

Alma Mater Studiorum – Università di Bologna

FACOLTÀ DI CHIMICA INDUSTRIALE
Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale in
Chimica Industriale
Classe LM/71 – Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Sviluppo di nuovi materiali geopolimerici per
l'applicazione nel settore dei beni culturali**

TESI DI LAUREA SPERIMENTALE

Presentata da
Leonardi Chiara

Relatore
Prof. Angelo Vaccari

Correlatori
Dr. Bruno Fabbri
(ISTEC-CNR)
Dr.ssa Sabrina Gualtieri
(ISTEC-CNR)

III sessione

Anno Accademico 2009/2010

PAROLE CHIAVE

Geopolimeri
Beni Culturali
Caolino
Meta-caolino
Caratterizzazione chimico-fisica

Indice

Scopo della tesi.....	3
Bibliografia.....	4
1 Rassegna bibliografica.....	5
1.1 Introduzione.....	5
1.2 Cenni storici.....	6
1.3 Struttura chimica e terminologia.....	8
1.4 Struttura chimica e geopolimerizzazione.....	10
1.5 Zeoliti, vetri e geopolimeri.....	16
1.6 Generalità sulle proprietà dei geopolimeri.....	18
1.6.1 Proprietà meccaniche dei geopolimeri.....	19
1.6.2 Proprietà termiche dei geopolimeri.....	22
1.6.3 Proprietà chimiche.....	25
1.7 Applicazioni di geopolimeri e dei relativi composti.....	26
1.7.1 Applicazioni per alte temperature e a prova di fuoco.....	27
1.7.2 Industria delle costruzioni edili e civili.....	28
1.7.3 Stoccaggio di rifiuti tossici.....	30
1.7.4 Restauro di beni culturali.....	31
1.8 Variabili preparative.....	33
1.8.1 Caratteristiche della polvere reattiva.....	33
1.8.2 Calcinazione dei caolini.....	36
1.8.3 Temperatura e tempo di cottura dei caolini.....	39
1.8.4 Soluzioni alcaline attivanti.....	39
1.8.5 Natura del catione.....	40
1.8.6 Temperatura e tempo di consolidamento del geopolimero.....	41
1.9 Bibliografia.....	44
2 Materiali e metodi.....	47
2.1 Materiali.....	47
2.2 Metodi di preparazione.....	47
2.3 Tecniche analitiche.....	48
2.3.1 Inducively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES).....	49
2.3.2 Spettrofotometria di fluorescenza dei raggi X (XRF).....	52
2.3.3 Diffrazione dei raggi X (XRD).....	55
2.3.4 Risonanza magnetica nucleare su solidi (MAS-NMR).....	59
2.3.5 Misura dell'area superficiale –BET.....	62
2.3.6 Analisi granulometrica.....	67
2.3.7 Analisi termiche.....	69
2.3.7.1 Termogravimetria.....	71
2.3.7.2 Analisi termica differenziale.....	71
2.4 Bibliografia.....	73

3	Risultati e discussione.....	74
3.1	Introduzione	74
3.2	Caolini	75
3.2.1	Analisi chimica	75
3.2.2	Analisi diffrattometrica	76
3.2.3	Granulometria e superficie specifica.....	80
3.2.4	Analisi termiche (TGA/DTA).....	81
3.2.5	Analisi mineralogica razionale.....	85
3.2.6	Conclusioni preliminari	88
3.3	Caratterizzazione dei meta-caolini ottenuti per calcinazione.....	89
3.3.1	Caratterizzazione dei meta-caolini ottenuti dal caolino BS 4.....	92
3.3.2	Caratterizzazione dei meta-caolini ottenuti dal caolino BAL-CO	98
3.3.3	Caratterizzazione dei meta-caolini ottenuti dal caolino CAO 110	103
3.3.4	Conclusioni preliminari	108
3.4	Valutazione dell'attività nella geopolimerizzazione.....	113
3.4.1	Preparazione dei campioni geopolimerici.....	115
3.4.2	Conclusioni preliminari	123
3.5	Bibliografia	127
4	Conclusioni.....	128

Scopo della tesi

Il termine “geopolimeri” comprende un’ampia gamma di materiali inorganici (sintetici o naturali) a struttura polimerica, anche se molti autori associano il nome esclusivamente ad una classe più ristretta di materiali sintetici allumino-silicatici, ottenuti partendo da una polvere reattiva, fonte di silicio ed alluminio, e da una soluzione alcalina attivante [1][2]. Questi materiali sono conosciuti primariamente per la resistenza al fuoco ed alle elevate temperature, ma la varietà delle loro potenziali applicazioni, ampliata dalla possibilità di produrre compositi a matrice geopolimerica, includono numerosi settori quali, per esempio, le pietre decorative artificiali, gli isolanti termici, i cementi ed i calcestruzzi, i materiali compositi per il rafforzamento e la riparazione di infrastrutture, i materiali per l’incapsulamento di rifiuti pericolosi tossici e radioattivi ed i compositi high-tech ed i materiali per il restauro dei beni culturali [3].

Oltre alla loro versatilità, quello che rende i materiali geopolimerici così interessanti ai fini applicativi, è la loro semplicità produttiva: essi possono infatti essere ottenuti attraverso la preparazione di una miscela dalla consistenza variabile che ben si adatta a diversi tipi di formatura; infine il materiale è consolidato a bassa temperatura [1]. Proprio in considerazione delle basse temperature di consolidamento e della possibilità di utilizzare un’ampia varietà di materie prime, inclusi alcuni tipi di rifiuti industriali, nonché per la loro longevità legata all’inerzia chimica, all’elevata resistenza meccanica e refrattarietà, i geopolimeri sono considerati materiali eco-compatibili o “environmentally friendly” [4].

Sulla base di alcuni studi precedenti compiuti all’interno dell’ISTEC-CNR [5], è stato elaborato il progetto di questa tesi, finalizzato a sviluppare nuovi materiali geopolimerici applicabili nel restauro dei beni culturali, essendo evidente il vantaggio della sostituzione delle resine organiche attualmente utilizzate, che presentano notevoli inconvenienti, con materiali chimicamente e strutturalmente affini, inerti, stabili nel tempo e che consentono un’agevole rimozione nel caso di ulteriori interventi sul manufatto. L’applicazione richiede inoltre un consolidamento del materiale d’apporto a temperatura ambiente ed una trascurabile cessione di sali solubili da parte dello stesso, caratteristiche ad oggi scarsamente indagate e che si è inteso approfondire in questo lavoro di tesi.

