	-	0,032-0,044
Fibre di vetro	2,50	0,038-0,041
Polistirene espanso	-	0,037-0,038
Poluretano	-	0,023-0,026

Tab. 2.2: proprietà di alcuni materiali isolanti [16-17]

Nonostante i numerosi benefici dall'utilizzo di fibre naturali ci sono alcuni aspetti negativi:

- bassa stabilità termica quindi la possibilità di degradazione della fibra e di emissione di prodotti volatili durante lavorazioni ad alta temperatura;
- la natura idrofila che da un lato causa instabilità dimensionale (rigonfiamento) e suscettività a macerare e dall'altro abbassa la compatibilità con le comuni matrici polimeriche con cui sono mescolate nei compositi;
- la variabilità di proprietà e quantità a seconda della qualità stagionali del raccolto, delle tecniche di estrazione, delle condizioni ambientali, della località ecc. [14]

In questo lavoro di tesi è stata investigata la possibilità di impiegare fibre di lana di pecora come materiale termoisolante in una matrice inorganica geopolimerica e si è cercato di risolvere alcune problematiche legate al processo di produzione di tali materiali compositi.

2.2.1.1 Fibre naturali: la lana

La lana si ricava dal vello di pecora e di montone o da quello di altri animali attraverso l'operazione di tosatura ed è una fibra naturale costituita da una sostanza proteica chiamata cheratina [18]. La distribuzione percentuale dei principali componenti delle fibre di lana è mostrata nella tabella 2.3:

Proteine di natura cheratinica	> 80
Altre sostanze proteiche	< 17
Sostanze lipidiche	≈ 1
Sali minerali	≈ 0,5

Tab. 2.3: Composizione media delle fibre di lana (%) [18]

Alla fine del loro sviluppo le fibre di lana presentano una caratteristica morfologia che, come traspare dalla micrografia elettronica a scansione in figura 2.11, le rende facilmente riconoscibili: la superficie della fibra è costituita da scaglie.

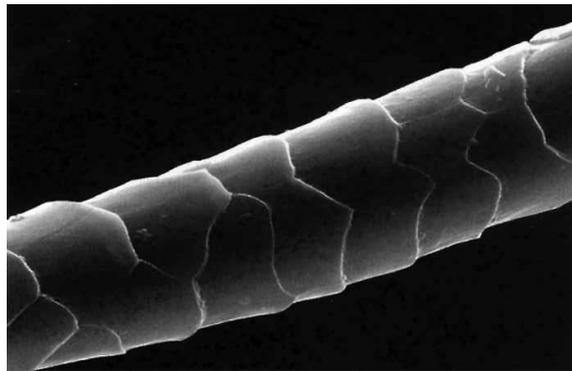


Fig. 2.11: Micrografia elettronica a scansione di una fibra di lana [18]

In particolare le fibre di lana fini ed extrafini (diametro inferiore a 30 μm) sono costituite essenzialmente da due tipi di cellule: cuticolari e corticali (figura 2.12). Le lane grezze (diametro solitamente maggiore di 35 μm) possono contenere un terzo tipo di cellule: quelle midollari. Al loro interno sono presenti numerosi spazi d'aria e per questo conferiscono il massimo isolamento termico con il minor peso possibile. Le cellule cuticolari vanno a formare la parete esterna delle fibre dando luogo ad una struttura scagliosa e squamiforme dove le varie scaglie (ogni scaglia corrisponde ad una singola cellula), orientate con i bordi nella direzione della parte terminale della fibra, si sovrappongono le une alle altre in maniera analoga a come si dispongono le tegole di un tetto. Questa particolare configurazione impedisce alle particelle di impurezze e di sporco di raggiungere la pelle degli ovini, e nello stesso tempo favorisce la migrazione e quindi la eliminazione di particelle estranee dal vello degli animali. La cuticola, andando dall'esterno delle fibre verso l'interno, è costituita dall'esocuticola (stabile all'azione degli enzimi) e dall'endocuticola (facilmente digeribile dagli enzimi); entrambi questi componenti sono ricoperti da una sottile membrana idrofoba semipermeabile [18-19].

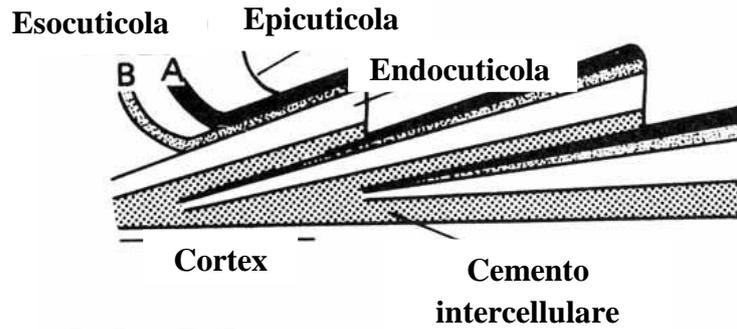


Fig. 2.12: Rappresentazione dei componenti strutturali della cuticola squamosa delle fibre di lana [19]

L'esocuticola è separata dalle cellule corticali da una sottile membrana cellulare complessa (spessa all'incirca 25 nm), la stessa che separa tra loro le singole cellule corticali assicurandone la coesione (cemento intercellulare)(fig. 2.13) [19].

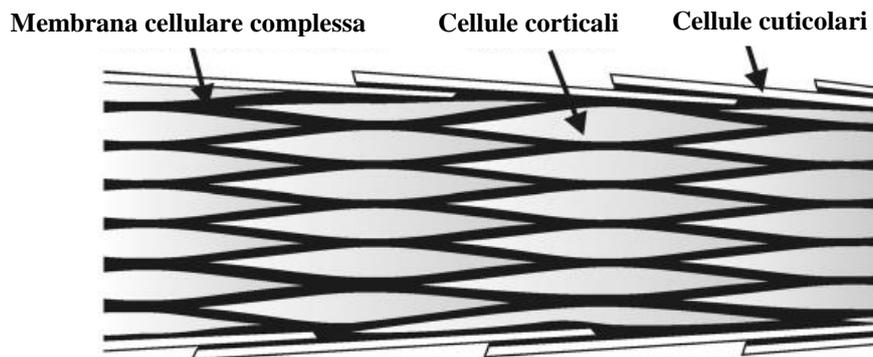


Fig. 2.13: Rappresentazione semplificata della cuticola e del cortex della lana [19]

Le cellule corticali, nel loro insieme, vanno a costituire il cortex o cortice che è diviso in due parti, il paracortex e l'ortocortex, i quali si differenziano tra loro per la composizione chimica e per la conformazione delle macromolecole nella matrice e nelle zone amorfe (fig. 2.14).



Fig. 2.14: relazione tra i segmenti orto/para e la fibra [18]

È stato dimostrato che le cellule orto sono più reattive (si tingono più facilmente) e si rigonfiano in misura maggiore in un ambiente basico. Le cellule corticali di tipo orto, rispetto alle para, contengono un più elevato numero di protofibrille e una minore percentuale di matrice amorfa. A loro volta le cellule para si caratterizzano per un più elevato numero di reticolazioni disulfidiche (quindi un maggior contenuto di zolfo). La parte ortocorticale, avendo la minor quantità di reticolazioni, è più suscettibile all'idrolisi e possiede una bagnabilità superiore.

Le cellule corticali a loro volta sono costituite da un insieme di macrofibrille le quali sono più densamente impaccettate nella regione denominata ortocortex rispetto alla zona paracorticale. Le macrofibrille sono la risultante dell'aggregazione di microfibrille ciascuna delle quali è composta da protofibrille tenute insieme da una matrice meno densa e meno ordinata [18]. Si arriva alla struttura di base delle fibre di lana che è costituita dall'aggregazione di α -eliche come mostrato in figura 2.15.

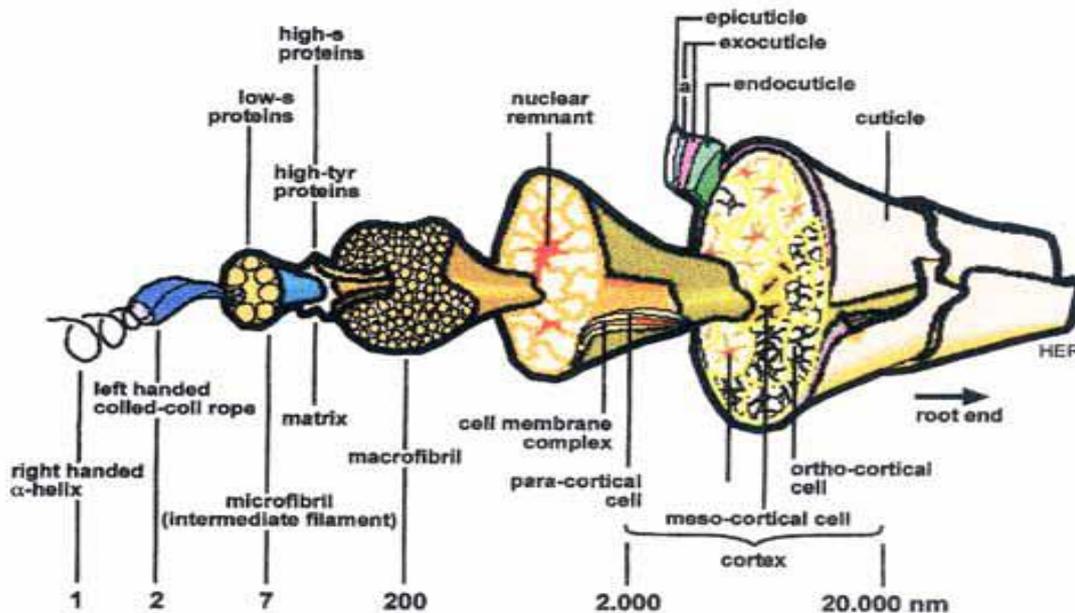


Fig. 2.15: Schema dei principali elementi morfologici di una fibra di lana [19]

2.2.1.1.1 Struttura della lana

La lana dà all'analisi elementare la composizione percentuale in massa riportata in tabella 2.4 e consiste al 97 % di proteine, oltre a contenere il 2 % circa di lipidi strutturali e l'1 % di altre sostanze (sali minerali, acidi nucleici, carboidrati).

	Composizione chimica %
C	49,40
O	23,80
N	15,90
H	7,30
S	5,0

Tab. 2.4: Composizione elementare media della lana [20]

Le proteine naturali si distinguono in proteine fibrose e proteine globulari, tra cui le prime (α e β cheratine, collagene, elastina) sono insolubili in acqua e alla base della struttura di vari tipi di tessuti animali, mentre le seconde, solubili in acqua, si ritrovano nella struttura di enzimi e altre proteine funzionali come le albumine.

Le proteine della lana sono tutte α -cheratine, che vengono classificate in base alla loro composizione in amminoacidi. Non è possibile dare una precisa definizione di cheratina per la diversità delle sue varie forme riguardo sia la struttura che all'ambiente in cui si trova. Le cheratine vengono classificate 'hard' o 'soft' a seconda del tatto. Un aspetto caratteristico delle cheratine hard come la lana, i capelli, gli zoccoli, le corna, i becchi e le piume è l'alta concentrazione di zolfo rispetto a quella trovata nelle cheratine soft come la pelle. Il zolfo nelle cheratine è presente come residuo dell'aminoacido cistina (fig. 2.16) [19].

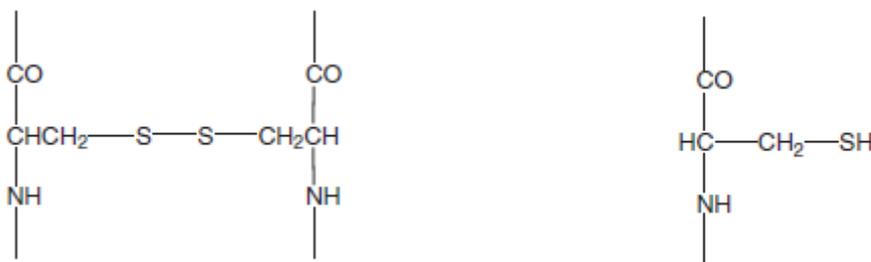


Fig. 2.16: A sinistra l'aminoacido cistina, a destra il corrispondente residuo [21]

Le cheratine sono state classificate come tipo α o β a seconda dello spettro di diffrazione dei raggi X. Le fibre di lana non stirate hanno uno spettro caratteristico di tipo α mentre quelle stirate presentano uno spettro molto simile a quello delle β -cheratine (fig. 2.18) [18].

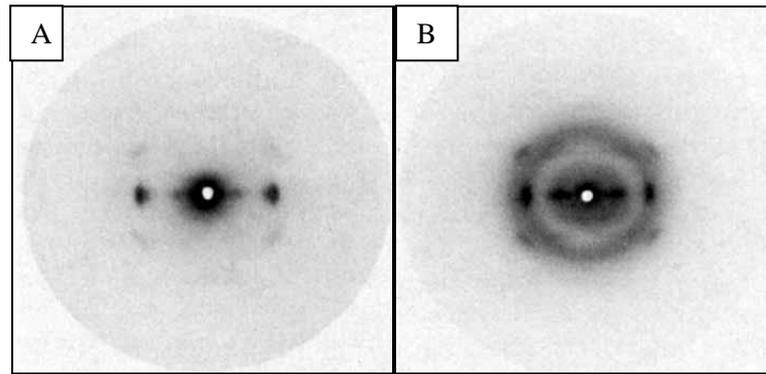
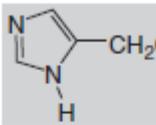
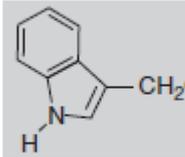
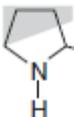


Fig. 2.18: Spettro di diffrazione di cheratina fibrosa: a) fibra di α -cheratina non deformata, b) fibra deformata irreversibilmente fino al 100% in ambiente umido [18]

Amino Acid	Structure ^(a)	mol%		Nature of Side Chain
		[13]	[14]	
Glycine	$\begin{array}{c} \text{HCHCOOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	8.6	8.2	Hydrocarbon
Alanine	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCOOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	5.3	5.4	Hydrocarbon
Phenylalanine	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHCOOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	2.9	2.8	Hydrocarbon
Valine	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{CCHCHCOOH} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	5.5	5.7	Hydrocarbon
Leucine	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{CCHCH}_2\text{CHCOOH} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	7.7	7.7	Hydrocarbon
Isoleucine	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{CCH}_2\text{CHCHCOOH} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	3.1	3.1	Hydrocarbon
Serine	$\begin{array}{c} \text{HOCH}_2\text{CHCOOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	10.3	10.5	Polar
Threonine	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{CCHCHCOOH} \\ \quad \\ \text{HO} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	6.5	6.3	Polar
Tyrosine	$\begin{array}{c} \text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{CHCOOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	4.0	3.7	Polar
Aspartic acid ^(b)	$\begin{array}{c} \text{HOOCCH}_2\text{CHCOOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	6.4	6.6	Acidic
Glutamic acid ^(c)	$\begin{array}{c} \text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CHCOOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	11.9	11.9	Acidic

Histidine		0.9	0.8	Basic
Arginine	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{NH})-\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	6.8	6.9	Basic
Lysine	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	3.1	2.8	Basic
Methionine	$\text{H}_3\text{CS}(\text{CH}_2)_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	0.5	0.4	Sulphur-containing
Cystine ^(d)	$\text{HOOC}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{SS}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	10.5 ^(e)	10.0 ^(e)	Sulphur-containing
Tryptophan		See text		Heterocyclic
Proline		5.9	7.2	Heterocyclic

Tab. 2.4: Struttura e quantità dei principali aminoacidi nella lana [19]

Le proteine sono polimeri naturali ad alto peso molecolare ampiamente diffusi in natura, essendo i componenti essenziali del tessuto di animali e piante. L'unità strutturale di base delle proteine è costituita da α -aminoacidi con formula generale mostrata in figura 2.19 dove il gruppo R può essere aromatico alifatico o un altro gruppo ciclico (tab. 2.5).

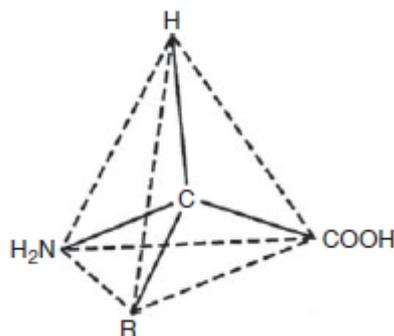


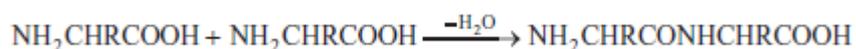
Fig. 2.19: Struttura generale di un aminoacido [18]

Ad eccezione della glicina, gli aminoacidi isolati dalle proteine sono otticamente attivi per la presenza dell'atomo di carbonio asimmetrico. In comune con altre proteine naturali, gli aminoacidi otticamente attivi nella lana sono levorotatori.

Le proteine si formano per condensazione di L- α -aminoacidi grazie al gruppo carbossilico e a quello amminico. Si forma un dipeptide con la condensazione di due molecole di aminoacidi (schema 1).

La condensazione di più molecole dello stesso o di un differente aminoacido produce un polimero lineare (schema 2). Il polimero risultante può essere trattato come fosse una poliammide in quanto ogni unità strutturale è unita da un gruppo ammidico.

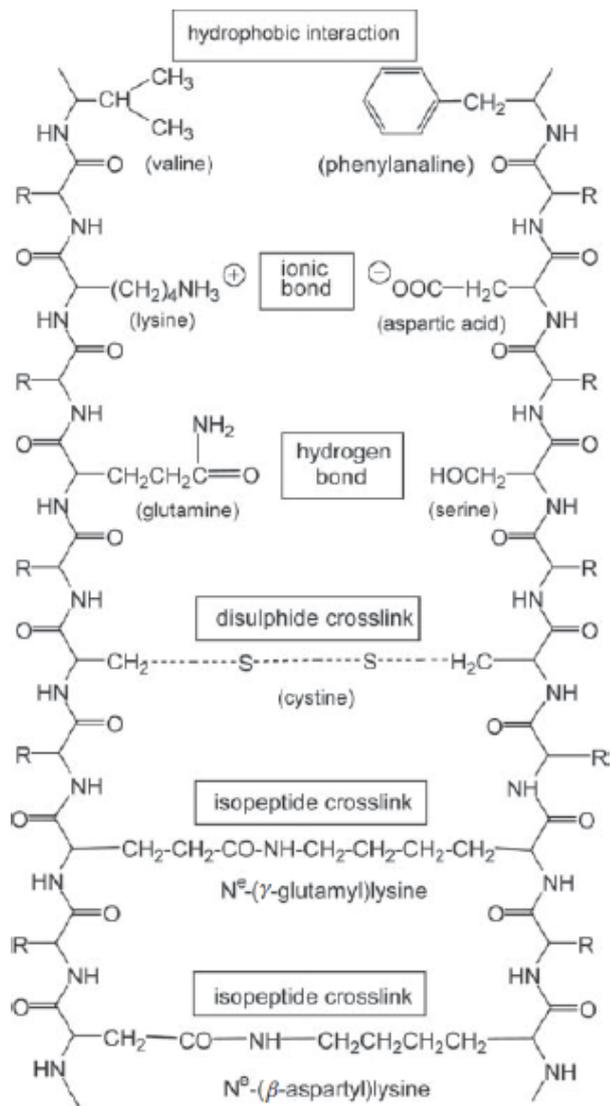
Nel caso delle proteine l'unità ripetente (-NHCHRCO-) è riferita al gruppo peptidico e il composto che contiene multipli gruppi peptidici viene chiamato polipeptide. Il gruppo peptidico viene anche chiamato come 'residuo di aminoacido', perché è una parte dell'aminoacido che rimane dopo la reazione di condensazione [19].