Bibliografia

- [1] V. Medri, L'industria dei laterizi **115** (2009) 48-53;
- [2] P. Duxson, "The structure and thermal evolution of metakaolin geopolymers", PhD Thesis, University of Melbourne, 2006;
- [3] J. Davidovits, "Geopolymer Chemistry & Applications", Institut Géopolymère, Saint- Quentin France, 2008 (ISBN 2-9514820-1-9) Ch.1;
- [4] J.S.J van Deventer, J.L Provis, P. Duxson, D.G. Brice, Waste Biomass Valor **1** (2010) 145-155;
- [5] S. Fabbri, "Sviluppo di Leganti Geopolimerici per la Produzione di Rivestimenti Ceramici Refrattari", Tesi di Laurea Magistrale, ALMA MATER STUDIORUM – Università di Bologna, Facoltà di Chimica Industriale, 2009.

1 Rassegna bibliografica

1.1 Introduzione

Il termine “geopolimero” identifica una vasta classe di composti inorganici a struttura polimerica, sia sintetici che naturali (fosfati, vanadati, arseniati e borati); quindi, nel senso più ampio del termine, si tratta di materiali inorganici la cui struttura ricorda quella dei classici polimeri organici. Tuttavia, con il medesimo termine ci si può anche riferire ad una specifica tipologia di materiali che appartengono alla classe dei “Chemically Bonded Ceramics” (CBCs o ceramici consolidati per via chimica); sono materiali ceramici formati per reazione chimica a temperature relativamente basse (inferiori a 350 °C), la cui resistenza meccanica è confrontabile con quella di molti ceramici tradizionali consolidati ad alta temperatura [1][2]. Proprio per la mancanza di uno stadio di sinterizzazione nel processo produttivo, i CBCs hanno diversi aspetti interessanti:

- il risparmio energetico che implica più bassi costi di produzione;
- la riduzione degli stress termici dovuti ai gradienti di temperatura;
- una maggior stabilità dimensionale;
- la possibilità di esseri prodotti in situ [3];
- un più breve tempo di preparazione ed una maggiore riproducibilità del processo [2].

I geopolimeri, sono quindi materiali sintetici che, ottenuti per reazione chimica tra una soluzione attivante ed una polvere reattiva, vengono consolidati a basse temperature da ambiente ad un massimo di circa 120 °C, ottenendosi un materiale dalle eccellenti proprietà chimiche e fisiche e con un ampio range di potenziali applicazioni [4].

In funzione delle materie prime, si ottengono prodotti geopolimerici estremamente diversi fra loro; tuttavia, la larga maggioranza degli autori associa la parola univocamente a materiali alluminosilicatici originatisi attraverso un processo di geosintesi, ovvero una reazione che integra chimicamente i minerali [5]. D'altra parte, differenti termini vengono utilizzati per descrivere lo stesso materiale: “ low-temperature aluminosilicate glass”, “alkali-activated cement”, “geocement”, “alkali-bonded ceramic”, “inorganic polymer concrete” e “ hydroceramic” [6]. Da questo punto in poi di questo lavoro di tesi, se non esplicitamente indicato altrimenti, è stato utilizzato il termine “geopolimero” per indicazione di un materiale ceramico consolidato per via chimica, prodotto a partire da meta-caolino (fonte di silicio ed alluminio) e da una soluzione concentrata di silicato di un catione alcalino, in accordo con l'utilizzo comune del termine.

1.2 Cenni storici

Negli anni '40 del secolo scorso fu scoperto come l'attivazione alcalina fosse un efficiente metodo per accelerare l'attività pozzolanica latente di minerali alluminosilicatici ricchi di calcio come le scorie d'altoforno. In questi sistemi le interazioni acqua-minerale sono accelerate dalla presenza di alcali nella soluzione, con un conseguente rapido indurimento [7]. Questi "alkali-activated slag cements" o Trief, vennero utilizzati in larga scala nei materiali da costruzione fino ai primi anni '50. Tra il 1960 ed il 1970, Victor Glukhovsky, uno scienziato di origine ucraina attivo presso il Kiev Institute of Civil Engineering (KICE, USSR), diede il maggiore contributo nell'identificazione dei silicati di calcio idrati e degli alluminio-silicati di calcio e sodio idrati come fasi che si formavano durante il suddetto procedimento [8]. Nei suoi studi notò anche come le argille reagissero durante il trattamento alcalino per dare allumino-silicati di sodio idrati. Glukhovsky chiamò i cementi prodotti con questa tecnologia "suolo calcestruzzo silicati" (1959) ed i leganti "suolo cementi" (1967).

Flint ed altri [9], nel 1946, presso il National Bureau of Standards, svilupparono un processo di estrazione dell'allumina a partire da una bauxite con un elevato contenuto di silice, che in cui uno degli stadi intermedi prevedeva la precipitazione di un composto simil-idrosodalite. Solo tre anni più tardi, Borchert e Keidel, prepararono l'idrosodalite per reazione della caolinite con una soluzione concentrata di NaOH a 100 °C. Howell, nel 1963, ottenne la sintesi della zeolite "A" usando caolino calcinato invece della caolinite. Nel 1969, Bessons, Caillér e Hénin [10], presso il museo francese di storia naturale di Parigi, misero a punto la sintesi di idrosodalite a partire da vari fillosilicati (caolinite, montmorillonite e halloysite) a 100 °C in soda caustica concentrata.

La Tabella 1.1 mostra il percorso storico appena descritto e sottolinea come i geopolimeri propriamente detti si sviluppino solo nel 1976 ad opera di Joseph Davidovits, con una storia strettamente legata a quella del chimico francese, loro scopritore e principale studioso. Di studi prettamente organici, ha tuttavia condotto la maggior parte della sua carriera scientifica al di fuori della chimica del C [11], fondando nel 1972 la Cordi-Géopolymère, società privata impegnata nella ricerca su questi nuovi materiali sintetici inorganici. L'interesse principale si è sviluppato in conseguenza di numerosi catastrofici incendi che si verificarono in Francia tra il 1970 ed il 1972, eventi amplificati dall'ampio utilizzo delle comuni plastiche organiche.

Table 1.1: Milestones in alumino-silicate chemistry.

	Zeolite molecular sieve	Alkali-activation (slag)	Hydrosodalite (kaolin)	Geopolymer
1930			1934 : Olsen (Netherland)	
1940		1940 : Purdon (Belgium)	1945 : US Bureau of Standard (USA) 1949 : Borchert, Keidel (Germany)	
1945	1945 : Barrer (UK)			
1950	1953 : Barrer, White (UK) 1956 : Milton (USA)	1953: Trief Cement (USA) 1957: Glukovsky (Ukraine) <i>soil-silicate concrete</i>		
1960			1963 : Howell (USA) 1964 : Berg & al. (USSR) 1969 : Besson & al. (France)	
1970			1972 : Davidovits (France) <i>Siliface Process</i>	1976 : Davidovits (<i>IUPAC terminology</i>) 1979 : Davidovits (France) <i>Geopolymer</i>

Tabella 1.1 Tappe fondamentali nella chimica degli alluminosilicati [10].