Schema 1: Condensazione di due aminoacidi per formare un dipeptide [19]

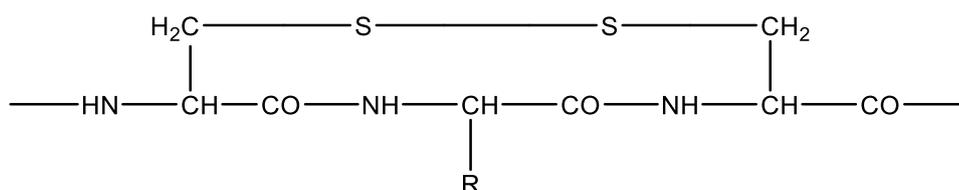


Schema 2: Formazione di un polipeptide dopo multiple reazione di condensazione [19]



Schema 3: Struttura primaria della lana [19]

Le singole catene peptidiche nella lana sono legate insieme da vari tipi di legami covalenti e interazione elettrostatiche, schema 3. Questi legami sono presenti sia tra catene polipeptidiche separate (intercatena) che in differenti parti della stessa catena (intracatena). Se valutiamo le proprietà e la performance della lana i legami intercatena sono i più importanti.

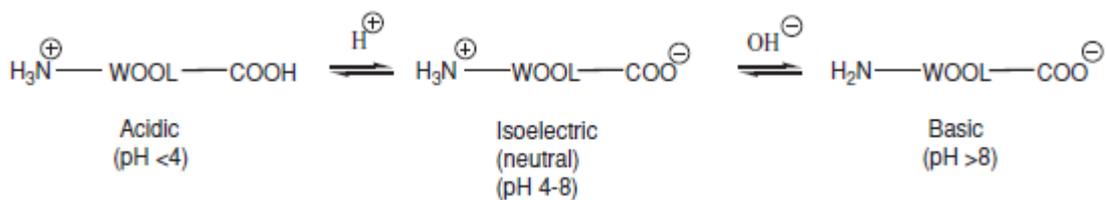


Schema 4: Esempio di un legame intracatena nella lana [19]

Tranne che per una piccola quantità dell'aminoacido metionina, il contenuto di zolfo nella lana è presente sotto forma di cisteina. I legami disolfuro della cistina formano reticolazioni sia tra differenti catene polipeptidiche che nella stessa. Queste reticolazioni sono le maggiori responsabili della stabilità della fibra soprattutto in condizioni umide. Un altro tipo di legame covalente è quello isopeptidico. Questo tipo di legame si forma per reazione tra l' ϵ -ammino gruppo della lisina e il β o γ gruppo carbossilico dell'acido aspartico o acido glutammico rispettivamente.

In aggiunta ai legami covalenti esistono anche legami non covalenti e interazioni. Questi legami secondari, che possono formarsi tra differenti catene polipeptidi che o nella stessa catena, si comportano come fossero delle reticolazioni dando un importante contributo alle proprietà della fibra. I legami non covalenti nelle cheratine ricadono in tre gruppi principali:

- Legami a idrogeno: i gruppi $-\text{CO}$ e $-\text{NH}$ nelle catene peptidiche e i gruppi amminico e carbossilico nella catena laterale possono interagire attraverso legami a idrogeno. Questi legami possono formarsi anche tra adatti gruppi accettori e donatori nella catena laterale aminoacidica. Un gran numero di legami a idrogeno avviene tra un gruppo adatto entro l' α -elica.
- Interazioni ioniche: La catena laterale della lana contiene approssimativamente lo stesso numero di ammino gruppi basici e gruppi acidi carbossilici. Questi gruppi sono responsabili della natura anfotera delle fibre e della capacità di reagire con una grande quantità di acidi e basi. Nello schema 5 si osserva che alla neutralità, entrambi i gruppi sono completamente ionizzati, e la carica elettrica netta sulla fibra è uguale a zero. Questo stato è conosciuto come punto isoelettrico [19].



Schema 5: Natura anfotera della lana [19]

Forti interazioni elettrostatiche avvengono tra i gruppi ionizzati amminici e carbossilici. (es. tra i gruppi terminali della lisina ionizzata e dell'acido aspartico). Queste interazioni vengono anche chiamate legami ionici o legami salini. Il numero di interazioni ioniche

dipende dal pH: infatti la loro presenza nella lana era stata proposta per spiegare il cambiamento delle proprietà meccaniche delle fibre al variare del pH. Sia i legami ionici sia quelli a idrogeno contribuiscono molto alle proprietà fisiche della lana asciutta. Entrambi i tipi di legami vengono progressivamente rotti quando la lana assorbe acqua, ma anche quando le fibre sono completamente sature alcune di queste interazioni rimangono inalterate all'interno della proteina. Il contributo di queste interazioni è molto minore nel caso della lana umida rispetto a quello con lana asciutta.

- Interazioni idrofobiche: queste possono avvenire tra i gruppi non polari dell'alanina, fenilalanina, valina, leucina e isoleucina non considerando l'associazione di molecole d'acqua. Questo tipo di interazione viene ritenuta responsabile per il contributo alla resistenza meccanica della cheratina, soprattutto nel caso di alto contenuto di acqua [19].

2.2.1.1.2 Proprietà della lana

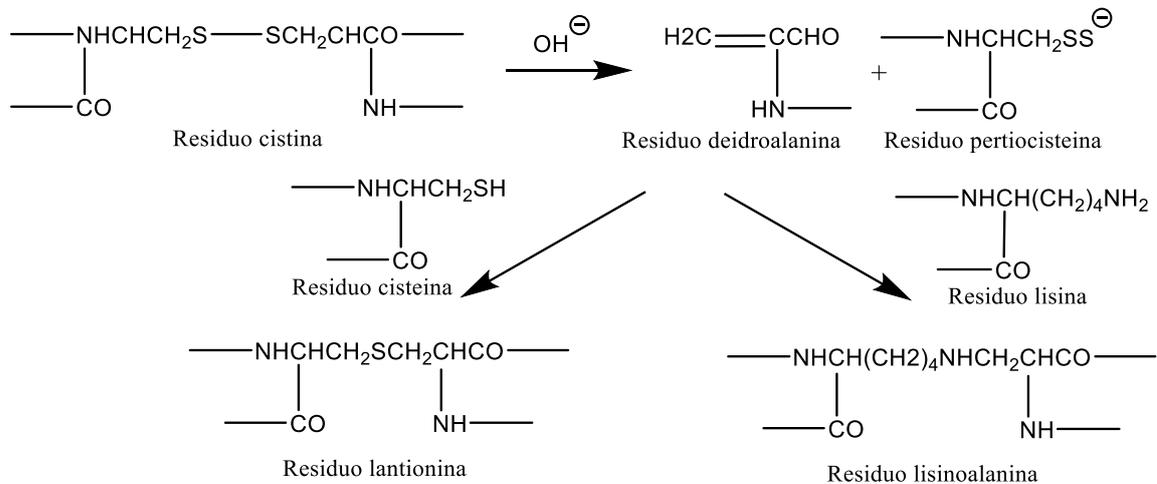
La lana di pecora è una materia prima dalle molteplici proprietà. È una fibra proteica che le pecore producono e rinnovano di anno in anno. La lana di pecora mantiene la sua incredibile elasticità e robustezza con il passare del tempo. È robusta e lo dimostra la sua elevata resistenza allo strappo: nonostante un allungamento della fibra del 50 %, il legame tra le cellule resta forte.

La fibra di lana può assorbire fino al 30 % del suo peso a secco di umidità sotto forma di vapore acqueo e rilasciarla di nuovo senza diventare "umida". Lo strato di squame che circonda la fibra di lana è impermeabile all'acqua, motivo per cui anche una fibra di lana satura di acqua non sarà mai umida. La lana di pecora non brucia perché richiede una percentuale di ossigeno nell'aria pari a 25,2 %, mentre l'aria che respiriamo abitualmente ne contiene solo circa il 21: raggiunge il suo punto di infiammabilità a 580 °C. Essendo una fibra naturale, la lana opportunamente lavata è anallergica e non è assolutamente pericolosa per la salute (non genera fibre respirabili). Grazie alla sua alta bioreattività ha la capacità di legare gli odori e gli inquinanti e in parte neutralizzarne alcuni.

La lana ha anche un elevato potere coibente: ha una bassa conduttività termica ed agisce quindi come un buon isolante in quanto trattiene un notevole volume di aria (60 – 70 %). Per questo motivo gli indumenti di lana hanno la capacità di mantenere il corpo ad una temperatura quasi costante [22].

2.2.1.1.3 Idrolisi alcalina della lana

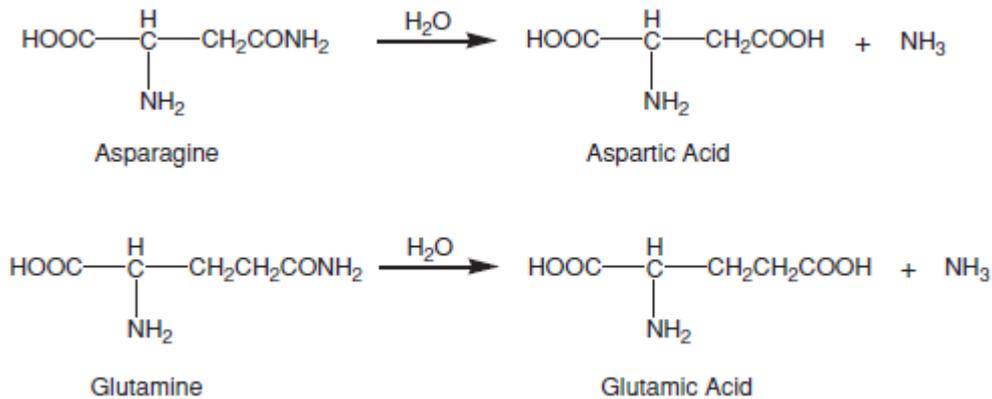
Il trattamento alcalino della lana, anche a basse concentrazioni, causa il rigonfiamento delle fibre e una degradazione simultanea. Gli alcali si legano alle proteine, rompendo i legami peptidici e attaccando i ponti disolfuro della cistina, specialmente nelle proteine ad alto e basso contenuto di zolfo, rilasciando ammoniaca e solfuro d'idrogeno. Lavando con acqua si rimuovono le proteine della cuticola idrolizzata, ma gli alcali sono così fortemente legati alla fibra che non possono essere completamente rimossi nemmeno raggiungendo la neutralità. La cistina anche a bassa concentrazione alcalina può subire una reazione di β -eliminazione portando alla formazione di reticolazioni di lantionina e lisinoalanina. Queste sono generate attraverso l'intermedio deidroalanina, come mostrato nello schema 6. Il solfuro d'idrogeno, prodotto dall'idrolisi dei residui di pertiocisteina, si crede agisca da catalizzatore per queste reazioni, risolvendosi in un rapido incremento della velocità di degradazione delle fibre, soprattutto nei bagni bollenti di tintura. La formazione di lantionina viene ritenuta la causa della fragilità della fibra e della riduzione della resistenza all'abrasione [23-24].



Schema 6: Meccanismo di formazione della lantionina e della lisinoalanina [19]

La degradazione della lana in ambiente alcalino porta, in base al meccanismo di attacco, ad una diminuzione della sezione della fibra oppure alla formazione di fibre cave a causa dell'erosione della parte corticale. Questo, probabilmente, influenza negativamente le proprietà meccaniche, ma la presenza di fibre cave può aumentare la capacità coibente della lana.

La lana può essere idrolizzata, in condizioni acide o basiche, nei suoi costituenti cioè gli aminoacidi. Le fibre di lana intatte contengono 20 aminoacidi. Se la lana viene idrolizzata completamente le analisi mostrano la presenza di 18 aminoacidi. I due mancanti sono l'asparagina e la glutammina, che durante l'idrolisi acida vengono convertiti nei corrispondenti acidi rilasciando ammoniaca in soluzione (schema 7) [19].



Schema 7: Idrolisi asparagina e glutammina [19]

2.3 Compositi lana/geopolimeri

Recentemente, sono stati sintetizzati e studiati compositi a base di geopolimeri e lana, dalle possibili applicazioni.

In letteratura [21] sono riportati dei compositi geopolimerici dove le fibre di lana vengono utilizzate come rinforzo, al fine di avere un materiale ecosostenibile con caratteristiche meccaniche comparabili a quelle dei materiali ceramici convenzionali. Durante la produzione, i fasci di lana sono stati stirati lungo una direzione e in seguito è stato colato l'impasto geopolimerico. Questo procedimento è stato ripetuto più volte al fine di garantire la massima quantità possibile di lana nell'impasto fino ad arrivare allo spessore desiderato. Il sistema di produzione utilizzato non origina una struttura laminata ma, come mostrato dalle micrografie presentate nell'articolo, viene ottenuta una distribuzione omogenea nella matrice. Per migliorare le proprietà di rinforzo e per diminuire la solubilità in ambiente alcalino della lana, sono stati prodotti alcuni compositi dove le fibre sono state trattate precedentemente trattate con formaldeide. I risultati ottenuti mostrano che la lana trattata non ha subito modificazioni chimiche nell'ambiente di reazione e si ha un aumento del 40% della resistenza a flessione e una

rottura più duttile nei compositi rinforzati rispetto alla sola matrice geopolimerica, suggerendo un possibile utilizzo di questi compositi come materiali da costruzione.

Presso il CNR-ISTEC di Faenza, dove ho svolto il lavoro sperimentale, sono stati recentemente studiati compositi a base di geopolimeri caricati con lana di scarto per vari impieghi per compositi a base di geopolimeri caricati con lana di scarto. Uno dei progetti prevedeva l'impiego di questi materiali per la realizzazione di vasi per piante, ottenuti utilizzando come stampi i vasetti di torba commerciali (D=8 cm h=8 cm oppure D=12 cm h=12 cm). I compositi risultano essere durevoli, chimicamente e dimensionalmente stabili, quindi ottimi contenitori a lunga durata. La lana, come mostrato dalle micrografie, non mostra danneggiamenti nella struttura della cheratina se non molto limitati. L'igroscopicità delle fibre di lana assicura un ottimo controllo dell'umidità, mantenendone elevato il livello nel terreno e diminuendo di conseguenza la quantità di acqua necessaria per le piante. L'aumento o la diminuzione del rapporto matrice/fibre permette un controllo completo sul rilascio di elementi dal composito. Il geopolimero, risulta chimicamente stabile, non provoca alterazioni di pH nel terreno né il rilascio di sostanze nocive [25]. Il problema della degradazione delle fibre di lana in questo caso non è stato osservato per via dello spessore ridotto del materiale che ne hanno permesso un rapido consolidamento, perdendo in tempi brevi l'acqua in eccesso.

Un secondo progetto prevedeva l'utilizzo di questi materiali come pannellature con proprietà coibenti e di resistenza al fuoco. La refrattarietà dei compositi viene raggiunta utilizzando i geopolimeri che proteggono le fibre di lana che a loro volta garantiscono le proprietà termoisolanti. La natura ceramica del materiale ne permette l'utilizzo per applicazioni semistrutturali. La resistenza al fuoco e la conduttività di questi compositi risultarono conformi ad altri valori di resistenza di materiali analoghi. I valori di conduttività nella matrici geopolimeriche variano, a seconda del rapporto Si/Al utilizzato, da 0,45 a 0,59 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [26]. Con l'aggiunta di fibre di lana all'impasto geopolimerico si raggiunge un valore di conduttività termica pari a 0,2 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. La reazione al fuoco mostra un comportamento interessante, nell'ottica di applicazioni come partizioni resistenti al fuoco: il materiale non produce fiamme anche dopo essere stato esposto per più di 20 minuti ad un flusso di calore. In base alle norme europee sui materiali antifiamma, i compositi lana-geopolimero possono essere classificati come materiale ignifugo di classe A2, dando quindi un adeguato livello di sicurezza in caso di incendio [27]. La problematica riscontrata in quel caso è la scarsa stabilità chimica di alcuni

campioni prodotti, oggetto di indagine di questo lavoro di tesi, dove si sono verificate nuovamente le proprietà termiche e meccaniche di questi compositi, prestando attenzione al processo di produzione e intervenendo opportunamente.

2.4 Bibliografia

1. E. Landi, A. Natali Murri, V. Medri, MI2014U000387 Brevetto per modello di utilità “Pannelli compositi”, 15/12/2014
2. G. Cristaldi, “Materiali e innovazioni tecnologiche per l’ingegneria e l’architettura”, Dottorato di ricerca, Università degli Studi di Catania, 2011
3. F. Grasso, C. Calabretta “I materiali compositi nei mezzi di trasporto”, Dottorato di ricerca, Università degli Studi di Catania, 2008
4. www.aitecweb.com/
5. C. Visconti, C. Cigliano, D. Brigante, “Caratterizzazione di un materiale composito a matrice cementizia fibro-rinforzato e fibro-armato con fibre di carbonio”, Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e della Produzione, Università di Napoli Federico II
6. N. Gallo, “Durabilità di materiali compositi applicati su murature in ambiente aggressivo: influenza della cristallizzazione salina sul fenomeno di aderenza”, Tesi di laurea magistrale, Università degli Studi di Padova, 2013-2014
7. www.isoltech.it/il-cemento-cellulare/
8. www.infobuild.it/approfondimenti/calcestruzzo-cellulare/
9. J. Davidovits, Geopolymers Chemistry and Applications. Institut Geopolymere, Saint-Quentin, France, 2008
10. E. Papa, “Produzione e caratterizzazione di schiume inorganiche a base geopolimerica”, Tesi di laurea magistrale, Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali, Università degli Studi di Bologna, 2010-2011
11. V. Medri, “Geopolimeri: polimeri inorganici chimicamente attivati”, Capitolo 6, I.Cer.S, Società Ceramica Italiana, Seconda edizione, 2014
12. L. Giorgini, “Dispense del corso di Polimeri”, Dipartimento di Chimica Industriale, Università degli Studi di Bologna, 2014
13. www.kenaf-fiber.com/it/isolkenaf.asp
14. F. Ahmad, H.S. Choi, M.K. Park, “A review: natural fiber composites selection in view of mechanical, light weight and economic properties”, Macromolecular Material and Engineering, Volume 300, pag. 10-24, 2015
15. F. Asdrubali, “Survey on the acoustical properties of new sustainable materials for noise control”, In: Proceedings of the 6th European Conference on Noise Control Euronoise, Tampere, Finland, European Acoustics Association, 2006
16. www.iuav.it/SISTEMADE/Archiviod/approfondi/materiali/Materiali_Isolanti.pdf

17. www.bre.co.uk/filelibrary/pdf/projects/low_impact_materials/IP18_11.pdf
18. E. Martuscelli, "Relazioni proprietà struttura della lana", Programma di ricerca nazionale beni culturali (MIUR): la conservazione dei tessuti antichi, Volume primo, 2008
19. J.A. Rippon, "The Structure of Wool", CSIRO Materials Science and Engineering, 2013
20. Rapporto tecnico RT-2013/10 ISTECCNR Faenza, 15/02/13
21. M. Alzeer, K.J.D. MacKenzie, "Synthesis and mechanical properties of new fiber reinforced composites of inorganic polymers with natural wool fibers", Journal of Materials Science, Volume 47, pag. 6958-6965, 2012
22. Lana di pecora Nordtexlan, documento informativo NordTex, 2015
23. D. Istrate, C. Popescu, M. Er Rafik, M. Möller. "The effect of pH on the thermal stability of fibrous hard alpha-keratins", polymer Degradation and Stability, Volume 98, pag. 542-549, 2012
24. A. Patrucco, M. Zoccola, R. Consonni, C. Tonin "Wool cortical cell-based porous films", Textile Research Journal, Volume 83, pag. 1563-1573, 2013
25. A. Natali Murri, E. Papa, V. Medri, E. Landi, "Design of wool-geopolymer pots", Ceramic Engineering and Science Proceedings, Volume 8, pag. 79-86, 2014
26. C. Leonelli, M. Romagnoli, "Geopolimeri: polimeri inorganici chimicamente attivati", I.Cer.S, Società Ceramica Italiana, 2011
27. A. Murri, V. Medri, E. Landi, "Wool-Geopolymer insulation boards with fire resistant properties", Composites Part A, submitted, 2015

3. MATERIALI E METODI

La parte sperimentale può essere suddivisa in tre fasi:

1. Studio e caratterizzazione delle materie prime, cioè le due tipologie di lana utilizzata (lana in polvere e lana in fiocco), e studio della loro reattività in ambiente alcalino;
2. Produzione e caratterizzazione dei compositi utilizzando come matrice geopolimeri e come carica la lana;
3. Studio di stabilizzazione sui compositi per fermare il processo degradativo.