Lo sviluppo di materiali plastici non combustibili e non infiammabili divenne quindi il principale obiettivo della carriera di Davidovits, che partendo dallo studio della letteratura scientifica sulle zeoliti, sviluppò materiali allumino-silicatici con network da amorfo a semi-cristallino, che chiamò “geopolimeri”. Questi nuovi materiali videro la loro prima applicazione come prodotti da costruzione resistenti al fuoco, tra il 1973 ed il 1976, per esempio, come pannelli in legno truciolato rivestiti su entrambi i lati da materiale nanocomposito geopolimerico prodotti in un solo stadio [11][12](Fig. 1.1).

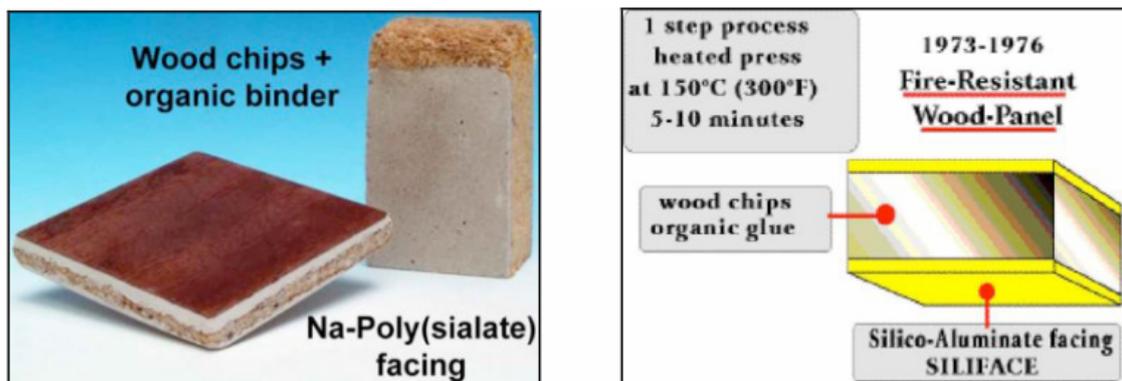


Figura 1.1 Pannelli in legno truciolato rivestiti con materiale geopolimerico (Na-polisialato) [11][11].

Tuttavia, la vera svolta si ebbe tra il 1978 ed il 1980, quando i laboratori della Cordi-Géopolymère svilupparono un legante liquido geopolimerico per reazione di un meta-caolino con una soluzione di silicato alcalino. Il brevetto di questa scoperta venne depositato nel 1979

con il titolo “Mineral polymer” [13] ed il prodotto commerciale venne chiamato “Geopolymite”. Dal primo brevetto di Davidovits ad oggi l’interesse attorno a questi materiali è cresciuto enormemente, soprattutto dai primi anni del XXI° secolo, con un relativo incremento delle pubblicazioni scientifiche (Fig. 1.2) e dei congressi sul tema.

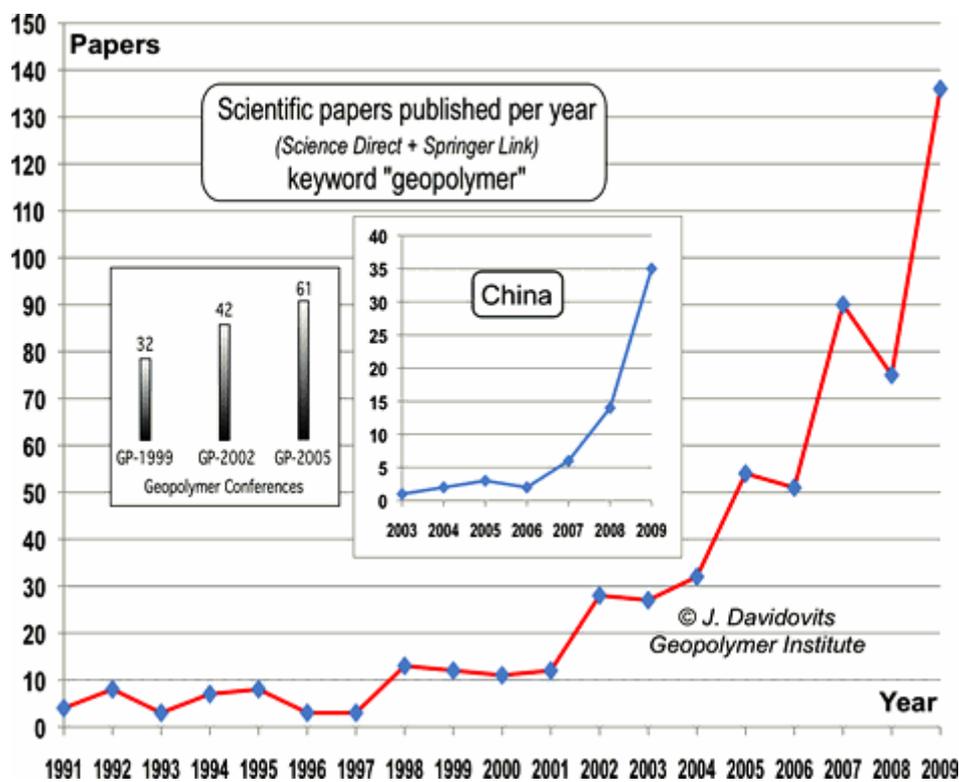


Figura 1.2 Pubblicazioni scientifiche relative ai geopolimeri dal 1991 al 2009 [14].

1.3 Struttura chimica e terminologia

Attualmente, i geopolimeri sono suddivisi in 9 principali classi di materiali [14]:

- Waterglass-based geopolimeri, poli (silossonato), silicato solubile, Si:Al=1:0;
- Caolinite / Hydrosodalite-based geopolimeri, poli (sialato) Si:Al=1:1;
- Meta-caolino MK-750-based geopolimero, poli (sialate-silosso) Si:Al=2:1;
- Calcium-based geopolimeri, (Ca, K, Na)-sialato, Si:Al=1, 2, 3;
- Rock-based geopolimeri, poli (sialato-multisilosso) $1 < \text{Si:Al} < 5$;
- Silica-based geopolimeri, sialato e silosso legato per formare un poli (silossonato) $\text{Si:Al} > 5$;
- Fly ash-based geopolimeri;
- Phosphate-based geopolimeri;
- Organic-mineral geopolimeri.