3.1 Materie prime

Sono state utilizzate le seguenti materie prime:

- Metacaolino M ARGICAL 1200S D50=2 μ m, AGS-Mineraux, Francia
- Lana grezza dagli scarti di un allevamento italiano (forniti da CNR-IBIMET Italia) di due tipologie: lana in polvere e lana in fiocco.
- Soluzione di K₂SiO₃ al 35 % , Ingessil srl, Italia
- NaOH perle, purezza >99 % Merck
- KOH perle, purezza >85 % Merck

3.1.1 Metacaolino

La geopolimerizzazione richiede polveri a base alluminio-silicatica e tra queste la più reattiva, secondo i dati di letteratura, è il metacaolino. Si è utilizzato un metacaolino già disponibile in commercio, l'ARGICAL M1200 S. La sua composizione chimica viene riportata in tabella 3.1.

	Composizione chimica %
SiO ₂	55,0
Al ₂ O ₃	39,0
Fe ₂ O ₃	1,8
TiO ₂	1,5
K ₂ O+Na ₂ O	1,0
CaO+MgO	0,6

Tab. 3.1: composizione chimica del metacaolino utilizzato [1]

3.1.2 Tipologia di lana

La lana utilizzata in questo lavoro di tesi si può dividere in 2 tipologie:

- Lana in polvere (WP): è uno scarto di produzione e ha subito trattamenti meccanici e chimici, oltre che di pulizia (fig. 3.1 A);
- Lana in fiocco (WF): deriva direttamente dalla tosatura di pecore e ha subito trattamenti chimici di pulizia (fig. 3.1 B).

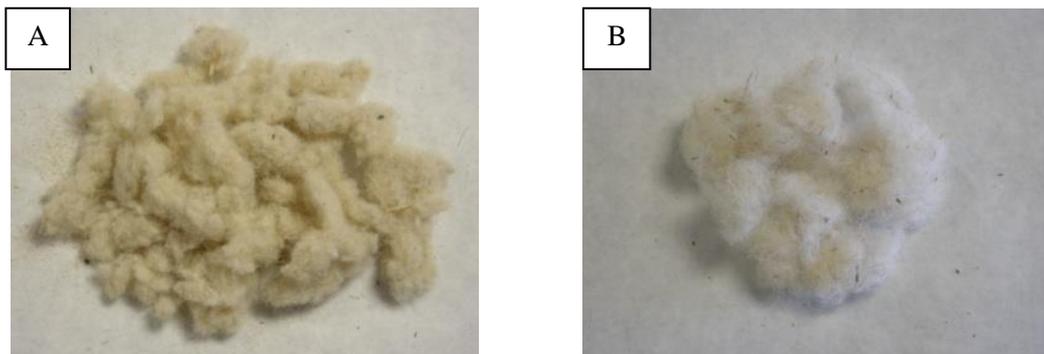


Fig. 3.1: diverse tipologie di lana:A) WP B)WF

3.1.3 Preparazione della soluzione attivatrice

Si è utilizzata come soluzione attivatrice una soluzione acquosa di potassio polisilicato. Le caratteristiche principali di questa soluzione, che ne determinano l'elevata versatilità in diversi campi applicativi, sono le seguenti:

- capacità di dar luogo a catene polisilossilaniche (costituite da un'alternanza di catene di atomi di silicio e ossigeno) con le singole unità di potassio silicato;
- elevato potere tampone nei confronti del pH. I silicati di potassio derivano infatti dalla neutralizzazione di acido silicico con idrossido di potassio;
- illimitata solubilità in acqua del potassio silicato; l'acqua è infatti l'unico solvente per il potassio silicato e può essere utilizzata per diluirne le soluzioni in qualsiasi proporzione si desideri. Per riscaldamento le soluzioni di potassio silicato rilasciano esclusivamente vapor d'acqua [2].

Alla soluzione di polisilicato di potassio commerciale sono state aggiunte perle di KOH per ottenere un rapporto molare $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O} = 2$, e acqua distillata per ottenere un rapporto molare $\text{H}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 23$ (ad esempio a 100 g di soluzione commerciale sono stati aggiunti 8 g di KOH e 12 g di acqua distillata).

3.2 Produzione dei compositi

In questo lavoro di tesi sono stati prodotti diversi tipi di campioni ottenuti aggiungendo diverse quantità percentuali di lana ad una matrice geopolimerica.

La matrice è stata ottenuta miscelando il metacaolino e la soluzione acquosa alcalina per 20 minuti tramite miscelatore ad elevato numero di giri. La lana in fiocco è stata ulteriormente separata a mano per ottenere una lunghezza massima delle fibre di 1-2 cm per evitare arrangiamenti non omogenei nel materiale durante la miscelazione. Al contrario, le fibre della lana in polvere avevano già una lunghezza massima di 1-2 mm e quindi potevano essere utilizzate direttamente nell'impasto geopolimerico. La lana è stata aggiunta alla miscela geopolimerica per il 10% e 15% in peso della miscela (17% e 26% in volume rispettivamente, calcolate utilizzando le densità riportate in letteratura: 2,25 g/cm³ per i geopolimeri e 1,3 g/cm³ per la cheratina) [3]. Tutti i campioni sono stati posti in stampi di silicone ed hanno subito il processo di consolidamento secondo le seguenti fasi:

1. Consolidamento a temperatura ambiente per 24 h in uno stampo sigillato;
2. Consolidamento in stufa a 65°C per 48 h in uno stampo sigillato;
3. Consolidamento a temperatura ambiente per 24 ore in uno stampo aperto.

3.3 Processi di stabilizzazione

Dopo consolidamento, è stato osservato che alcuni dei campioni di dimensioni maggiori emanavano un odore sgradevole. La problematica da affrontare è dunque la stabilizzazione dei compositi nel tempo. Si necessita di un trattamento che stabilizzi e dia uniformità a tutti i campioni in quanto alcuni risultano inerti mentre altri no. Non potendo intervenire sulle condizioni di reazione, in quanto per la produzione di un geopolimero si necessita di condizioni fortemente alcaline, si è deciso di intervenire sul composito già formato provando ad utilizzare tre metodi differenti, utili nella rimozione dell'acqua che è il mezzo liquido che fa progredire la degradazione:

- trattamenti termico in stufa a 65 °C e 80 °C per 24 ore.
- vacuum bagging in stufa a 80 °C per 12 ore;
- trattamento di liofilizzazione (freeze-drying) per 48 ore.

3.3.1 Trattamento termico in stufa

Dopo il processo di consolidamento i campioni sono stati sottoposti ad un nuovo trattamento termico per favorire la perdita di umidità e sostanze volatili.

Sono state scelte due temperature: in un caso i campioni sono stati posti in stufa a 65°C per 24 ore, la stessa temperatura alla quale viene fatto il consolidamento in stufa, nell'altro, invece, la temperatura è stata innalzata a 80°C, sempre per 24 ore, per verificare gli effetti di un trattamento termico più severo nel caso in cui il primo risultasse inefficace.

3.3.2 Vacuum bagging

Solitamente la tecnologia del sacco da vuoto viene impiegata nella formatura dei compositi polimerici assolvendo tre compiti fondamentali. Il primo è quello di evacuare le bolle d'aria presenti nel laminato, il secondo è quello di evacuare tutte le sostanze volatili presenti nella resina ed il terzo è infine quello di favorire l'adesione fra le lamine [4]. Nel nostro caso, questo trattamento è stato utilizzato per facilitare la fuoriuscita delle sostanze volatili prodotte nel processo di consolidamento. Per aiutare questo processo il sacco da vuoto è stato posto in stufa a 80 °C per 12 ore. Il sacco da vuoto utilizzato è composto da tre strati:

- Film separatore microforato: film in PTFE che consente la separazione dal manufatto di tutte le pellicole costituenti il sacco; i microfori consentono il passaggio dell'aria e delle sostanze volatili;
- Aeratore: ha la funzione di distribuire uniformemente il vuoto in tutto il sacco. Funziona come una membrana osmotica permettendo la fuoriuscita di aria e sostanze volatili. Assolve anche il compito di evitare che pieghe e difetti di giacitura del sacco da vuoto possano essere trasferite al manufatto sottostante. Una funzione ulteriore è quella di proteggere il film con cui viene realizzato il sacco da vuoto da eventuali spigoli dello stampo che potrebbero causare rotture accidentali;
- Sacco da vuoto: film polimerico, tipicamente nylon, fortemente espandibile per potersi conformare facilmente all'insieme stampo-manufatto. Al sacco da vuoto sono applicate anche le valvole che permettono la fuoriuscita dell'aria e di tutte le sostanze volatili. Grazie all'azione dell'aeratore è generalmente possibile avere un solo punto di aspirazione [4].

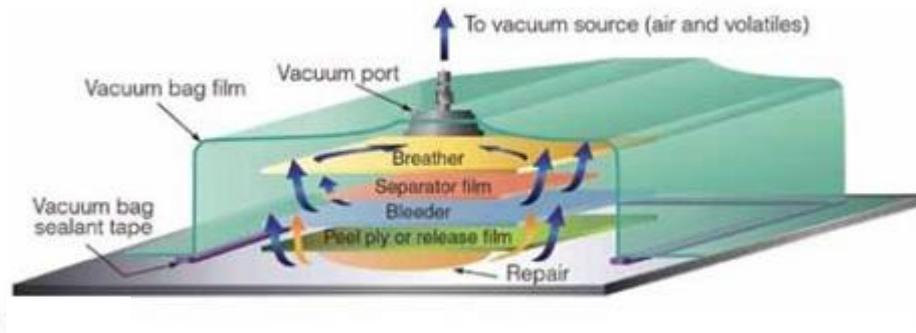


Fig. 3.2: schema del sacco da vuoto per la polimerizzazione dei laminati in composito [5]

3.3.3 Liofilizzatore

La liofilizzazione è un processo di essiccamento in cui la rimozione dell'acqua, sotto forma di ghiaccio da un campione congelato, avviene direttamente senza passare per la fase liquida. In pratica avviene una diretta conversione del ghiaccio in vapore acqueo (sublimazione). Il processo di liofilizzazione consiste di tre fasi principali:

1. congelamento del campione: lo scopo è congelare l'acqua "mobile" presente nel campione. La velocità di raffreddamento influenza la struttura del prodotto congelato che, a sua volta, può influenzare notevolmente il processo ed il risultato dell'intera liofilizzazione. Se l'acqua viene congelata rapidamente, i corrispondenti cristalli di ghiaccio risultano più piccoli e ciò allunga il tempo dell'essiccamento primario mentre, al contrario, se il raffreddamento è lento, i cristalli di ghiaccio sono più grandi ed il tempo necessario all'essiccamento primario è inferiore.
2. essiccamento (sublimazione): una volta congelato omogeneamente in tutte le sue parti, il campione viene sottoposto all'azione del vuoto per provocarne la sublimazione del solvente. Quando il vuoto raggiunge valori elevati si inizia il riscaldamento.

Durante il processo di sublimazione, è necessario fornire calore al prodotto; diversamente, la sua temperatura diminuirebbe fino ad arrestare il processo di essiccamento. Per questa ragione si utilizza un termostato che riscalda i ripiani in modo che possano essere usati per fornire il calore necessario a rimpiazzare l'energia persa con l'evaporazione dell'acqua di sublimazione in modo da mantenere il prodotto a temperatura costante. L'eliminazione del vapore acqueo (necessaria per impedire che la camera di sublimazione si saturi di vapore

acqueo) viene effettuata mediante condensatori (apparecchiature fornite di superfici refrigerate sulle quali il vapore si deposita ricondensandosi direttamente come ghiaccio. Quando l'ultimo frammento di ghiaccio è scomparso, si può ritenere terminato l'essiccamento [6-7].

L'intero processo ha una durata complessiva di 48 ore. I campioni selezionati sono stati prima congelati a una temperatura di $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$. Una volta congelata tutta l'acqua all'interno della matrice si è applicato il vuoto fino a $0,1\text{ mbar}$ per far avvenire la sublimazione. Terminato questo processo il materiale è stato riportato a temperatura e pressione ambiente.

La liofilizzazione è stata eseguita su compositi con diversi tempi di consolidamento. In riferimento alla figura 3.3, il primo campione è quello con il minore tempo di consolidamento, solo 24 ore rispetto ad un consolidamento completo di 96 ore come nel terzo. Per questo motivo il grado di geopolimerizzazione raggiunto verrà valutato sui primi due campioni, mediante analisi microstrutturale.



Fig. 3.3: schema di applicazione della liofilizzazione

3.4 Caratterizzazione

3.4.1 Prove di stabilità

Nelle prove di stabilità viene valutata la stabilità della lana in ambiente alcalino. La lana viene immersa in soluzioni alcaline a diversa concentrazione per poi essere studiata mediante microscopio elettronico a scansione (SEM) e analisi termica simultanea (STA).

Si sono utilizzate cartine rivelatrici all'ammonio (fornite dal Dipartimento di Chimica Industriale di Bologna) per verificare la presenza eventuale del suddetto ione derivante dall'idrolisi della lana. Nella cartina, a contatto con alcune gocce di una soluzione contenente NH_4^+ , si forma una macchia di colore giallo marrone a seconda della concentrazione: all'imbrunimento del colore corrisponde una maggiore concentrazione dello ione nella soluzione con cui è venuta a contatto la cartina. Mediante una scala colorimetrica a cui corrispondono concentrazioni note, si confronta il colore ottenuto sulla cartina risalendo così alla concentrazione espressa in mg/l. Il limite di sensibilità del metodo è 10 mg/l. La stabilità dei composti in acqua è stata valutata mediante misurazioni ponderali in base al contenuto di acqua adsorbita e desorbita, alle variazioni volumetriche e in peso.

3.4.1.1 Stabilità della lana in ambiente alcalino

La reazione di geopolimerizzazione, come riportato precedentemente, avviene in ambiente fortemente alcalino: la lana in questo specifico ambiente di reazione può subire, a seconda della concentrazione della soluzione utilizzata, una degradazione parziale fino alla completa dissoluzione. Il test consiste nel porre 0,5 g di lana in 25 ml di soluzione alcalina per un tempo determinato a temperatura ambiente. Trascorso questo periodo il residuo di lana viene osservato al SEM per valutare i cambiamenti nella struttura e successivamente viene sottoposto ad analisi termica simultanea. Sono state prelevate frazioni di campione a intervalli stabiliti: 24 ore, dopo 4 giorni ed infine dopo 8 giorni.

Per questo studio si sono utilizzate diverse soluzioni alcaline a differente concentrazione per avere un quadro più completo sul comportamento della lana. In particolare sono state utilizzate la soluzione di disilicato di potassio, descritta nel paragrafo 3.1.3 e soluzioni di NaOH e KOH a diversa concentrazione. Per le soluzioni di NaOH 4 M e 8 M sono stati pesati rispettivamente 82 g e 163 g di NaOH diluendoli in 500 ml di acqua, per quelle di KOH alla stessa concentrazione 132 g e 264 g in 500 ml di acqua.

Sono state preparate altre soluzioni sia di NaOH e KOH a concentrazione inferiore 0,2 M e 0,5 M pesando rispettivamente 0,82 g e 2 g di NaOH in 100 ml e 1,3 g e 3,3 g di KOH in 100 ml.

3.4.1.2 Stabilità in acqua del composito

La stabilità dimensionale di tutti i campioni prodotti è stata testata immergendo i campioni in acqua e valutando, dopo due ore, la percentuale di acqua adsorbita, la perdita in peso e la variazione volumetrica. Le prove sono state svolte sui compositi a forma cilindrica di dimensioni (D=34 mm, h=11 mm). La prova è stata eseguita secondo il seguente procedimento:

- i campioni sono stati posti inizialmente in stufa a 80 °C per circa un'ora;
- dopo l'essiccamento sono stati pesati su una bilancia analitica con precisione di 0,1 mg e ne sono state misurate le dimensioni con il calibro (precisione $\pm 0,05\text{mm}$);
- i campioni sono stati posti in becker da 100 ml, riempiti in seguito con acqua distillata;
- dopo 2 ore i campioni sono stati prelevati dai becker, asciugati con panno umido e poi pesati e misurati nuovamente per verificare la percentuale in peso di acqua adsorbita e la variazione volumetrica;
- i campioni sono stati nuovamente posti in stufa a 100 °C per 24 ore per eliminare l'acqua adsorbita e poi ripesati per misurare la percentuale di perdita in peso.

3.4.2 Tecniche di caratterizzazione

Le tecniche e gli strumenti utilizzati per caratterizzare le diverse tipologie di lana e i materiali geopolimerici sono di seguito riportate:

1. Microscopia elettronica a scansione SEM (microscopio elettronico a scansione ESEM FEI QUANTA 200);
2. Analisi termica (STA 449 Jupiter (Netzch Geraetebau, Selb-Germany))
3. Analisi meccanica: test di resistenza a compressione e a flessione (Zwick Z050 testing machine, Zwick GmbH, Ulm, Germany)

3.4.2.1 Microscopia elettronica a scansione

Il Microscopio Elettronico a Scansione (SEM) consiste in:

- una colonna elettro-ottica all'interno della quale viene formato sotto alto vuoto il fascio di elettroni;
- la camera di analisi, dove avviene l'interazione tra il fascio elettronico ed il solido in esame, che è perennemente sottovuoto durante il funzionamento;
- dei rivelatori per la gamma di segnali risultanti dall'impatto tra gli elettroni e la materia;
- un sistema di ricostruzione delle immagini.

Un fascio elettronico collimato sul campione in esame viene ottenuto mediante una serie di elementi contenuti all'interno di una colonna elettro-ottica. Il primo elemento della colonna è rappresentato dal cannone elettronico, nel quale un filamento di tungsteno a 2500-3000 K emette elettroni.

Il filamento ha una forma a "V", per cui sulla punta si ha la massima emissione di elettroni per effetto termoionico, ed è racchiuso dentro un cilindro detto di Wehnelt polarizzato negativamente, fungendo da catodo rispetto ad un anodo posto sotto di esso.

Si definisce "crossover" la dimensione del fascio sulla punta del filamento: questo fascio ha un diametro troppo grande per cui viene ridotto da una serie di diaframmi e lenti elettromagnetiche disposti lungo la colonna, dopo essere stato accelerato da una differenza di potenziale di 15kV nella parte iniziale del percorso.

Il resto della colonna contiene una sequenza di diaframmi e lenti magnetiche che collimano il fascio sul campione ed una serie di bobine di scansione, per deflettere il fascio elettronico lungo linee parallele equidistanti, per ricoprire l'area di scansione.

La colonna è mantenuta sotto un vuoto di almeno 10^{-5} torr, sia per aumentare il cammino libero medio degli elettroni e favorirne quindi la collimazione in un fascio che per evitare la combustione del filamento. Il segnale prodotto dal campione è rivelato da uno scintillatore, amplificato da un fotomoltiplicatore ed in seguito elaborato, con l'intervento di sistemi di pulizia del segnale e di eliminazione dei fenomeni di aberrazione ottica, fino a formare una immagine a livelli di grigio [8].

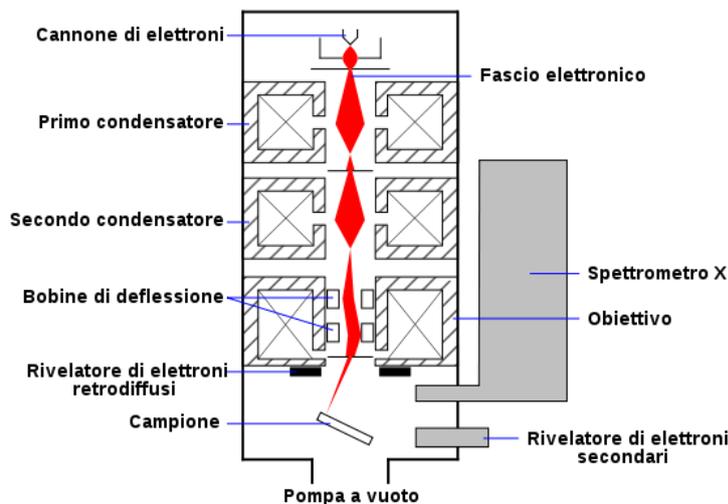


Fig. 3.4: schema di un microscopio elettronico a scansione (SEM) [9]

Per l'osservazione della morfologia superficiale è sufficiente fissare, in maniera reversibile il campione ad un supporto metallico. Poiché molti campioni non sono buoni conduttori elettrici e danno luogo ad accumuli di carica superficiale (creando un campo elettrico in grado di distorcere il raggio incidente e fornendo un segnale disperso), per l'osservazione si deve ricoprire la superficie con un conduttore, in genere oro o grafite mediante sputtering sotto vuoto per disperdere la carica a terra.

Il campione fissato al relativo porta-campione è messo all'interno di una campana nella cui parte superiore è posizionata una lamina d'oro, applicando il vuoto. Nella camera viene fatto fluire argon, che viene polarizzato in modo che gli atomi di gas urtino il target scalzando gli atomi d'oro e depositandoli sul campione grazie all'applicazione di una differenza di potenziale, ottenendo così un film d'oro di spessore proporzionato al tempo.

Il SEM presenta numerosi pregi:

- alta risoluzione (limite 2 nm)
- alti ingrandimenti (fino a $10^6\times$)
- alta profondità di campo
- facile preparazione del campione

L'unico inconveniente di questo strumento è l'alto vuoto richiesto dalla colonna per generare e focalizzare il fascio elettronico e la necessità di campioni elettricamente conduttivi, stabili sotto vuoto e sotto il fascio elettronico [8].

3.4.2.2 Analisi termica simultanea

L'analizzatore termico simultaneo consente di misurare le variazioni di massa e gli effetti termici nell'intervallo di temperatura $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $2400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (fig.3.5). L'esecuzione di analisi TGA e DSC in simultanea consente vari vantaggi:

- di discriminare tra tipologie diverse di reazioni, cioè che implicano e non implicano variazioni di peso e quindi di distinguere tra eventuali trasformazioni allotropiche, fusioni e fenomeni per esempio decompositivi;
- non ci sono differenze di temperatura tra il segnale TG e quello della DSC.

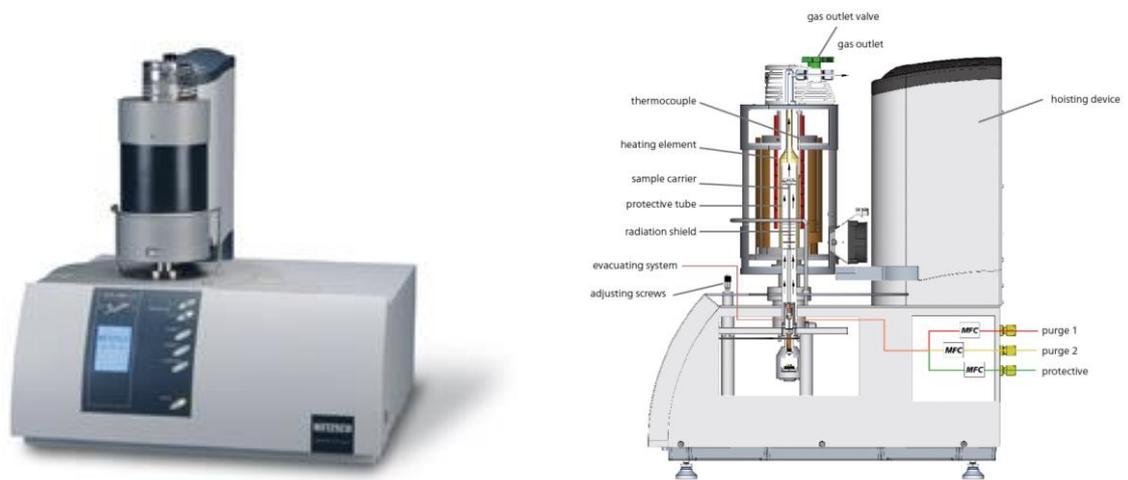


Fig. 3.5: schema di un analizzatore termico simultaneo [10]

L'analisi termogravimetrica (TGA) monitora il peso del campione in funzione della temperatura o del tempo, mentre il campione è sottoposto ad un programma controllata di temperatura.

La calorimetria differenziale a scansione (DSC) registra l'energia necessaria per mantenere nulla la differenza di temperatura tra il campione ed il riferimento, in funzione del tempo o della temperatura, quando questi sono sottoposti ad un programma controllata di temperatura. Si possono eseguire valutazioni di: temperature caratteristiche-identificazione, transizioni vetrose, compatibilità, polimorfismo, calore specifico, entalpia di reazione, cinetica di reazione, stabilità termica [11].

3.4.2.3 Caratterizzazione meccanica

Il test di resistenza meccanica alla compressione è un metodo per determinare il comportamento dei materiali sotto carichi di schiacciamento. Il provino è compresso, e la deformazione viene registrata a vari carichi. Le sollecitazioni di compressione e trazione vengono calcolate e tracciate come un diagramma sforzo-deformazione che viene utilizzato per determinare il limite di proporzionalità e la resistenza alla compressione (figura 3.6) [8].

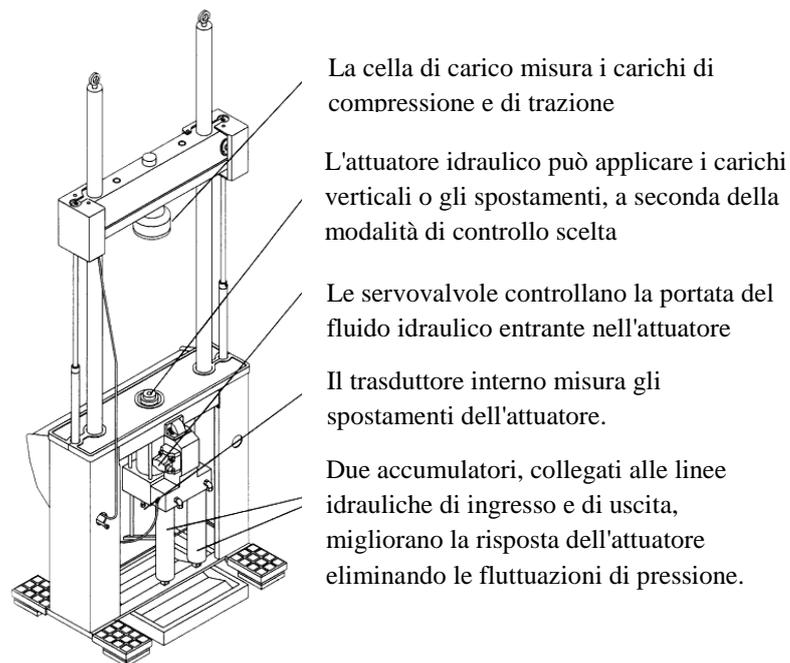


Fig. 3.6: schema di un MTS (material test system) per le prove di compressione [12]

La prova di resistenza a flessione per tre punti ha lo scopo di misurare il carico di rottura oppure le deformazioni di un provino sollecitato a flessione. Il provino viene poggiato su due rulli paralleli a distanza a (fig. 3.7). Il carico viene esercitato con progressione graduale nel punto di mezzeria. Le deformazioni della provetta vengono registrate e messe in relazione ai carichi esercitati, fino a pervenire alla rottura.

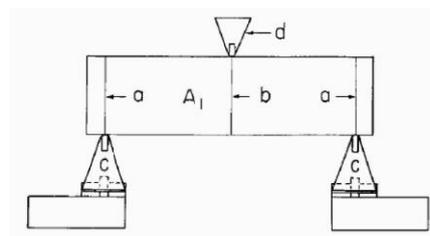


Fig. 3.7: schema dell'applicazione del carico per la prova di resistenza a flessione [13]

3.5 Bibliografia

1. win.balco.it/public/schede/CSC1200.pdf
2. www.ingessil.com/caratteristichesonio.html
3. E. Landi, A. Natali Murri, V. Medri, MI2014U000387, Brevetto per modello di utilità “Pannelli compositi”, 15/12/2014
4. G. Sala, L. Di Landro, A. Airoidi, P. Bettini, “Tecnologie di formatura in pressa, in forno ed in autoclave con sacco da vuoto”, Capitolo 37, Tecnologie e materiali aerospaziali
5. www.helicoptermaintenancemagazine.com/article/demystifying-composite-repair-modern-rotorcraft
6. www.liofilizzatori.com/pdf/liofilizzatori_catalogo.pdf
7. www.galenotech.org/liofilizz.htm
8. E. Papa, “Produzione e caratterizzazione di schiume inorganiche a base geopolimerica”, Tesi di laurea magistrale, Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali, Università degli Studi di Bologna, 2010-2011
9. it.wikipedia.org/wiki/Microscopio_elettronico
10. www.netzsch-thermal-analysis.com/en/
11. www.istec.cnr.it/index.php/risorse/competenze/51-analisi-termiche
12. www-old.disg.uniroma1.it/SERVIZI/ISO/default.htm?menu&05.htm
13. www.stonelab.immcarrara.com/it/STONELAB/prove-astm-esguate-da-stonelab-by-imm/astm-c99-%E2%80%93-modulo-di-rottura.asp

4. RISULTATI E DISCUSSIONE

4.1 Caratterizzazione della lana

4.1.1 Studio della stabilità della lana in ambiente alcalino

Tutti i campioni trattati con le soluzioni di NaOH e KOH 8 e 4 M si sono dissolti in 2 ore, i campioni WP trattati con NaOH e KOH 0,5 M si sono dissolti in 4 ore mentre i WF dopo 24 ore. È stata anche misurata la quantità massima di ammoniaca liberata dalla lana in soluzione alcalina, utilizzando le cartine rivelatrici allo ione ammonio (sensibilità 10 mg/l). Mediante una scala colorimetrica è stata determinata la concentrazione di ammoniaca in soluzione:

- 200 mg/l dopo completa dissoluzione in NaOH e KOH 8 M;
- 60 mg/l in $K_2O \cdot 2SiO_2 R_m=23$.

La minore quantità di ammoniaca prodotta utilizzando la soluzione di silicato di potassio è dovuta alla minore alcalinità rispetto alle soluzioni di NaOH e KOH 8 M.

4.1.2 Caratterizzazione microstrutturale della lana

Le caratteristiche morfologiche e microstrutturali delle lane sono state esaminate tramite SEM.

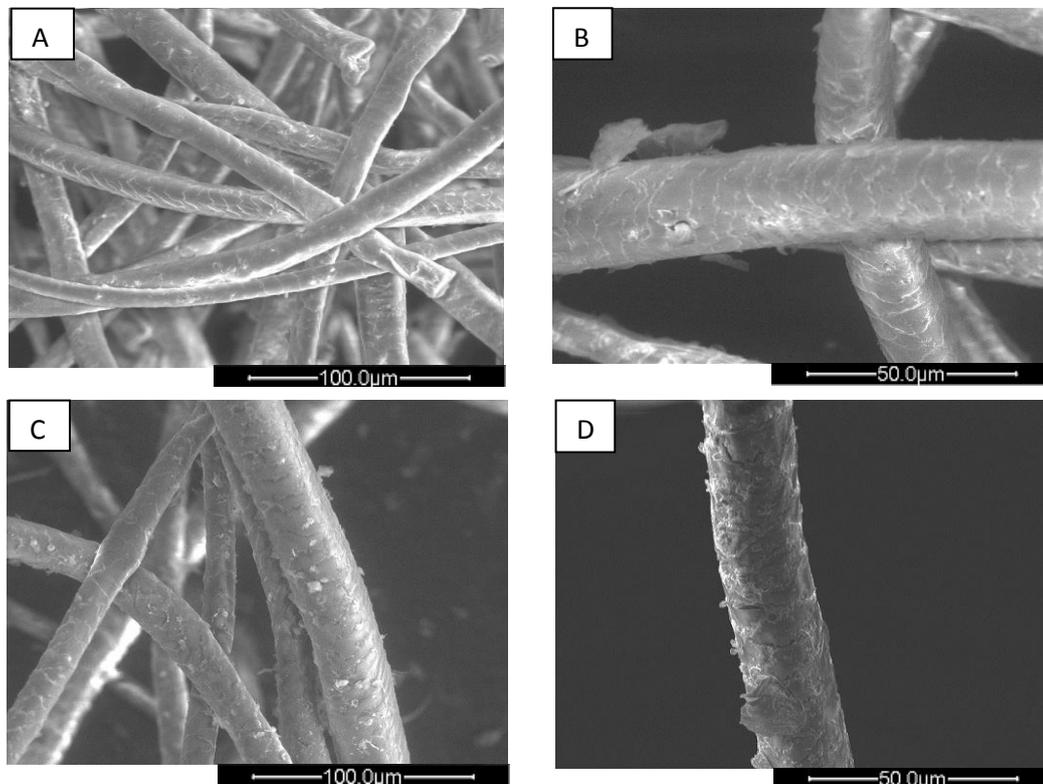


Fig. 4.1: micrografie SEM della lana A-B) WP, C-D) WF

Dalle immagini al SEM si osserva che la struttura della lana tal quale (non trattata, fig. 4.1 A, B, C e D) non presenta differenze. La fibra di lana, che è costituita dalla cheratina, presenta una sezione circolare ed è rivestita esternamente da scaglie.

A differenza della struttura microscopica, la struttura macroscopica delle due tipologie di lana presenta differenze significative: la WP a causa dei processi di lavorazioni subiti è formata da tanti agglomerati ed è facilmente divisibile, al contrario la WF presenta fibre lunghe e resistenti difficili da separare.

Le immagini al SEM della lana dopo attacco alcalino mettono in rilievo diverse differenze tra le due tipologie. Nei trattamenti a 24 ore con NaOH e KOH 0,2 M la WP ha subito parziali degradazioni e la sua struttura ha assunto un aspetto più amorfo e meno ordinato come conseguenza della lisciviazione delle scaglie e della solubilizzazione parziale della cuticola e della parte corticale (fig.4.2 A-B).

Nel trattamento con $K_2O \cdot 2SiO_2$ (fig.4.2 C), invece, non si hanno variazioni strutturali in quanto la forza alcalina della soluzione è inferiore richiedendo, dunque, un tempo maggiore per avere lo stesso livello di degradazione osservato nei due casi precedenti.

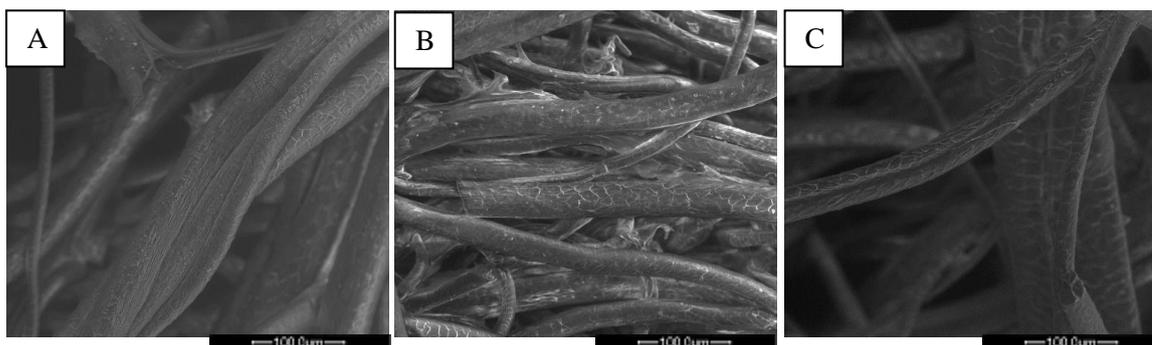


Fig. 4.2: micrografie SEM dei campioni WP dopo 24h dall'attacco alcalino con
A) NaOH 0,2 M B) KOH 0,2 M C) $K_2O \cdot 2SiO_2$ 23

La lana WF, dopo 24 ore in ambiente alcalino, nel caso delle soluzioni di NaOH e KOH 0,2 M e $K_2O \cdot 2SiO_2$, non sembra aver subito alcun danneggiamento come mostrano le micrografie (fig.4.3 A-B-E). Al contrario, dopo il trattamento con NaOH e KOH 0,5 M, la struttura delle fibre non è più riconoscibile e si ha la formazione di un ammasso gelatinoso omogeneo come risultato della dissoluzione della maggior parte delle fibre (fig.4.3 C-D).