Nel 1991 [4] Davidovits ipotizzò che i geopolimeri avessero strutture analoghe ai polimeri organici e creò una nomenclatura per descrivere le connessioni tridimensionali delle strutture dei tetraedri SiO_4 e AlO_4 . Secondo il modello di Davidovits, i geopolimeri a base allumino-silicatica, si presentano come network tridimensionali composti da unità oligomeriche, chiamate polysialati, a loro volta formate da tetraedri di SiO_4 ed AlO_4 disposti in catene o anelli e legati tra loro attraverso la condivisione di un atomo di ossigeno: La nomenclatura si basa su tre unità oligomeriche fondamentali chiamate “polisialati”, dove il termine “sialato” (abbreviazione di silico-osso-alluminato) è usato per descrivere i legami silicio-ossigeno attraverso un ponte d'idrogeno. Le unità oligomeriche più comuni sono rappresentate in figura 1.3.

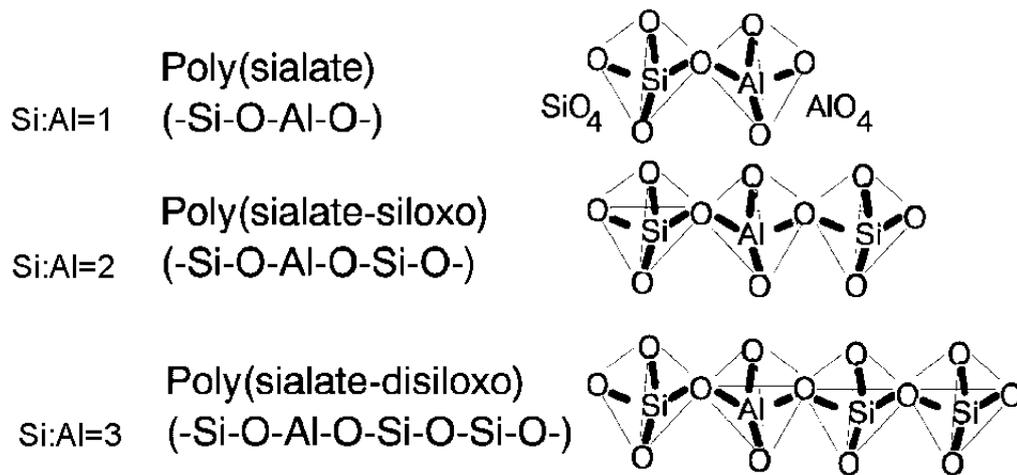


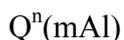
Figura 1.3 Rappresentazione delle unità oligomeriche secondo il modello di Davidovits [15].

Nella struttura geopolimerica sono inoltre presenti alcuni cationi alcalini o alcalino-terrosi, che servono a bilanciare la carica negativa dell' Al^{3+} [11][16]; ne risulta una generica formula empirica che può essere descritta come segue:



dove p è il grado di policondensazione, z è il valore del rapporto Si/Al e n descrive il grado d'idratazione del composto [17]. Il modello di Davidovits si basa esclusivamente su legami Si-O-Si e Si-O-Al e, fondandosi sulla regola di Lowenstein per cui sono altamente sfavoriti i legami Al-O-Al, esclude la possibilità di queste connessioni. Tuttavia, questa regola è soddisfatta solo per rapporti Si/Al > 1 [7]; si deduce così la natura semplicistica di questo modello, che non prevede gli effetti delle possibili variazioni del rapporto Si/Al o l'azione di differenti tipi di cationi alcalini.

Nelle prime pubblicazioni di Davidovits viene spesso utilizzato il riferimento alla nomenclatura dei polisialati quando viene introdotta la tecnologia dei geopolimeri, anche se l'applicazione pratica è spesso limitata a rapporti interi silicio-alluminio ed è insufficiente per descrivere rapporti diversi. Poco tempo dopo la descrizione di Davidovits della struttura geopolimerica basata sui polisialati, un intenso studio dei minerali allumino-silicatici e delle zeoliti condusse Engelhardt a proporre una nuova notazione per descrivere il legame nei sistemi alluminosilicatici:



dove $0 \leq m \leq n \leq 4$; n è il numero di coordinazione dell'atomo centrale di Silicio e m è il numero di atomi di alluminio collegati al silicio.

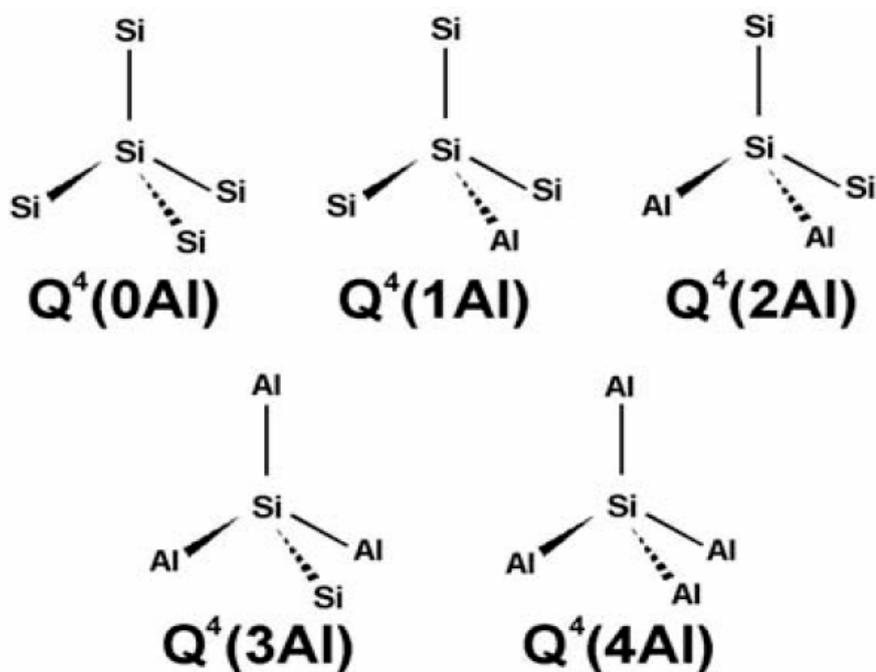


Figura 1.4 Coordinazione tridimensionale dei centri di silicio descritta da Q⁴(mAl) [16].

Questa notazione è maggiormente flessibile e può essere utilizzata per descrivere, oltre ai geopolimeri, anche tutti i sistemi alluminosilicatici come vetri, geli, zeoliti e minerali [16]; d'altra parte, risultando meno intuitiva della precedente, non ha ancora avuto un ampio utilizzo.

1.4 Struttura chimica e geopolimerizzazione

Le unità costituenti i geopolimeri sono quindi i tetraedri di AlO₄ e SiO₄ che, a seconda del rapporto molare Si/Al, possono dar luogo alle strutture oligomere descritte in precedenza.

Nei geopolimeri i legami costituenti sono di tipo covalente; la figura 1.5 mostra sei possibili tipologie di arrangiamento atomico, che illustrano la struttura ionica silicatica e la formazione di un silossonato/sialato covalente [14].