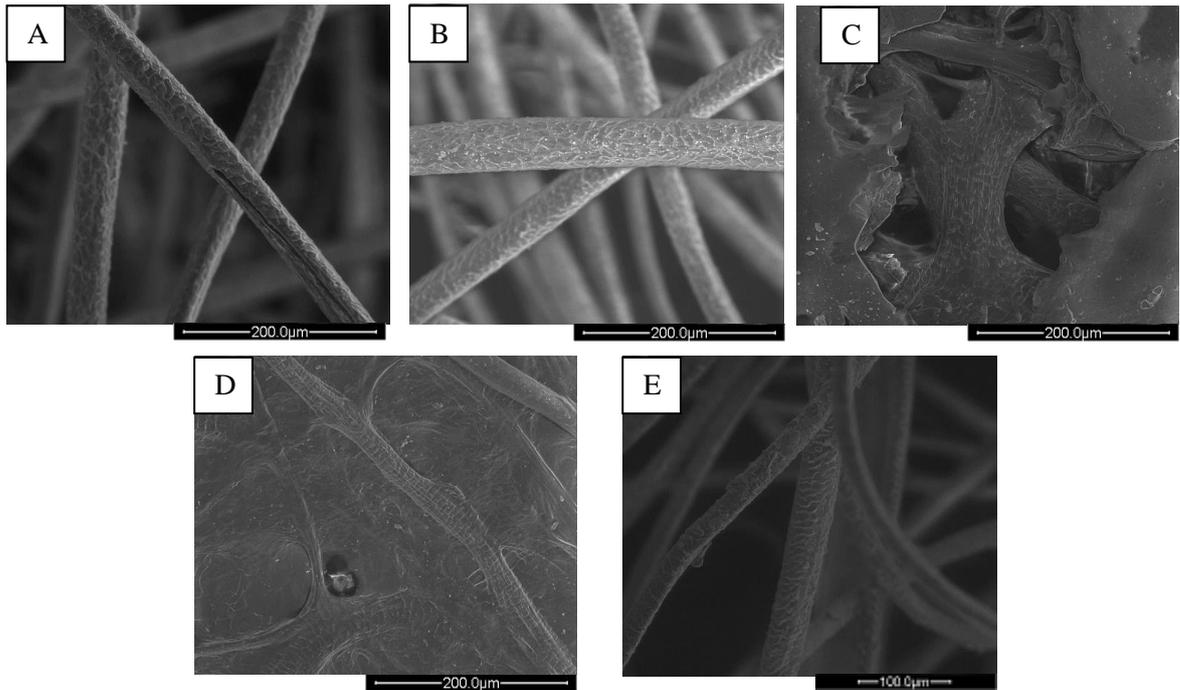


Fig. 4.3: micrografie SEM dei campioni WF dopo 24h dall'attacco alcalino con
 A) NaOH 0,2M B) KOH 0,2M C) NaOH 0,5M D) KOH 0,5M E) $K_2O \cdot 2SiO_2$ 23

La lana WP, dopo 4 giorni in ambiente alcalino, ha perso quasi completamente la sua struttura di partenza (fig.4.4 A) portando alla formazione di un ammasso gelatinoso come nel caso precedente della lana in fiocco. Nel caso della lana WF trattata con le stesse soluzioni e per lo stesso tempo, al contrario, la struttura delle fibre è rimasta quasi inalterata e si osservano solo parziali degradazioni superficiali (fig.4.5 A-B). In entrambe le fibre, dopo trattamento con il disilicato di potassio, la struttura è ancora chiaramente visibile ma si inizia a notare un parziale attacco superficiale (fig. 4.4 C e fig.4.5 C).

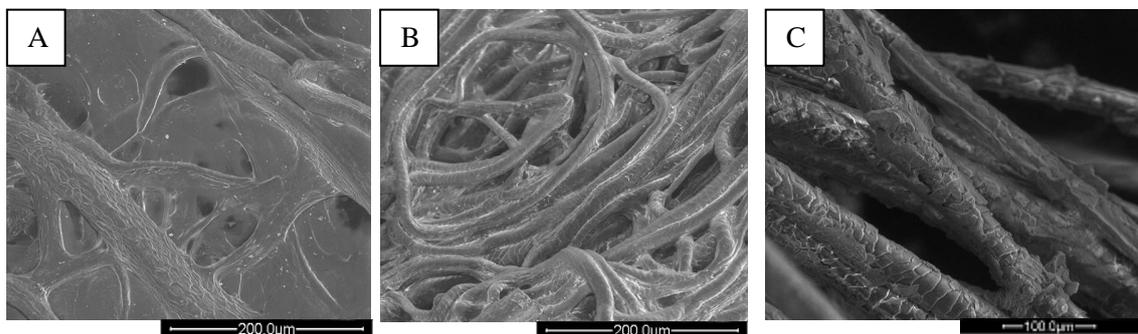


Fig. 4.4: micrografie SEM dei campioni WP dopo 4 giorni dall'attacco alcalino con
 A) NaOH 0,2 M B) KOH 0,2 M C) $K_2O \cdot 2SiO_2$ 23

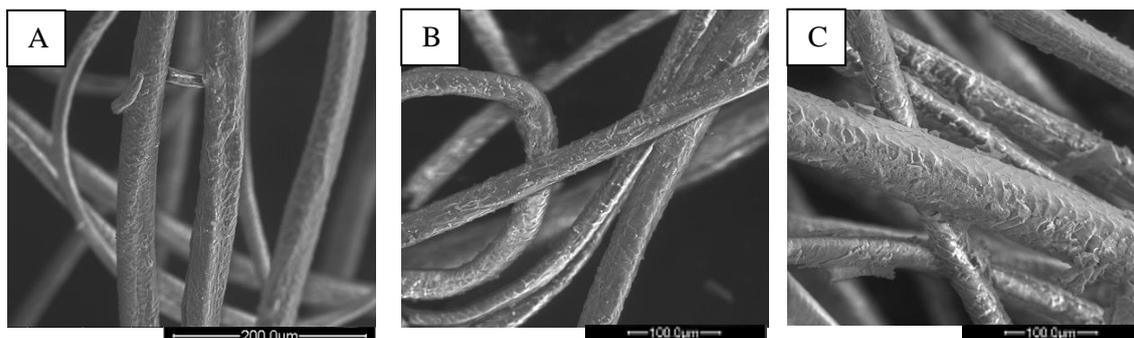


Fig. 4.5: micrografie SEM dei campioni WF dopo 4 giorni dall'attacco alcalino con
 A) NaOH 0,2 M B) KOH 0,2 M C) $K_2O \cdot 2SiO_2$ 23

Dopo 8 giorni nell'ambiente alcalino si osserva, nei campioni di lana in polvere, la perdita completa della struttura di partenza come si può vedere in figura 4.6 A. È ancora possibile distinguere qualche fibra nel caso del trattamento con KOH 0,2 M, probabilmente a causa di una dissoluzione non omogenea (fig. 4.6 B). Lo stesso tipo di attacco lo si può notare anche nella lana in fiocco trattata con le stesse soluzioni (4.7 A e B). Dopo 8 giorni le lane trattate con il disilicato di potassio conservano ancora la loro struttura anche se la sezione di alcune fibre si è assottigliata notevolmente (fig. 4.6 C e fig.4.7 C).

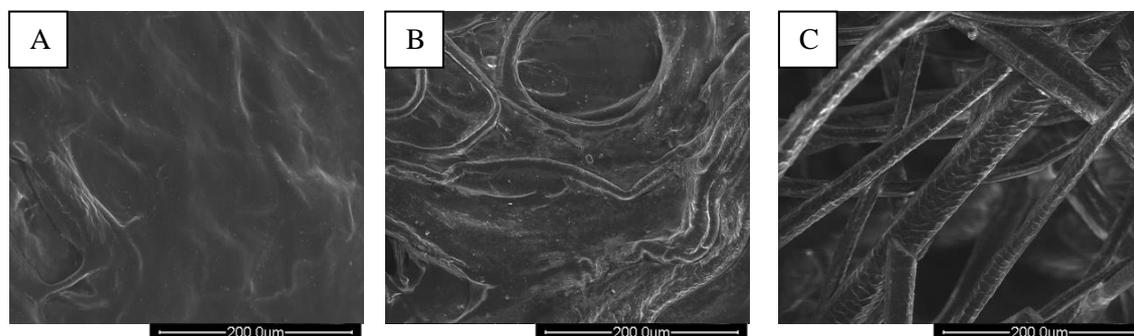


Fig. 4.6: micrografie SEM dei campioni WP dopo 8 giorni dall'attacco alcalino con
 A) NaOH 0,2 M B) KOH 0,2 M C) $K_2O \cdot 2SiO_2$ 23

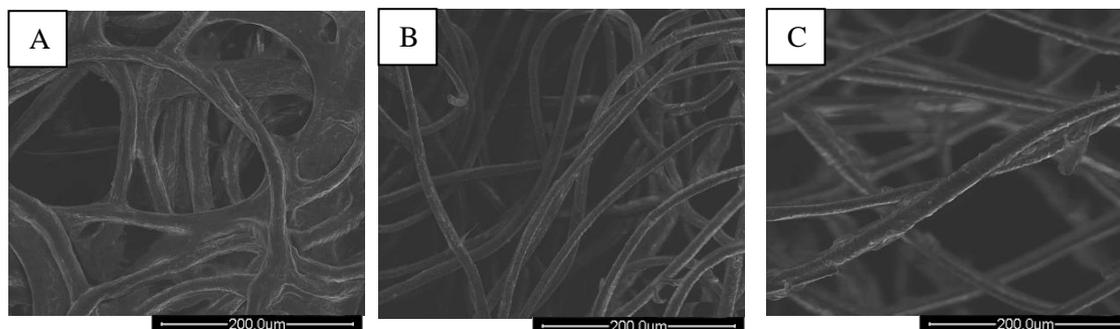


Fig. 4.7: micrografie SEM dei campioni WF dopo 8 giorni dall'attacco alcalino con
 A) NaOH 0,2 M B) KOH 0,2 M C) $K_2O \cdot 2SiO_2$ 23

I risultati delle osservazioni al microscopio elettronico a scansione sono riassunte in tabella 4.1:

Tipo di lana	Tempo	NaOH		KOH		K ₂ O·2SiO ₂ 23
		0,2M	0,5M	0,2M	0,5M	
WP	24 ore	••	•••••	••	•••••	•
	4 giorni	•••	•••••	•••	•••••	••
	8 giorni	••••	•••••	••••	•••••	••
WF	24 ore	•	•••	•	•••	•
	4 giorni	••	•••••	••	•••••	••
	8 giorni	•••	•••••	•••	•••••	••

Tab. 4.1: Risultati delle prove di dissoluzione dopo 24 ore, 4 e 8 giorni

• Degradazione nulla, •• degradazione parziale, ••• degradazione elevata, •••• idrolisi quasi completa, ••••• completa dissoluzione

I risultati ottenuti hanno dimostrato che le fibre di lana non vengono attaccate eccessivamente dal disilicato di potassio, che è stato selezionato come soluzione attivatrice per la produzione dei composti geopolimerici. Il disilicato ha un effetto molto più blando rispetto alle soluzioni di KOH e NaOH utilizzate negli stessi tempi di attacco.

La lana in fiocco ha una reattività alcalina inferiore rispetto alla lana in polvere a causa della minore superficie di fibra esposta all'attacco. Inoltre si può pensare che le catene polipetidiche più lunghe della lana in fiocco richiedono tempi maggiori per essere idrolizzate rispetto a quelle della lana in polvere.

4.1.3 Caratterizzazione termica della lana

Il comportamento termico dei campioni di lana è stato seguito tramite analisi termiche in aria statica a 800°C. La cheratina è una proteina strutturale estremamente resistente, con un'elevata stabilità e una bassa solubilità. Le sue proprietà derivano principalmente dalle reticolazioni dei ponti disolfuro termicamente stabili dei residui dell'aminoacido

cisteina [1]. Come riportato in letteratura [2-3], le fibre di lana non trattate mostrano tre eventi endotermici nell'intervallo tra i 70°C e i 350°C, tutti legati alla struttura della cheratina nella lana (temperatura di transizione vetrosa, cambiamenti nella struttura cristallina e rottura dei ponti disolfuro e dei legami peptidici). In figura 4.8, il primo evento viene identificato a 80°C, ed è relativo alla transizione vetrosa e alla perdita di acqua adsorbita; il secondo a 245°C e corrisponde al processo di denaturazione della cheratina nella lana attraverso la perdita della parte cristallina e allo svolgimento delle α -eliche che passano alla conformazione β -foglietto. L'area sottesa da questo picco è comunemente attribuita alla misura del materiale sotto forma di α -elica ed è indicativo delle modificazioni strutturali causate da qualsiasi trattamento chimico o termico svolto sulle fibre. Il terzo picco presente a 330 °C è infine dovuto alla rottura dei legami polipeptidici che portano alla liquefazione e alla degradazione di altri elementi istologici. Tra i 220 °C e i 330 °C le perdite in massa sono dovute principalmente al rilascio di gas come NH₃ e CO₂. La completa decomposizione si raggiunge a temperature maggiori, come evidenziato dai due picchi esotermici a 530 °C e 610 °C accompagnati da una significativa perdita in massa nello stesso intervallo di temperatura.

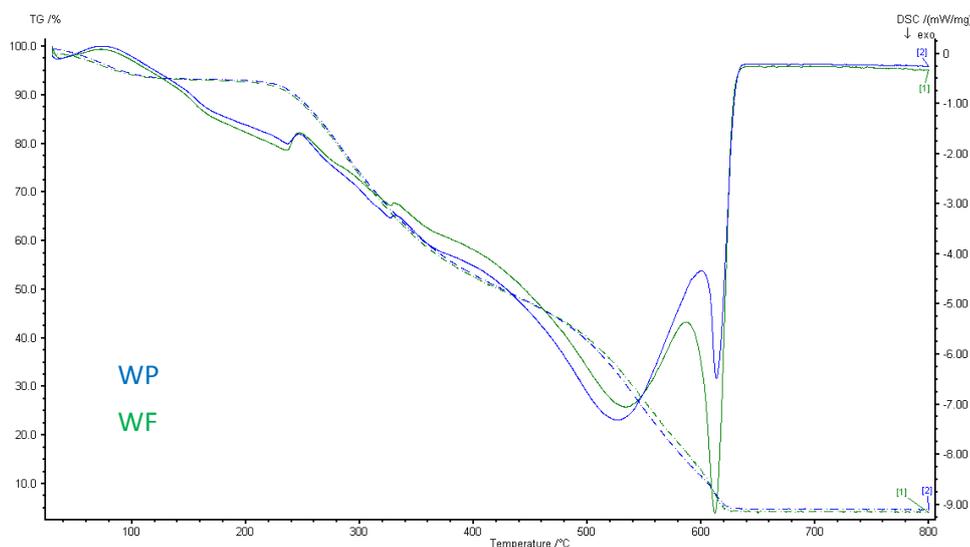


Fig. 4.8: analisi TGA e DSC delle tipologie di lana WP e WF

La stabilità termica della lana è stata studiata anche dopo attacco alcalino. Come riportato in letteratura [4], il pH ha una notevole influenza sulla denaturazione delle proteine solubili. Il pH alcalino favorisce la rottura della cistina e l'idrolisi dei legami ammidici portando alla formazione di lantionina e lisinoalanina. Questo può spiegare la

variazione di temperatura e di entalpia dei picchi. La rottura del ponte disolfuro della cistina, localizzata principalmente nella cuticola, porta a una diminuzione delle reticolazioni nella struttura diminuendo di conseguenza la temperatura del picco a 610 °C (fig.4.8): la diminuzione di entalpia indica che parte delle α -eliche sono state danneggiate come risultato dell'elevato valore di pH e quindi è presente una minore quantità di materiale cristallino da denaturare termicamente. La cuticola è strutturalmente composta di proteine globulari con un'alta densità di reticolazioni (ponti disolfuro): ha un ruolo protettivo e ha la capacità di partecipare alla formazione di una forte interfaccia proteggendo le α -eliche. Il meccanismo di denaturazione termica della cheratina si suddivide in vari passaggi. Sotto un certo valore, l'aumento di temperatura porta alla rottura dei legami disolfuro che mantengono la cuticola legata ai filamenti composti da α -eliche. Una volta rotto questo legame, i filamenti decompongono. Questo porta inevitabilmente a una transizione da una struttura ordinata relativamente compatta ad una catena polipeptidica più flessibile, disorganizzata e aperta. Con l'avanzamento della denaturazione le molecole di proteine si rompono e la parte interna idrofobica viene esposta all'esterno delle molecole. Questo è possibile solamente quando le catene polipeptidiche sono libere dal contenimento della cuticola. Siccome i legami covalenti S-S possiedono l'energia maggiore tra i legami che controllano l'interfaccia, la loro velocità di rottura è il passaggio determinante della denaturazione [4].

In figura 4.9 possiamo osservare che il picco esotermico di liquefazione della lana WP trattata con NaOH 0,2 M a 24 ore (curva blu) subisce uno spostamento a temperature minori (dai 510 °C ai 480 °C) per via del maggior grado di degradazione raggiunto (curva rosa a 4 giorni e curva verde a 8 giorni). I due picchi registrati a circa 670°C e 690°C, nelle curve DSC della lana in polvere a 4 e 8 giorni (curve rosa e verde) sono presumibilmente da attribuire alla presenza di residui di silicato nel crogiolo. Il picco esotermico della lana dopo otto giorni (fig. 4.9 curva verde) è appena accennato a 480 °C a causa della totale perdita di struttura, come evidenziato dalle analisi SEM.

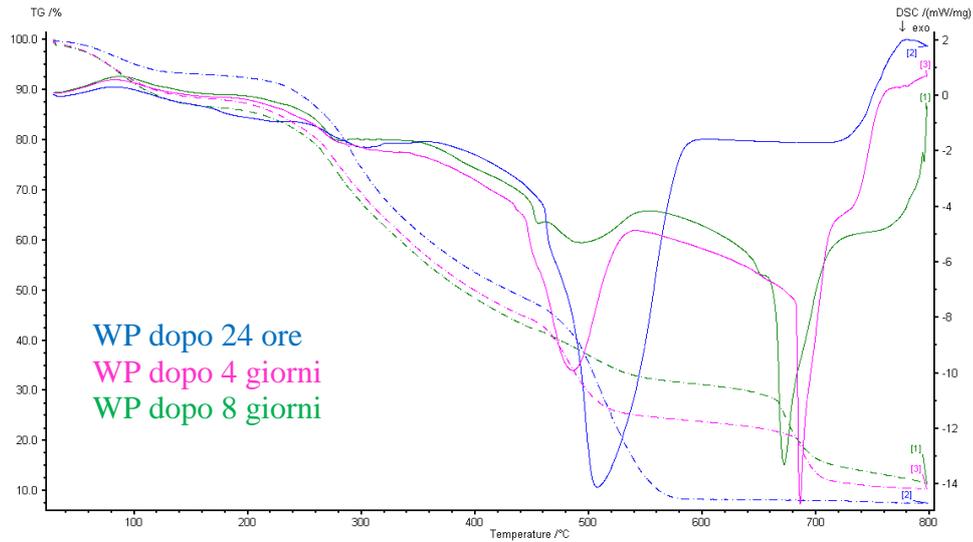


Fig. 4.9: analisi TGA e DSC della lana WP immersa in NaOH 0,2 M dopo 24 ore, 4 e 8 giorni

Nel caso della lana in fiocco trattata con NaOH 0,2 M (fig. 4.10) si osserva ancora lo spostamento del picco verso sinistra (560 °C dopo 24 ore, curva rosa) rispetto a quello ottenuto a 610 °C per la lana tale e quale in figura 4.8. I picchi esotermici, in questo caso, cadono a temperature maggiori, circa dai 560 °C ai 500 °C, rispetto alla lana in polvere trattata con la stessa soluzione, indice di un attacco alcalino meno severo. Questo è dovuto alla maggiore area superficiale della lana in polvere, che può essere attaccata più facilmente avendo catene proteiche notevolmente più corte.