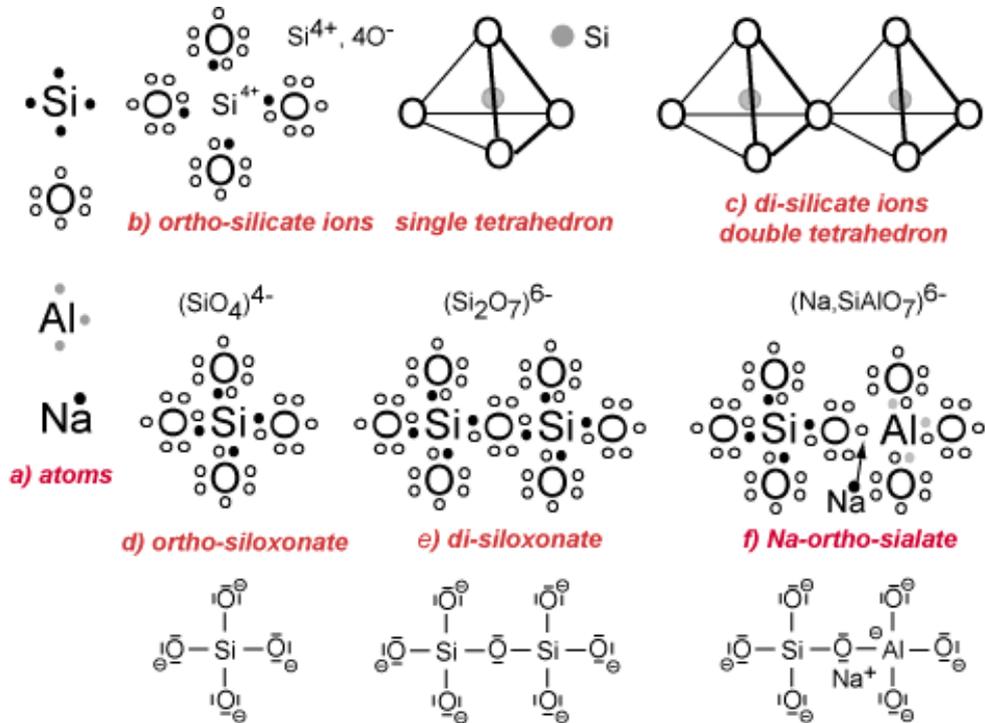


Figura 1.5 Possibili strutture chimiche di un geopolimero contenente Sodio [14].

Per comprendere le proprietà strutturali ed elettroniche di un geopolimero, può essere utile ricordarne alcune caratteristiche:

- le regole di elettrovalenza portano alla creazione di un ottetto (8 elettroni nello strato esterno) grazie ad alcuni atomi meno elettronegativi che donano elettroni (donatori) ed altri con maggiore elettronegatività che li ricevono (accettori), come mostrato in figura 1.5a e come indicato di seguito: a) il Si ha 4 elettroni e può essere sia donatore che accettore (tetra-valenza); b) l'O ha 6 elettroni ed è un accettore (di-valenza); c) l'Al ha 3 elettroni e può fungere da donatore in soluzioni acide (tri-valenza) e da accettore in soluzioni alcaline (tetra-valenza); il Na ha 1 elettrone ed è un donatore (mono-valenza);
- gli ioni (Si^{4+} , 4O^{2-}) costituiscono un singolo tetraedro, dove il Si è coordinato a 4 ossigeni e dona 4 elettroni, diventando il catione Si^{4+} (Fig. 1.5b). Per raggiungere l'elettroneutralità ogni ossigeno necessita di un ottavo elettrone che può essere donato

da un metallo alcalino o alcalino-terroso (Na, K, Ca, Mg, Fe, ecc.) oppure da un altro atomo di Si;

- dalla mutuale compartecipazione di un anione O^{2-} , due o più tetraedri possono legarsi per formare gruppi polianionici (Fig. 1.5c);
- il gruppo (SiO_4) si ottiene dalla compartecipazione di elettroni tra un atomo di Si e quattro ossigeni che lo circondano, creando il legame covalente Si-O. L'ortosilossonato $(SiO_4)^{4-}$ (Fig. 1.5d) richiede ulteriori donatori metallici (Na, K, Ca, Mg, Fe);
- la policondensazione in di-silossonato e silossonati ancor più polimerizzati richiede un'ulteriore compartecipazione elettronica tra Si e O. Il di-silossonato $(Si_2O_7)^{6-}$ (Fig. 1.5e) richiede un ulteriore donatore metallico (Na, K, Ca, Mg, Fe);
- la formazione dell'orto-sialato con il legame covalente Si-O-Al- si realizza in mezzo alcalino. L'atomo di Al acquista un elettrone dal metallo (Na per esempio) e diventa tetra-valente, come il Si, ma con una carica negativa in più. Il catione Na^+ è attaccato al gruppo sialato e bilancia la carica negativa (Fig. 1.5f).

Le differenze tra il concetto ionico di coordinazione e quello covalente di legame macromolecolare sono profonde: nel doppio tetraedro (Fig. 1.5c) viene condiviso un anione O^{2-} , mentre nel di-silossonato (Fig. 1.5e), il legame covalente è ottenuto attraverso la condivisione di un solo elettrone tra Si ed O. Questo risultato porta ad un legame più forte nell'ultima struttura (Fig. 1.6).

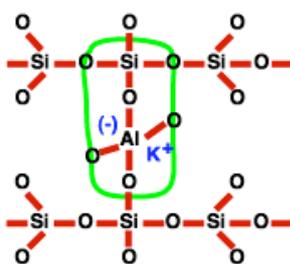
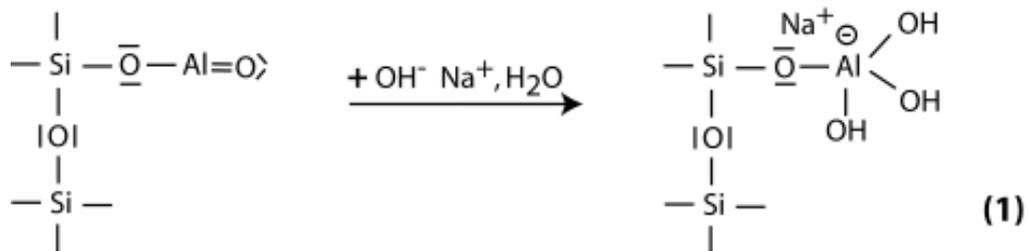


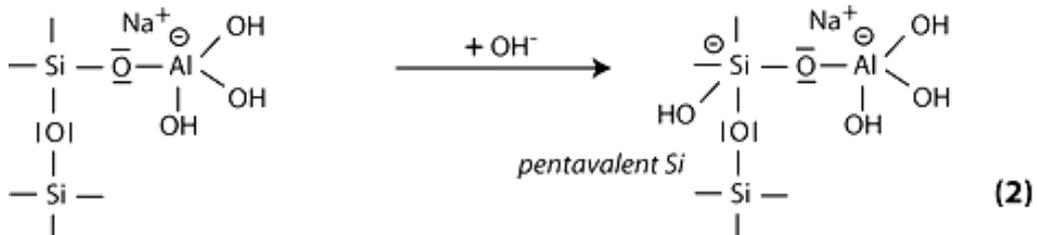
Figura 1.6 Struttura chimica di un geopolimero di potassio [14].