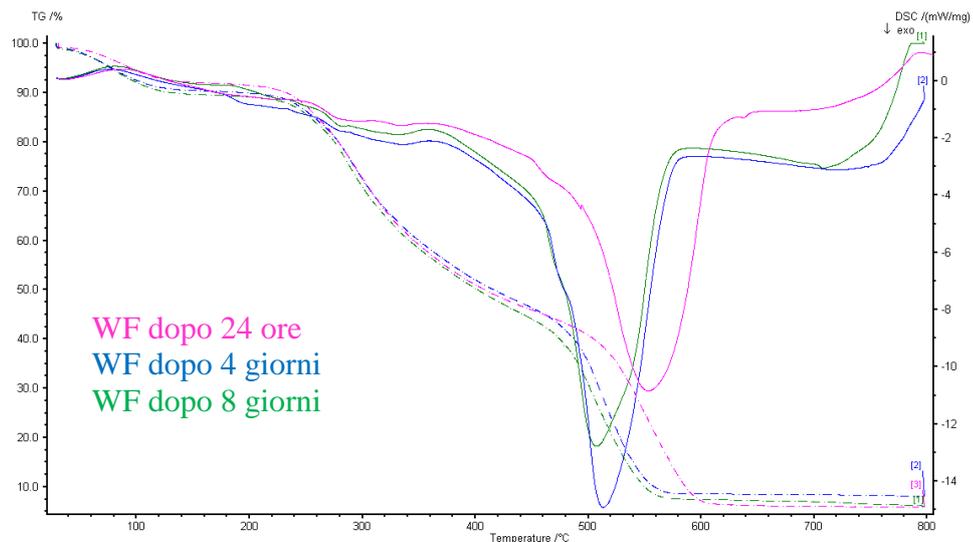


Fig. 4.10: analisi TGA e DSC della lana WF immersa in NaOH 0,2 M dopo 24 ore, 4 e 8 giorni

In figura 4.11, possiamo osservare un andamento analogo per la lana in fiocco trattata con NaOH 0,5 M per 24 ore e NaOH 0,2 M per 4 giorni. La WF presenta quasi sovrapposti i picchi esotermici, 520 °C dopo trattamento con la soluzione a maggiore concentrazione e tempi minori (curva blu) e 510 °C per quella trattata con la soluzione a concentrazione inferiore e tempi più lunghi (curva verde). Le micrografie SEM, infatti, hanno mostrato un grado di dissoluzione molto simile ad intervalli diversi di tempo.

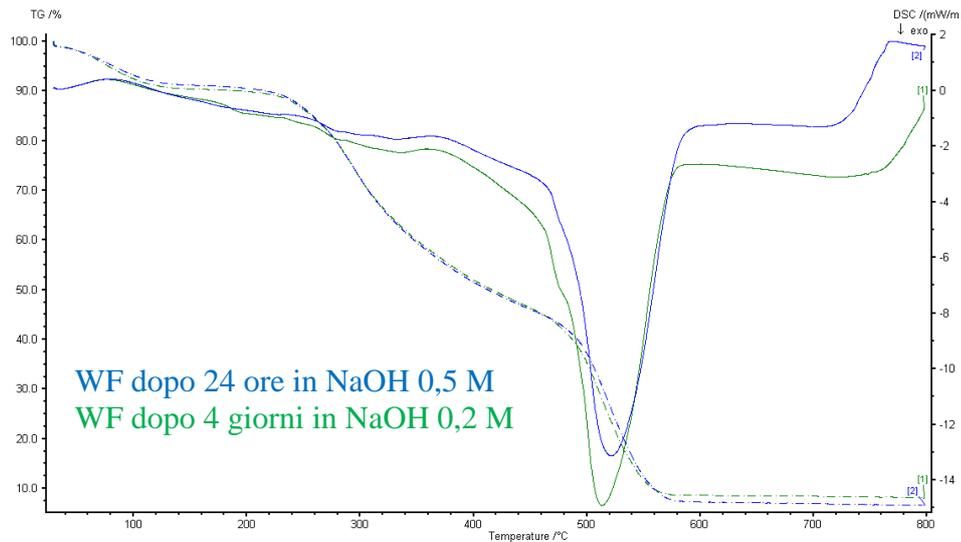


Fig. 4.11: analisi TGA e DSC della lana WF immersa in NaOH 0,5 M dopo 24 ore e in NaOH 0,2 M dopo 4 giorni

In figura 4.12 (lana in polvere trattata con disilicato di potassio) si osserva lo spostamento del picco da 580 °C dopo 24 ore (curva rosa) ai 460 °C dopo 8 giorni (curva verde). La temperatura alla quale viene registrato il picco dopo 24 ore (580 °C, curva rosa) è maggiore rispetto a quella ottenuta in figura 4.9 allo stesso tempo di attacco (510 °C), suggerendo una degradazione meno accentuata rispetto alla lana trattata con idrossido di sodio.

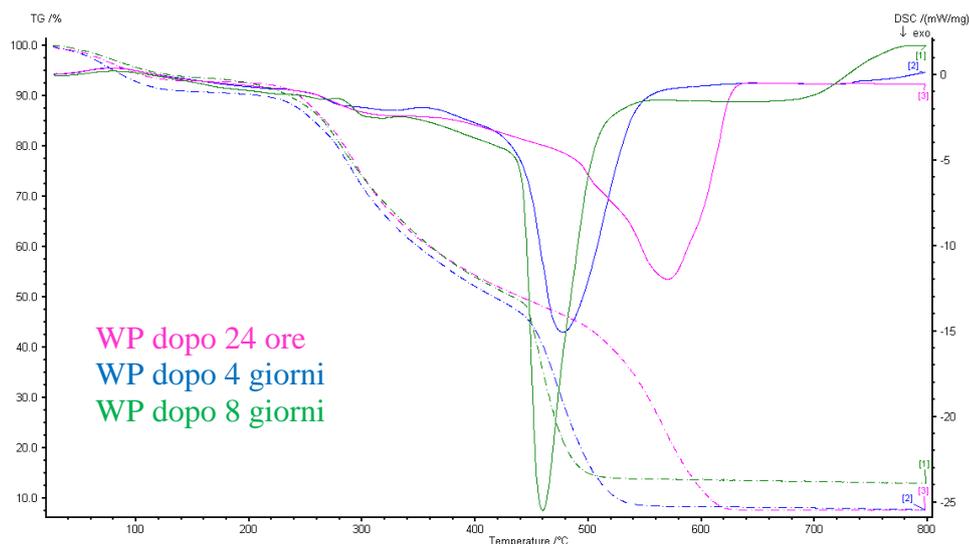


Fig. 4.12: analisi TGA e DSC della lana WP immersa in $K_2O \cdot 2SiO_2$ 23 dopo 24 ore, 4 e 8 giorni

Analogo comportamento si osserva per la WF trattata con la soluzione di disilicato di potassio dopo 24 ore (figura 4.13 curva verde). Il picco cade a 600 °C, circa alla stessa temperatura della lana tale e quale (figura 4.8), confermando una parziale degradazione, seppur minima. Dopo quattro e otto giorni possiamo vedere come i due picchi restino alla stessa temperatura di 480°C, segno di una degradazione accentuata ma stabile dopo quattro giorni.

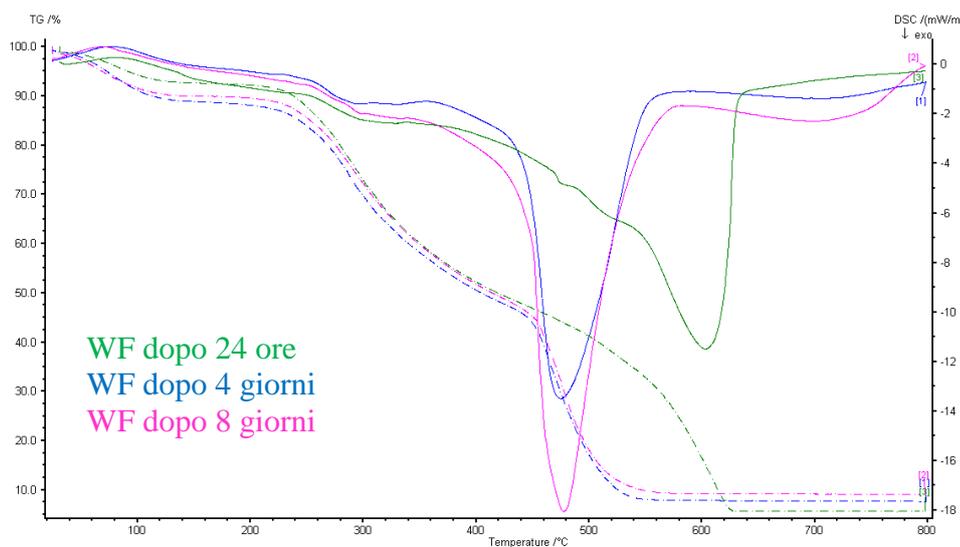


Fig. 4.13: analisi TGA e DSC della lana WF immersa in $K_2O \cdot 2SiO_2$ 23 dopo 24 ore, 4 e 8 giorni

In tutti i grafici analizzati non sono più presenti i picchi registrati nella lana tal quale, in figura 4.8 (a 245°C e 330°C) che erano legati alla struttura della cheratina nella lana. L'assenza di questi picchi conferma che la concentrazione dell'ambiente alcalino è sufficiente a modificare fortemente la struttura chimica della lana.

Per tutte e due le tipologie di lana utilizzate i picchi registrati a quattro e otto giorni dopo attacco con le soluzioni alcaline non si discostano molto l'uno dall'altro, risultando quasi sovrapposti in alcuni casi (figure 4.12 e 4.13), suggerendo che la degradazione sia completa dopo solo quattro giorni. Si può pensare che inizialmente la lana venga attaccata nelle sue componenti meno resistenti, quelle a basso contenuto di zolfo, portando ad una rapida degradazione del materiale. Dopo la dissoluzione di queste, le parti ad alto contenuto di zolfo, invece, richiedono più tempo per essere degradate, portando ad una lenta degradazione nel tempo.

4.2 Produzione e caratterizzazione dei compositi

I campioni sono stati denominati con la sigla G23 (geopolimero prodotto con disilicato di potassio con $R_m = 23$) seguita da WP (per la lana in polvere) o WF (per la lana in fiocco) e da 10 o 15 (ovvero la percentuale in peso di lana utilizzata per la produzione del composito).

Il processo di consolidamento è stato ottimizzato affinché si abbia una perdita graduale e controllata di umidità, evitando dunque un rapido restringimento della lana che può causare la formazione di microfessure nel pezzo prodotto. Sono stati prodotti vari campioni di diversa geometria e sono state fatte alcune prove di scala, come riportato in figura 4.14.

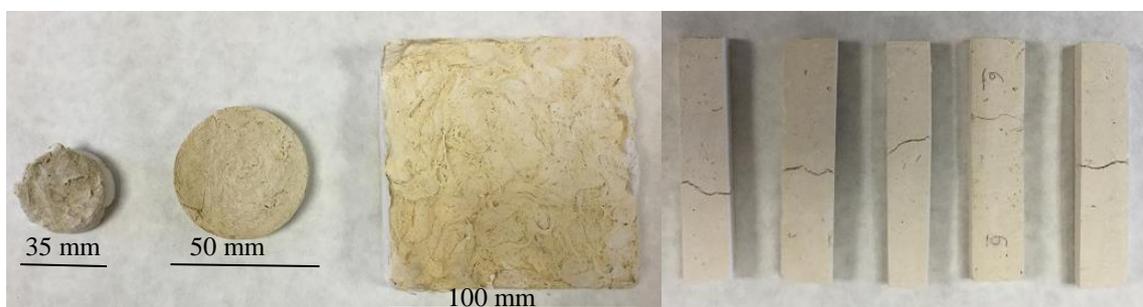


Fig. 4.14: tipologia dei compositi prodotti

Per la produzione della mattonella, in figura 4.14, si sono utilizzate le quantità indicate in tabella 4.2, mentre per campioni di dimensioni minori si sono mantenute costanti le proporzioni tra i reagenti:

Campione	Metacaolino (g)	Lana (g)	Soluzione alcalina (g)
G23WP10	70	21	141
G23WP15	70	32	141
G23WF10	70	21	141
G23WF15	70	32	141

Tab. 4.2: composizione in g dei compositi prodotti

Come riportato in tabella 4.3, la densità teorica dei compositi diminuisce con l'aumento di quantità di fibre nella matrice, al contrario di quello che viene misurato sperimentalmente. La minore densità delle fibre ($1,30 \text{ g/cm}^3$) rispetto a quella della matrice geopolimerica ($2,25 \text{ g/cm}^3$) avrebbe dovuto portare ad una diminuzione della densità nei compositi caricati al 15 % ma così non avviene: in entrambi i compositi le fibre di lana sembrano non occupare il loro volume minimo. Aumentando il contenuto di lana al 15 % il volume di vuoto si riduce leggermente, risultando così in un materiale più denso.

Campione	$\rho_t \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$\rho_m \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$V_p \%$
G23WP10	2,16	$1,06 \pm 0,02$	51
G23WP15	2,11	$1,08 \pm 0,02$	49
G23WF10	2,16	$1,12 \pm 0,03$	48
G23WF15	2,11	$1,14 \pm 0,01$	46

Tab. 4.3: densità teorica (ρ_t), densità misurata (ρ_m) e porosità percentuale (V_p)

Dopo consolidamento, è stato osservato che alcuni dei campioni di dimensioni maggiori, cioè le mattonelle, emanavano l'odore caratteristico dell'ammoniaca come risultato della degradazione della lana durante la reazione di geopolimerizzazione, come accertato dalle prove preliminari effettuate sulla lana tal quale. L'ammoniaca rilasciata viene quindi assorbita dalla matrice geopolimerica grazie all'elevata porosità del composito e all'igroscopicità delle fibre di lana. La permanenza delle fibre nell'ambiente alcalino può portare a una continua degradazione delle stesse nel tempo. La diversità dei campioni prodotti può essere spiegata per la variabilità del materiale di partenza, in

quanto proviene da una fonte naturale, ma soprattutto in base al fattore di scala: aumentando la quantità di materie prime si ha conseguentemente un maggiore contenuto d'acqua da dover evaporare. A causa dell'elevato grado di assorbimento della matrice e delle fibre, il tempo necessario alla perdita di acqua aumenta notevolmente: questo fa sì che la lana rimanga nell'ambiente acquoso alcalino per un tempo prolungato, portando ad una degradazione maggiore. Il fattore di scala risulta essere la causa dell'instabilità chimica dei compositi. La caratterizzazione termica e meccanica è stata effettuata su compositi stabili mentre la caratterizzazione microstrutturale su tutti i campioni prodotti.

4.2.1 Prove di stabilità del composito in acqua

In tabella 4.4 sono riportate le percentuali di acqua adsorbita, di perdita in peso e la variazione volumetrica dopo assorbimento.

Campione	% H ₂ O assorbita	% perdita in peso	% variazione volumetrica
G23WP10	91	9	+ 86
G23WP15	91	3	+ 91
G23WF10	39	3	+ 41
G23WF15	58	3	+ 49

Tab. 4.4: risultati della prova di variazione ponderale e dimensionale

Dai dati riportati risulta che i campioni che hanno mostrato il maggior assorbimento percentuale di acqua siano quelli a base di lana in polvere. Questo comportamento è legato alla maggiore area specifica propria della lana usata per produrre questi campioni. Il campione G23WF15 ha mostrato un maggior assorbimento di acqua percentuale rispetto al G23WF10, dovuto al maggior contenuto di fibre nella matrice geopolimerica. Le perdite in peso sono minime, dovute soprattutto all'elevato rigonfiamento in acqua del materiale e alle relative microfessurazioni della matrice. Nel G23WP10 si è verificata la maggiore perdita in peso a causa della parziale disgregazione della matrice geopolimerica.

4.2.2 Caratterizzazione microstrutturale dei compositi

Le caratteristiche morfologiche e microstrutturali dei compositi sono effettuate tramite analisi SEM. Dalle analisi, tutti i campioni prodotti mostrano la presenza di nanoprecipitati, tipici della microstruttura di un geopolimero completamente reagito [5]. In

figura 4.15 sono riportate le micrografie relative ai campioni di lana in polvere: in entrambi le fibre sono ben incorporate alla matrice.

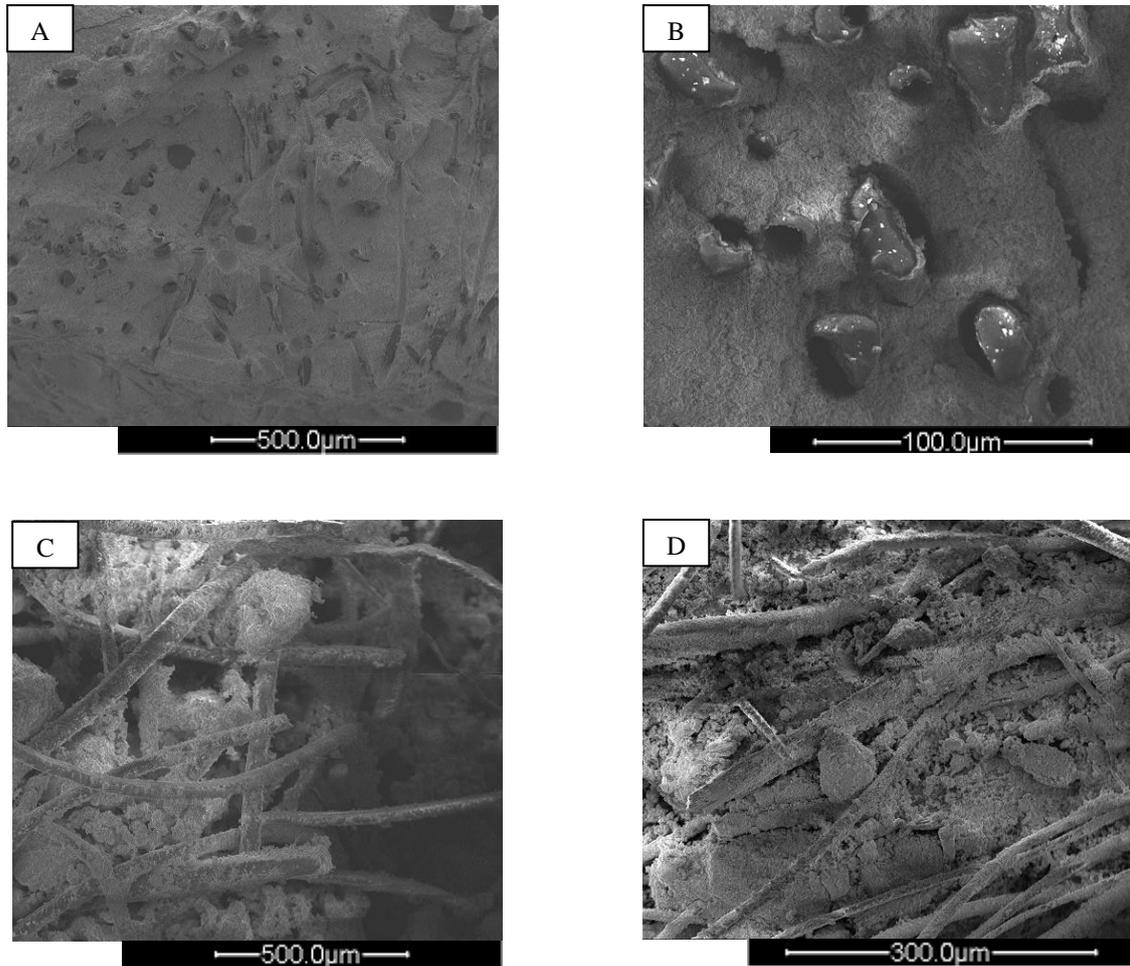


Fig. 4.15: micrografie SEM dei compositi G23WP10 (A, B) e G23WP15 (C,D)

Nel campione G23WP15 la degradazione della lana è elevata (fig.4.15 C, D), fino ad arrivare alla quasi scomparsa delle fibre nel campione G23WP10 (fig.4.15 A, B). Questo è dovuto al minor rapporto fibra/matrice: la lana nel G23WP10 ha subito un attacco più spinto da parte dell'ambiente alcalino del geopolimero, in quanto l'area superficiale libera della fibra è maggiore ed è circondata da più matrice. Il meccanismo di degradazione nel G23WP10 coinvolge sia la cuticola della fibra sia la parte corticale (fig.4.16 A, B). Nel G23WP15 l'effetto dell'ambiente alcalino è invece solamente visibile nello strato esterno della cuticola (fig.4.16 C), essendo principalmente legato ad un effetto lisciviante sulle scaglie. La matrice geopolimerica in questo caso ha l'effetto di erodere anche la parte corticale della fibra nel G23WP15 (fig. 4.16 D).