I geopolimeri si ottengono per polimerizzazione di condensazione, la così detta “geopolimerizzazione” o geosintesi, cioè una reazione che ricostruisce chimicamente i materiali [3]. Questa reazione segue una cinetica diversa in funzione delle materie prime utilizzate. Il meccanismo chimico di formazione da meta-caolino con NaOH o KOH può essere descritto da uno schema che prevede 7 stadi [14]:

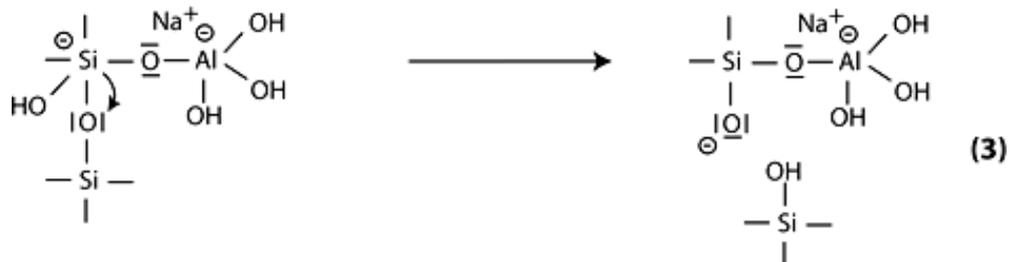
1° Stadio: alcalinizzazione e formazione di Al tetraivalente nel gruppo sialato $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}(\text{OH})_3-\text{Na}^+$,



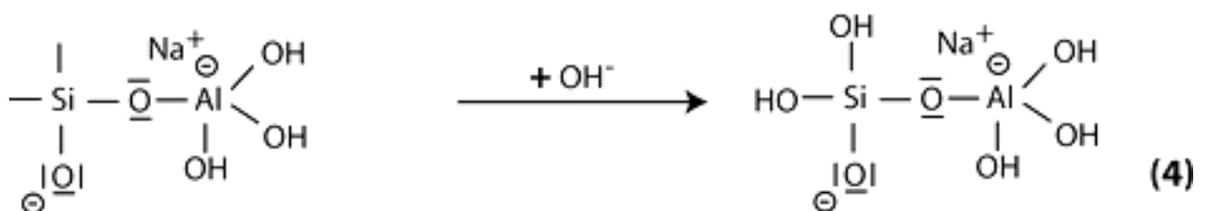
2° Stadio: inizio della dissoluzione alcalina con l'attacco del gruppo base OH^- all'atomo di Si, che estende la sua sfera di coordinazione fino ad uno stato penta-coordinato.



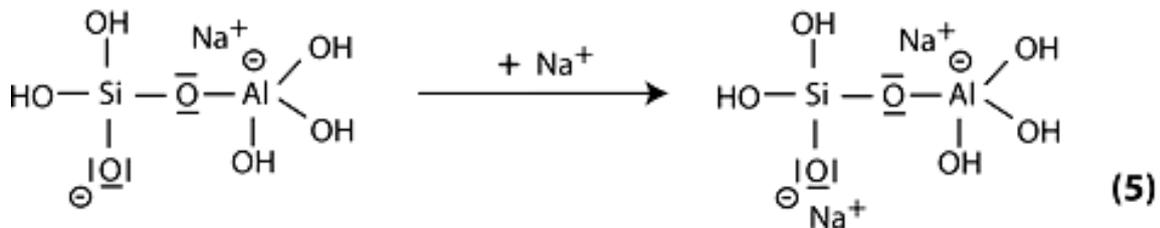
3° Stadio: sfaldatura del ponte silossanico in $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, con trasferimento di un elettrone dal Si all'O e formazione di un intermedio silanolo $\text{Si}-\text{OH}$ da una parte e del silosso $\text{Si}-\text{O}^-$ basico dall'altra.



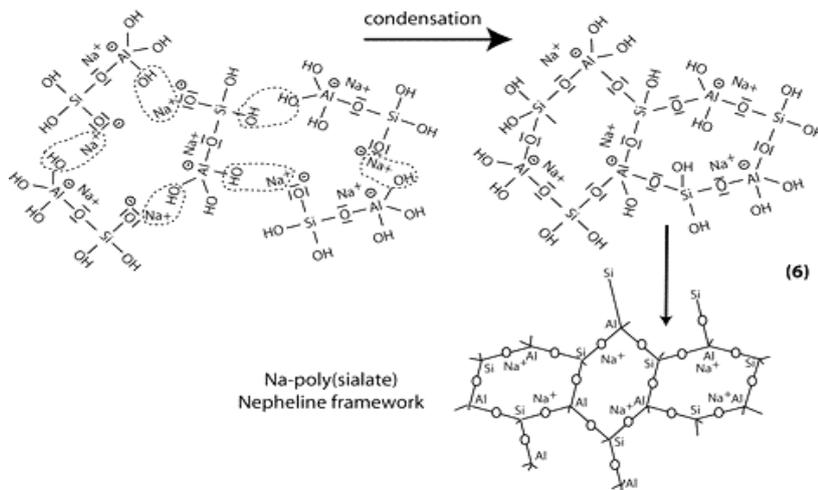
4° Stadio: formazione di un gruppo silanolo $\text{Si}-\text{OH}$ e di un'unità orto-sialato.



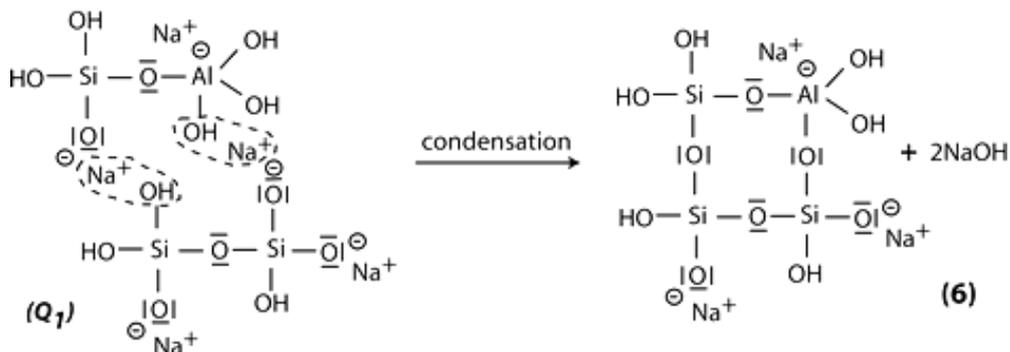
5° Stadio: reazione del gruppo silosso $\text{Si}-\text{O}^-$ basico con il catione Na^+ e formazione di un gruppo terminale $\text{Si}-\text{O}-\text{Na}$.



6° Stadio (A): condensazione tra i gruppi orto-sialato, Si-ONa e alluminio idrossile OH-Al, con la produzione di NaOH e di una struttura ciclo-tri-sialato, nella quale l' NaOH liberata reagisce nuovamente dando la policondensazione a Na-poli-(sialato)



6° Stadio (B): in presenza di “vetro solubile” (poli-silossonato di Na solubile) si ha la condensazione tra i gruppi di-silossonato Q1, orto-sialato, Si-ONa, Si-OH e OH-Al-, con creazione di strutture cicliche di orto-sialato-disilosso, dalle quali è liberata NaOH, che reagisce nuovamente.



7° Stadio: policondensazione di Na-poli-(sialato-disilosso) ad albite, con la sua tipica struttura a catena feldspatica [14][18].

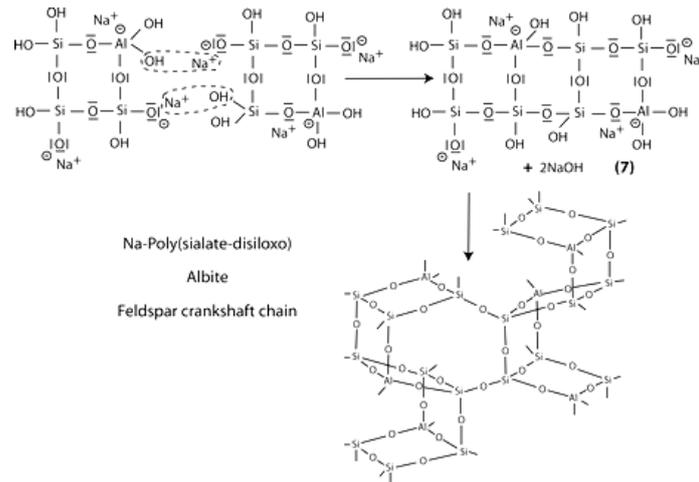


Figura 1.7 Schematizzazione del chimismo di formazione di un geopolimero [14][18].

Durante la reazione di geopolimerizzazione si forma una resina poliminerale, amorfa o semi-cristallina, che funge da collante per le materie prime a base alluminosilicatica che non hanno reagito o per le eventuali cariche che rendono funzionale il materiale, ottimizzando specifiche proprietà fisiche o meccaniche in funzione delle applicazioni alle quali sono destinati i prodotti finiti [3].

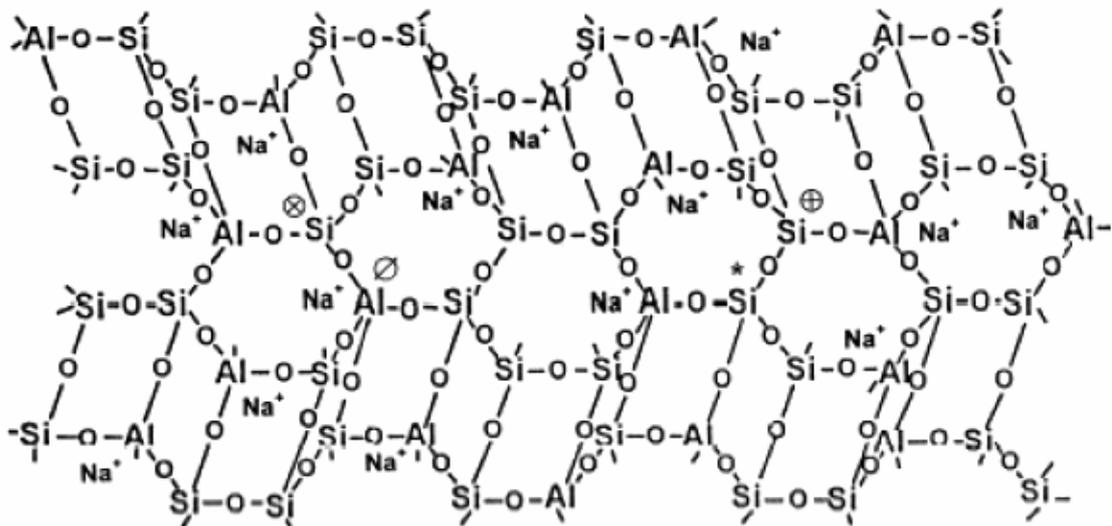


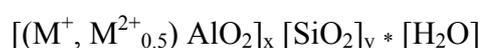
Figura 1.8 Ordine a breve raggio di una struttura geopolimerica [16].

Le variabili fondamentali nella produzione dei polysialati, utili a modificarne determinate caratteristiche in funzione della destinazione d'uso, sono i rapporti Si/Al, M_2O/Al_2O_3 e H_2O/M_2O , il tipo di catione inserito in struttura, la tipologia e la quantità delle eventuali cariche nonché le condizioni ed il tempo di maturazione.

1.5 Zeoliti, vetri e geopolimeri

La struttura di un minerale alluminosilicatico può essere vista come derivante dalla struttura silicatica per sostituzione di uno ione Si^{4+} con uno ione Al^{3+} . La carica negativa complessiva risultante da questa sostituzione deve essere compensata da altri ioni apportanti una carica positiva, come Na^+ , K^+ e Ca^{2+} . Il termine “zeolite”, derivante dalle parole greche zeo, “bollire” e lithos “pietra”, fu coniato nel 1756 dal mineralogista svedese A.F. Cronstedt che osservò come questi minerali, quando riscaldati, emettano bolle legate al rilascio di acqua interstiziale, senza però che si realizzi un collasso strutturale.

Le zeoliti sono la più ampia classe di tettoalluminosilicati, con oltre 200 differenti tipologie [4], caratterizzate da una formula generale:



dove M^+ è un catione alcalino e M^{2+} è un catione alcalino terroso. Le zeoliti si differenziano per i rapporti Si/Al e per le diverse strutture: in figura 1.9 è mostrato come una stessa struttura cristallina possa dare luogo, attraverso differenti connessioni, a numerosi prodotti con caratteristiche profondamente diverse gli uni dagli altri.