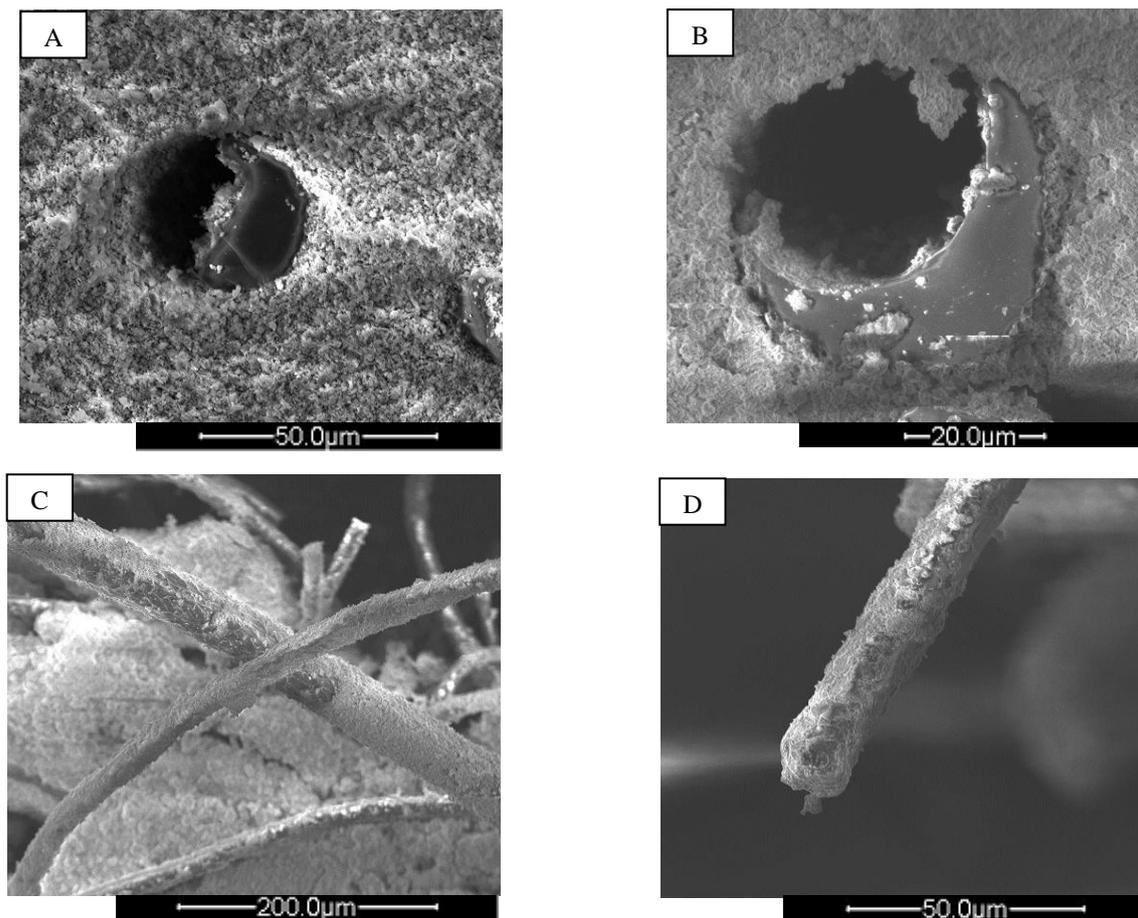
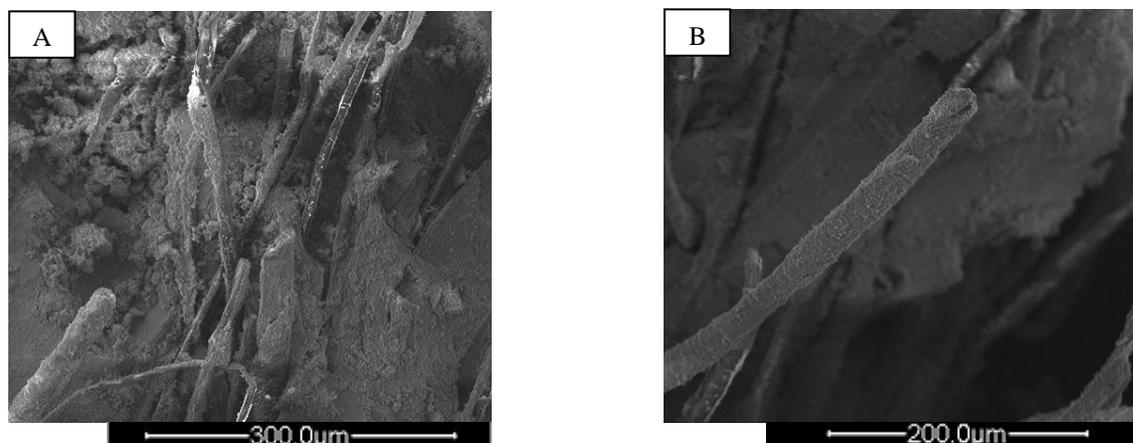


Fig. 4.16: micrografie SEM dei compositi G23WP10(A, B) e G23WP15 (C,D)

Nei campioni a base di lana in fiocco si può vedere ugualmente un buon grado di adesione tra le fibre e la matrice. Il campione G23WF10 mostra una microstruttura più solida e coesa (fig. 4.17 A) per il minor volume di fibre presenti rispetto al G23WF15, il quale presenta pezzetti di materiale geopolimerico unito da fasci di lana (fig. 4.17 C-D).



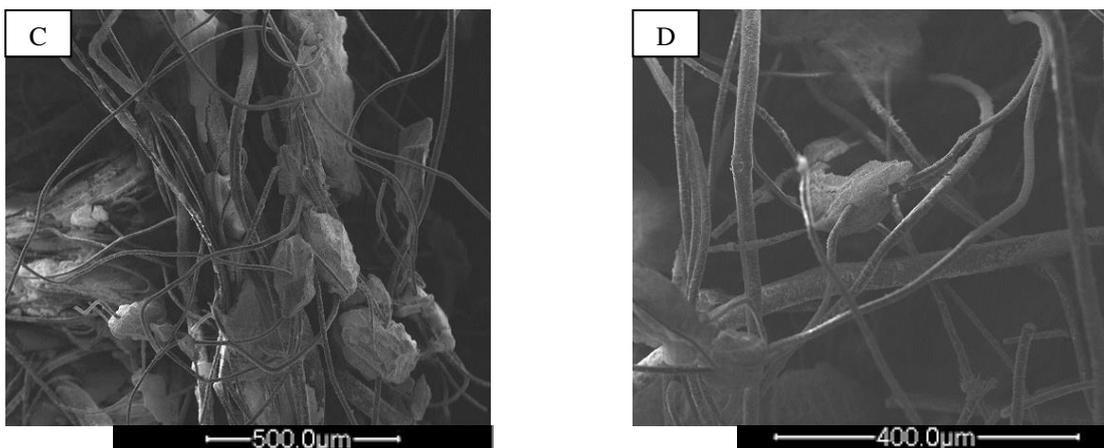
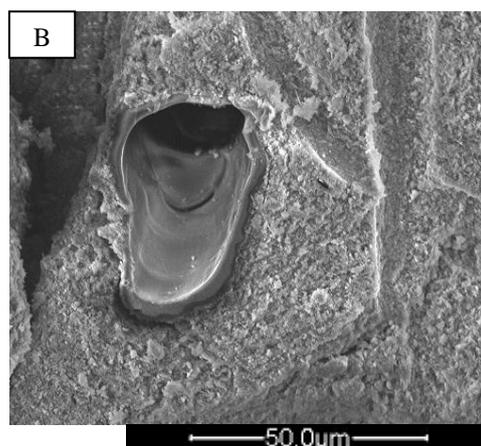
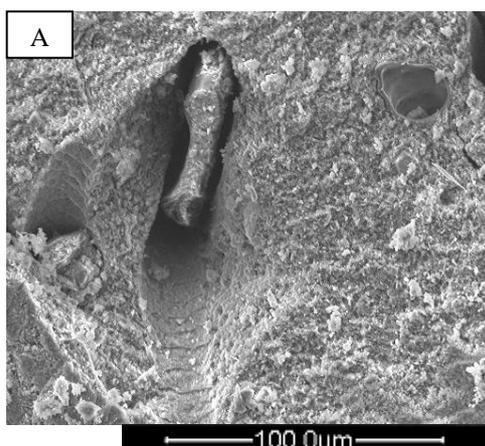


Fig. 4.17: micrografie SEM dei compositi G23WF10(A, B) e G23WF15 (C,D)

Confrontando le micrografie dei campioni a base di lana in fiocco in figura 4.18 A, B, C e D, possiamo notare come le fibre di lana nel campione G23WF10 abbiano subito una degradazione più accentuata da parte dell'ambiente alcalino (fig. 4.18 A-B). Questo, come nel caso precedente, è dovuto all'area superficiale libera della fibra che nella formulazione al 10 %, è circondata da più matrice, favorendone l'attacco alcalino.

La degradazione è analoga per i campioni con la percentuale di lana uguale: nei campioni con formulazione al 10 % in peso di lana, l'attacco alcalino è localizzato sia sullo strato più esterno della cuticola sia nella parte corticale interna, mentre in quelli prodotti con la formulazione al 15 % l'attacco è localizzato sulla parte esterna.



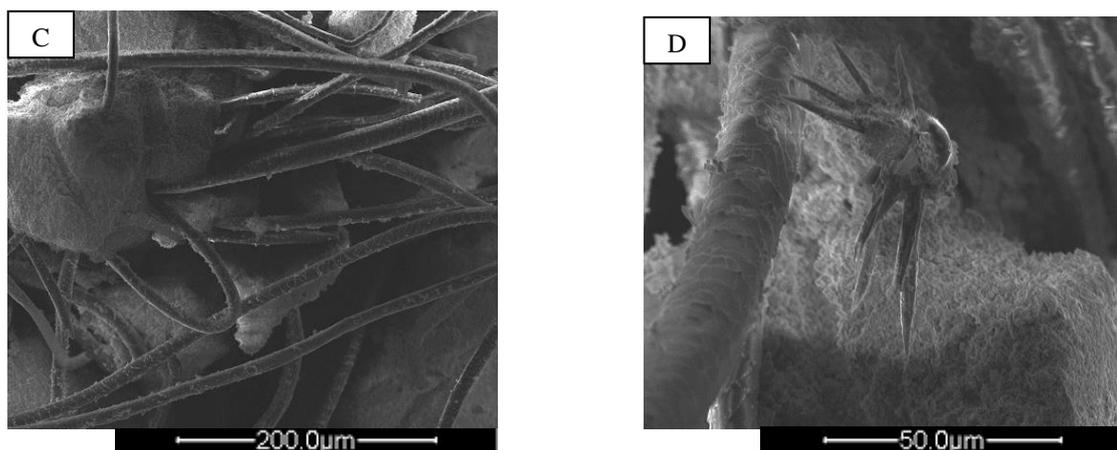


Fig. 4.18: micrografie SEM dei compositi G23WF10(A, B) e G23WF15 (C,D)

La degradazione delle fibre di lana segue differenti percorsi, per cui non tutte le fibre sono consumate nella stessa misura. Le fibre vanno incontro a un diverso processo di dissoluzione che attacca preferibilmente i diversi costituenti della lana in un tempo e in modi diversi [6]. L'ambiente alcalino attacca soprattutto l'endocuticola, che è l'elemento più debole delle fibre e ha la funzione di separare i componenti corticali dalla cuticola esterna [7], e lungo di essa avvengono spesso le fratture. Questo componente a basso contenuto di zolfo è il più suscettibile all'attacco chimico e un primo rigonfiamento della cuticola può aver accelerato una sorta di primo distacco tra questo strato e il cortex più interno. Quindi, in alcuni casi, la dissoluzione è avvenuta nel cortex, soprattutto nella regione orto corticale, lasciando intatta la cuticola. In quanto la regione orto corticale presenta più del doppio del contenuto di α -cheratina rispetto al il paracortex [8] , la dissoluzione preferenziale di questo componente nell'ambiente di geopolimerizzazione è in accordo con i risultati ottenuti dalla DSC, dove il composito geopolimerico non mostra segnale della denaturazione dell' α -cheratina (fig. 4.20). Il tempo che necessita la dissoluzione della cuticola rimanente è significativamente più lungo [6] e dipende dalle specifiche condizioni dell'ambiente alcalino, avendo un maggior contenuto di legami disolfuro: questo può spiegare la presenza di fibre cave immerse nella matrice. Questo processo di dissoluzione si applica anche alle cellule midollate trovate in maniera casuale nel campione (fig. 4.19).

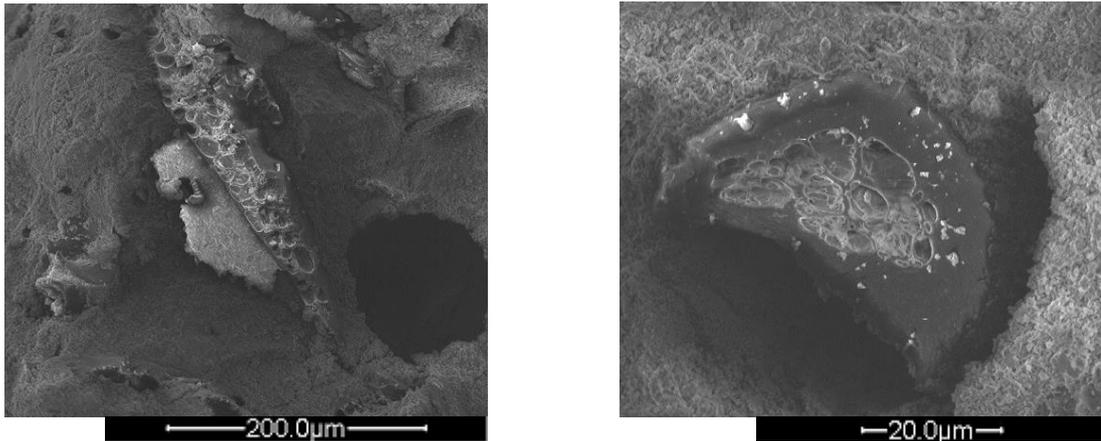


Fig. 4.19: micrografie SEM dei compositi G23WP10: cellule midollate

La presenza di queste fibre cave, probabilmente, non pregiudica le proprietà meccaniche del materiale ma eventualmente ne incrementa le proprietà isolanti.

4.2.3 Caratterizzazione termica dei compositi

Il comportamento termico dei campioni geopolimerici (a 30 giorni dopo la fine del processo di consolidamento) è stato valutato con analisi termogravimetriche in aria statica a 1200 °C (fig. 4.20). Da un punto di vista generale, sia le fibre di lana sia i compositi lana-geopolimero esibiscono andamenti simili, in quanto subiscono tre principali eventi di perdita di peso. Il primo, fino ai 150 °C, è relativo all'evaporazione dell'umidità assorbita dalla lana e dalla matrice geopolimerica. Il secondo e il terzo sono invece legati alla denaturazione e degradazione della frazione di fibre di lana e nei compositi lana-geopolimero avvengono in differenti intervalli di temperatura rispetto alle fibre di lana tal quali. La perdita in peso complessiva a 1200 °C per i compositi lana-geopolimero, al 10 % e 15 % in peso di lana sia in fiocco che in polvere, è stata rispettivamente circa del 20 % e del 25 %. La perdita in massa attribuibile alla matrice geopolimerica è circa del 10 % e deriva dalla rimozione dell'umidità, assorbita dalla matrice, nell'intervallo di temperatura tra i 100 e i 600 °C. La lana nei compositi appare degradarsi completamente sui 420-450 °C circa. Va notato che, nei compositi al 15 % in peso di lana, il secondo picco trovato nella lana tale e quale a 245 °C è appena accennato, suggerendo che le condizioni dell'ambiente alcalino della matrice siano sufficienti a rompere i legami disolfuro portando alla quasi completa transizione della cheratina dall' α al β . Nei campioni al 10 % in peso di lana non viene invece registrato, probabilmente dovuto alla scarsa presenza percentuale di lana nel geopolimero. In quanto la porzione

più ricca di α -cheratina è costituita dall'ortocortex, che sicuramente è quella che possiede la minor resistenza all'idrolisi ed è la più reattiva, l'appiattimento di questo picco nelle curve dei compositi con formulazione al 10 % di lana, può provare la dissoluzione preferenziale della parte ortocorticale della lana, come visto precedentemente dall'analisi SEM. Una riduzione del numero di legami disolfuro e una struttura proteica meno stabile con catene polipeptidiche più corte, come accade per la lana dei compositi, sono responsabili del calo della stabilità termica e della diminuzione della temperatura di degradazione [12]. Questo è la causa dello spostamento verso sinistra del picco esotermico di ossidazione nei campioni dei compositi comparati con quelli con solo lana, indicando che l'ultima decomposizione avviene intorno ai 420-450 °C, circa 100 °C minore rispetto alle singole fibre di lana (fig. 4.8). In questo caso possiamo notare come nel composito G23WP10 l'ampiezza del picco esotermico e la temperatura relativa siano inferiori rispetto agli altri confermando una degradazione già avviata in maniera molto più accentuata. Nel composito G23WF10 la temperatura alla quale viene rilevato questo picco è di poco superiore rispetto ai compositi al 15 % ma l'ampiezza è notevolmente inferiore confermando, anche in questo caso, un certo grado di degradazione già avvenuta nella lana. Per i compositi al 15 % di lana si hanno le ampiezze maggiori dei picchi in quanto il contenuto di lana è maggiore, avendo subito una degradazione minore rispetto alle formulazioni al 10 %, come osservato dall'analisi SEM. Il picco, presente nei campioni di lana tal quale a 330 °C (fig. 4.8), dovuto alla rottura dei legami polipeptidici, non può essere distinto chiaramente nei campioni compositi.

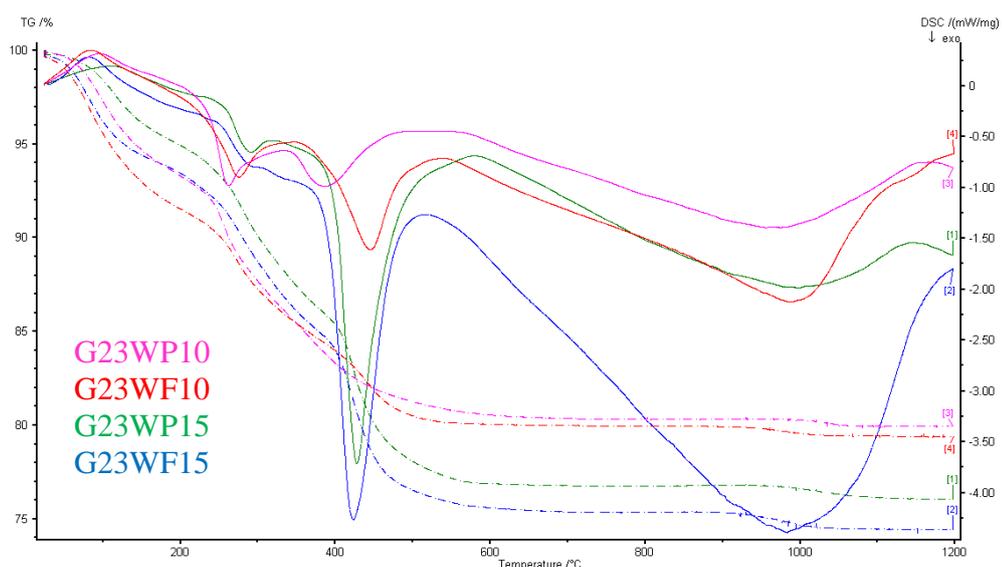


Fig. 4.20: analisi tramite STA dei compositi

4.2.4 Caratterizzazione meccanica dei compositi

Il test di resistenza alla flessione è stato eseguito su quattro barrette (100 x 20 x 13 mm) per ogni specifico composito con una distanza tra gli appoggi di 80 mm.

La resistenza a flessione è stata ottenuta dalla media dei valori registrati ottenuti dai quattro provini. Le prove di flessione svolte sulle barrette dei compositi lana-geopolimero mostrano un comportamento più duttile alla rottura. I valori ottenuti sono riportati in tabella 4.5.

Campione	$\sigma \pm \Delta\sigma$ (MPa)
G23WP10	$4,4 \pm 0,9$
G23WP15	$3,6 \pm 1,0$
G23WF10	$4,7 \pm 0,5$
G23WF15	$4,0 \pm 1,8$

Tab. 4.5: risultati dal test di resistenza alla flessione

Tutti i campioni hanno mostrato una deformazione significativa (qualche mm) mentre raggiungevano il carico massimo, sottolineando un comportamento non fragile e una notevole capacità di assorbire energia.

La valutazione delle superfici di frattura delle barrette dopo l'analisi conferma ulteriormente questi risultati, in quanto appaiono fortemente irregolari e il fenomeno del pull-out delle fibre viene chiaramente rilevato in tutti i campioni mentre la buona adesione delle fibre alla matrice viene confermata dalle impronte delle fibre lasciate sul geopolimero osservate al microscopio elettronico a scansione (fig. 4.18) [9].

Nel G23WF10 e nel G23WP10, nonostante esibiscano una prestazione migliore, i valori non molto elevati in termine assoluto sono principalmente dovuti all'alto grado di porosità dei campioni, che comprende l'intrinseca mesoporosità del geopolimero stesso e la macroporosità generata dall'interfaccia fibra/matrice.

Nel G23WF15 e nel G23WP15 la minore coesione del materiale e le diverse aree impregnate non a sufficienza fanno sì che il campione si rompa a carichi inferiori. La scarsa omogeneità del materiale, inoltre, è responsabile della formazione di larghi vuoti e di difetti considerevoli che influenzano enormemente i risultati del test, come evidenzia la grande deviazione standard nei valori ottenuti nelle prove meccaniche.

Allo stesso modo il test di resistenza alla compressione è stato eseguito su quattro campioni cilindrici per due compositi selezionati e la forza di compressione è stata ottenuta dalla media dei valori registrati (tab. 4.6).

Le prove di compressione sono state svolte sui campioni a base di lana in fiocco, i quali hanno mostrato una minore degradazione della lana durante il processo di produzione rispetto a quelli ottenuti dalla lana in polvere.

Campione	$\sigma \pm \Delta\sigma$ (MPa)
G23WF10	$11,1 \pm 2,7$
G23WF15	$12,1 \pm 1,4$

Tab. 4.6: risultati dal test di compressione

Considerando la densità dei compositi, i risultati ottenuti dalle prove meccaniche sono paragonabili o superiori ai valori trovati per compositi di uso commerciale nelle applicazioni termoisolanti (tab. 4.7) [13-14-15].

Inoltre possiamo notare come all'aumentare delle proprietà meccaniche, generalmente aumenta anche la conducibilità termica, per cui si deve trovare un buon compromesso tra le diverse proprietà del materiale a seconda dell'esigenza.

	σ (MPa)	ρ (Kg/m ³)	λ_D (W/mK)
Pannello in lana di vetro	50×10^{-3}	40	0,032
Pannello in vetro granulare espanso	0,21-0,66	120	0,040
Pannello in lana di roccia	1	160	0,120
Pannello in cemento cellulare	3,5	500	0,13
G23WF10	11	1000	0,2

Tab. 4.7: resistenze a compressione, densità e conducibilità termiche di pannelli termoisolanti di uso commerciale e del composito prodotto [13-14-15-16]

4.3 Stabilizzazione dei compositi

A causa della degradazione della lana più accentuata nei campioni di dimensioni maggiori si sono studiati vari metodi di stabilizzazione.

Le prove di stabilizzazione sono state svolte su campioni di dimensioni 100x100x13 mm. I risultati delle diverse tecniche utilizzate sono di seguito riportati.

4.3.1 Trattamento termico in stufa

Il trattamento termico alle due temperature scelte, 65 °C e 80 °C per 24 ore, ha avuto l'effetto positivo atteso poiché a causa dell'elevata porosità del composito e dell'igroscopicità della lana, come valutato dalle prove di stabilità dei compositi, è necessario un prolungamento dei tempi di essiccamento per eliminare l'acqua e rendere irrilevabile il rilascio di ammoniaca. Inoltre la solubilità dell'ammoniaca decresce fortemente all'aumentare della temperatura, come possiamo vedere in figura 4.21.

Attraverso un trattamento termico a una temperatura superiore a quella utilizzata nel processo di consolidamento (80 °C), si allontana una maggiore quantità di ammoniaca, evitando successivi rilasci a temperatura ambiente.

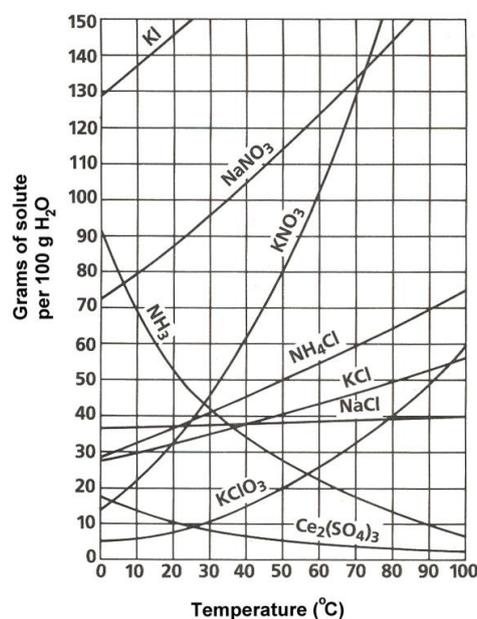


Fig. 4.21: curva di solubilità dell'ammoniaca [17]

4.3.2 Vacuum bagging

Il processo di stabilizzazione utilizzando il vacuum bagging in stufa a 80 °C per 12 ore non ha avuto effetto positivo ma al contrario, ha peggiorato la condizione iniziale del materiale. Il sacco e gli strati che ricoprivano il materiale hanno agito da barriera nei confronti dell'umidità che doveva fuoriuscire, probabilmente a causa della bassa potenza della pompa da vuoto. L'impossibilità di controllare in maniera efficiente il grado di vuoto per le 12 ore di trattamento e la necessità di trattare ogni campione separatamente (ognuno viene "imbustato" singolarmente) suggerisce di scartare questa tecnica a favore di altre più semplici.



Fig. 4.22: trattamento di vacuum bagging su campioni di G23WF10

4.3.3 Liofilizzatore

La tecnica di liofilizzazione è stata applicata su campioni prodotti con tempi differenti di consolidamento, facendo riferimento alla figura (3.3).

La liofilizzazione è stata eseguita su tre mattonelle di G23WF10 che risulta essere il campione con le caratteristiche meccaniche migliori rispetto agli altri studiati. Un campione non trattato è stato tenuto come riferimento.

Il trattamento di liofilizzazione, svolto sui campioni a seguito dei processi 1, 2 e 3 (vedi fig. 3.3), è risultato adeguato in quanto l'odore sgradevole è assente o appena rilevabile rispetto al riferimento non trattato. I primi due campioni dopo essere stati liofilizzati sono stati osservati al SEM per verificare il grado di geopolimerizzazione raggiunto, in quanto ottenuti a tempi di consolidamento minori.

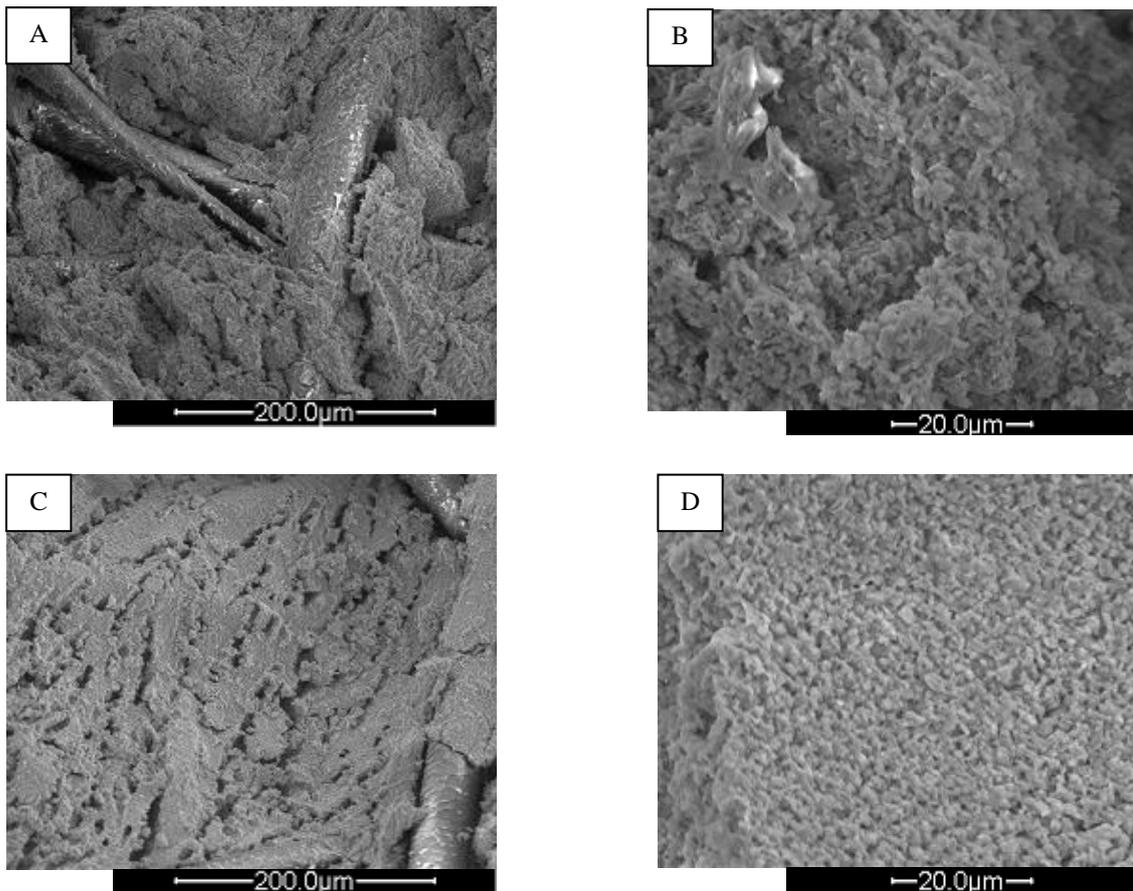


Fig. 4.23: micrografie SEM del campione G23WF10 liofilizzato dopo 1, A-B, e dopo 2, C-D

Dalle micrografie SEM si può notare come la reazione di geopolimerizzazione sia già completa dopo i primi stadi di consolidamento, confermata dalla presenza dei caratteristici nano precipitati in tutta superficie dei campioni (fig.4.23 B-D). Pertanto questa tecnica può essere già utilizzata industrialmente e su più campioni alla volta, permettendo di accorciare i tempi di produzione.

Come prova ulteriore si è prodotto un campione aggiuntivo seguendo tutte le fasi del processo di consolidamento. Prima di proseguire con la liofilizzazione, è stata spruzzata acqua distillata sulla superficie per facilitare il processo di congelamento dell'acqua da parte dello strumento e per favorire l'adsorbimento di ammoniaca dalla matrice al liquido.

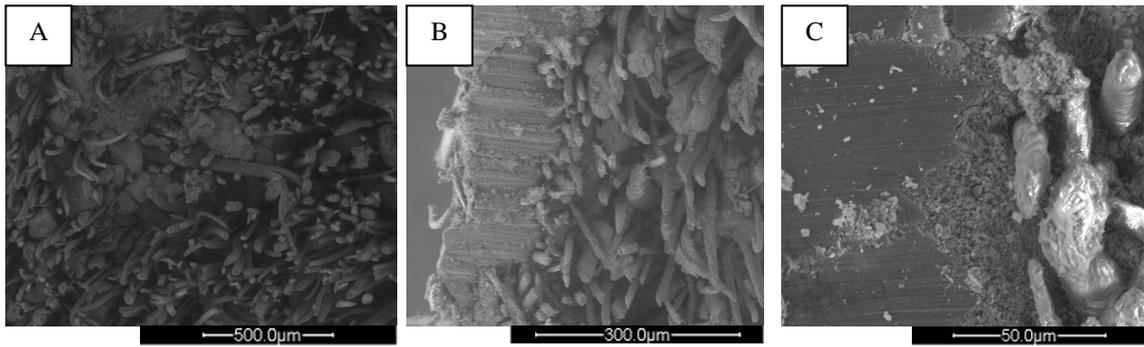


Fig. 4.24: micrografie SEM del campione G23WF10 liofilizzato dopo 3 con aggiunta di acqua

In questo caso il vuoto, utilizzato dal liofilizzatore per sublimare l'acqua, ha creato una stratificazione all'interno del composito come mostrato in figura 4.24. Questo è un effetto indesiderato in quanto le fibre non risultano più essere distribuite in maniera omogenea nella matrice e la capacità coibente non è più uniforme nel pezzo ma si ha un'alternanza di strati di fibra a quelli di matrice.

4.4 Bibliografia

1. M. Brebu, I. Spiridon, "Thermal degradation of keratin waste", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Volume 91, pag. 288-295, 2011
2. J. Wang, D. Feng, H. Tu, "The effect of heat on wool and wool treated with Zirpro by X-ray photoelectron spectroscopy", *Polymer Degradation and Stability*, Volume 43, pag. 93-99, 1994
3. J.M. Cardamone, A. Nuñez, R. A. Garcia, M. Aldema-Ramos, "Characterizing Wool Keratin", *Advances in Materials Science and Engineering*, 2009
4. D. Istrate, C. Popescu, M. Er Rafik, M. Moller, "The Effect of pH on the thermal stability of fibrous hard alpha-keratins", *Polymer Degradation and Stability*, Volume 98, pag. 542-549, 2012
5. V. Medri, "Materiali compositi a base geopolimerica", Capitolo 6, I.Cer.S, Società Ceramica Italiana, pag. 105-122, 2011
6. J. Chen, K.Vongsanga, X. Wang, N. Byrn, "What Happens during natural protein fibre dissolution in ionic liquids", *Materials*, Volume 7, pag. 6158-6168, 2014
7. J.A. Rippon, "The Structure of Wool", *CSIRO Materials Science and Engineering*, 2013
8. JP. Cladwell , DN. Mastronarde, JL. Woods, WG. Bryson, "The three-dimensional arrangement of intermediate filaments in Romney wool cortical cells", *Journal of Structural Biology*, Volume 151, pag. 298-305, 2005
9. M. Alzeer, K.J.D. MacKenzie, "Synthesis and mechanical properties of new fiber reinforced composites of inorganic polymers with natural wool fibers", *Journal of Materials Science*, Volume 47, pag. 6958-6965, 2012
10. C. Tonin, A. Aluigi, M. Bianchetto Songia, C. D'Arrigo, M. Mormino, C.Vineis, "Thermoanalytical characterisation of modified keratin fibres", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Volume 77, pag. 987-996, 2004
11. A. M. Manich, J. Carilla, S. Vilchez, M. D. de Castellar, P. Oller, P. Erra "Thermomechanical analysis of merino wool yarns", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Volume 82, pag. 119-123, 2005
12. W. Xu, W. Guo, W. Li, "Thermal analysis of ultrafine wool powders", *Applied Polymer*, Volume 87, pag. 2372-2376, 2002
13. www.isover.it/prodotti/isover-superbac-roofiner-g3
14. www.ytong.it/it/docs/Y_SchedaTecnica_PannelliArmati_500.pdf
15. www.iuav.it/SISTEMA-DE/Archivio-d/approfondi/materiali-/Materiali_Isolanti.pdf

16. A. Murri, V. Medri, E. Landi, “Wool-Geopolymer insulation boards with fire resistant properties”, Composites Part A, submitted, 2015
17. www.chimicamo.org/chimica-generale/curve-di-solubilita.html

5. CONCLUSIONI

In questo lavoro di tesi sono state studiate formulazioni composite a base di geopolimero e lana per pannellature con proprietà termoisolanti e di resistenza al fuoco. È stata investigata la degradazione delle fibre di lana nell'ambiente acquoso alcalino necessario alla sintesi della matrice geopolimerica.

Durante il consolidamento, le fibre di lana vengono parzialmente attaccate dalle soluzioni alcaline, portando al rilascio di ammoniaca. Il processo degradativo della lana è stato riscontrato solo in alcuni dei compositi di maggiore dimensione. Si è quindi osservato che questo fenomeno è tanto più marcato quanto maggiori sono le dimensioni dei manufatti prodotti, poiché aumenta il tempo in cui le fibre di lana rimangono nell'ambiente alcalino.

Per stabilizzare il materiale, sono stati valutati, oltre ad un aumento dei tempi e delle temperature di postcura, l'impiego di metodi quali il vacuum bagging e la liofilizzazione (freeze-drying). I migliori risultati sono stati raggiunti impiegando un ulteriore trattamento termico oppure liofilizzando i compositi. Utilizzare un trattamento termico appare in ambito industriale la soluzione più immediata, permettendo di evitare i costi di macchinari aggiuntivi e le difficoltà tecniche di liofilizzare manufatti di dimensioni maggiori. Questo, tuttavia, porta ad un aumento dei tempi (fino a 96 ore per pannelli di piccola dimensione) e dell'energia di produzione del materiale. La liofilizzazione, invece, richiede un tempo di processo di 48 ore e può essere applicata subito dopo la prima fase di consolidamento (fig. 1), per un totale di 72 ore. Rispetto ai trattamenti termici il freeze-drying ha il vantaggio di congelare immediatamente l'acqua nei compositi prodotti, limitando il processo di degradazione alle prime 24 ore di consolidamento. Rimane da verificare se l'aumento dei tempi di liofilizzazione, processando compositi di dimensioni maggiori a quelli prodotti, renda possibile l'impiego industriale di questa tecnica. Si rendono necessarie valutazioni economiche per stabilire quale sia il metodo più industrializzabile. Il vacuum bagging, invece, ha avuto un esito negativo in laboratorio. Ulteriori prove in ambito industriale potrebbero rendere possibile ed efficace l'utilizzo di questa tecnica, in quanto l'autoclave per la realizzazione di materiali compositi applica un elevato grado di vuoto sui manufatti, permettendo l'eliminazione dell'acqua in eccesso.

Tra i compositi studiati quello con le prestazioni migliori è il G23WF10, formulato con un quantitativo di lana in fiocco pari al 10 % in peso della miscela. Rispetto alle formulazioni a base di lana in polvere, il G23WF10 subisce un attacco alcalino meno severo durante il consolidamento, mentre possiede una microstruttura più coesa rispetto alla formulazione con lana in fiocco al 15 %.

Compositi geopolimerici a base di lana di scarto possono dunque rappresentare una buona alternativa ai comuni materiali termoisolanti inorganici, essendo una soluzione sostenibile poiché impiega una risorsa non valorizzata. Inoltre è possibile adattare la formulazione del composito, variando la quantità di matrice geopolimerica e di fibre, per ottenere la densità, le proprietà termoisolanti e meccaniche desiderate.