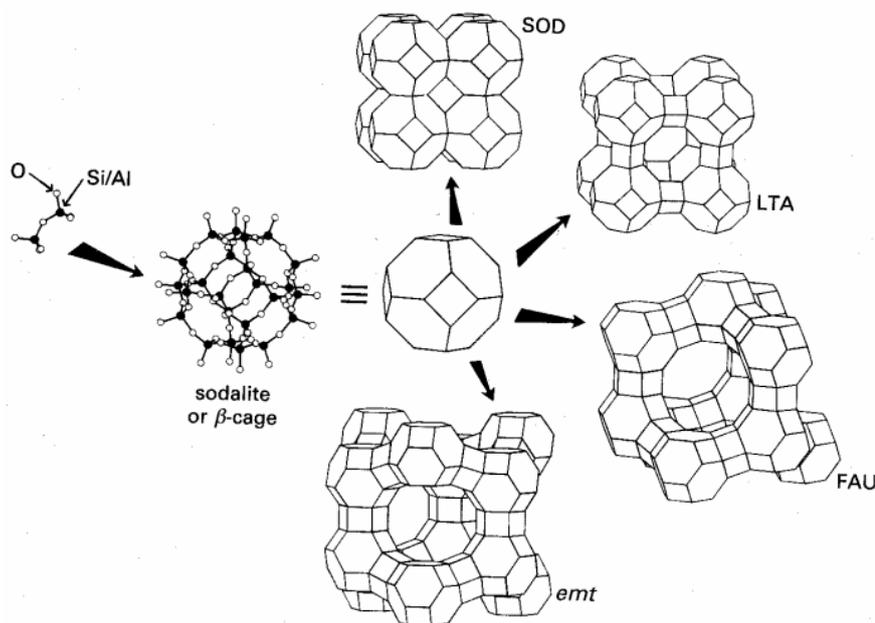


Figura 1.9 Formazione di diverse tipologie di strutture zeolitiche basate sull'unità sodalitica [19].

Analogamente ai geopolimeri, la struttura zeolitica è basata su tetraedri SiO_4 e AlO_4 , legati da atomi di ossigeno; le caratteristiche di stabilità termica e di resistenza agli acidi sono fortemente dipendenti dal rapporto Si/Al. Sia i geopolimeri che le zeoliti artificiali possono

essere prodotti a partire da meta-caolino e da una soluzione di idrossido di un metallo alcalino, ma differiscono principalmente per le condizioni di reazione a causa del diverso target finale: per i geopolimeri si desidera un materiale da amorfo a semi-cristallino, mentre per le zeoliti l'obiettivo è la produzione in alte rese di polvere cristallina con canali di interconnessione ben definiti, ottenibile attraverso un controllo accurato di **Error! Reference source not found.**:

- stechiometria della reazione, che può essere diversa da quella della zeolite finale;
- concentrazione dei reagenti;
- temperatura di reazione (compresa tra 90 e 300°C);
- pH;
- agitazione (con la possibile degradazione degli oligomeri sotto agitazione);
- invecchiamento del gele a T inferiore a quella di cristallizzazione;
- eventuale utilizzo di semi di cristallizzazione

In Tabella 1.2 è riportato uno schema delle principali differenze nei processi di sintesi di geopolimeri e zeoliti, mentre in figura 1.10 è rappresentata la correlazione fra la temperatura di cristallizzazione ed il rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ per entrambi i materiali.

	Sintesi di zeoliti	Geopolimerizzazione
Reagenti	Soluzione di Al complessi + soluzione di Si complessi	Materia prima solida fonte di Si-Al complessi + soluzione alcalina + silicato
Primo step di reazione	Nucleazione in soluzione	Leaching of Al-Si solid into paste
Seguenti step di reazione	Crescita di cristalli in soluzione	Diffusione e condensazione di Al e Si complessi in paste
Temperatura	90 –300 °C	Ambiente
pH	6-11	14
Prodotto	Zeolite cristallina	Miscela di gel e material prima Al-Si
Composizione	Formula stechiometrica	Composizione non stechiometrica
Struttura	Cristallo unico	Matrice da amorfa a semi-cristallina inglobante le particelle non reagite
Resistenza	Bassa	Alta

Tabella 1.2 Principali caratteristiche dei processi di sintesi delle zeoliti e dei geopolimeri [5].

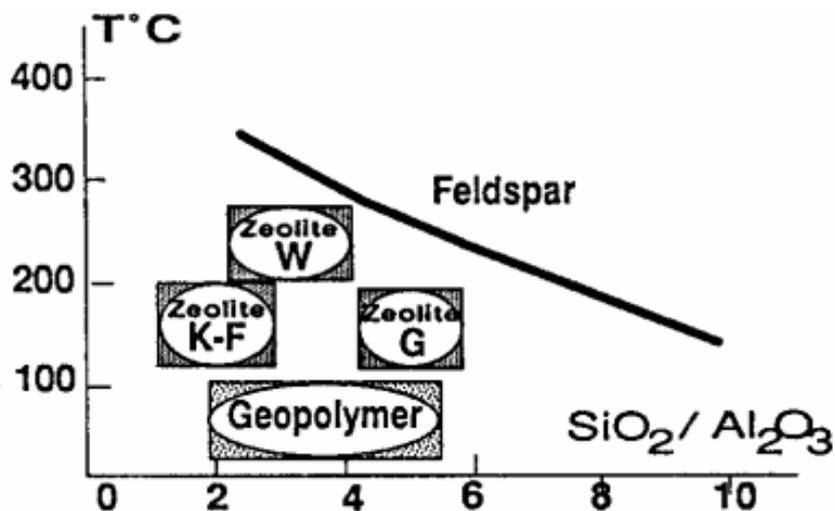


Figura 1.10 Temperatura di cristallizzazione per geopolimeri e zeoliti [5].

Un'ulteriore classe di composti basati su una struttura silicatica sono i vetri, prodotti inorganici di fusione che sono stati raffreddati a solidi rigidi senza subire cristallizzazione; essi possono contenere allumina per modificare la densità del fuso o le caratteristiche di stabilità termica **Error! Reference source not found.** I vetri Al/Si sono usati commercialmente in quanto possono resistere alle elevate temperature ed essere induriti chimicamente per scambio con metalli alcalini o alcalino-terrosi. Il processo di produzione dei vetri alluminosilicatici (e dei vetri in generale) è però molto differente da quello di geopolimeri e zeoliti: prodotto per raffreddamento rapido di un fuso generato ad alte temperature, il vetro non ha il tempo di cristallizzare e solidifica con una struttura amorfa analoga a quella della fase fluida.

1.6 Generalità sulle proprietà dei geopolimeri

I geopolimeri sono stati ampiamente studiati in relazione alla loro notevole versatilità in differenti campi applicativi, legata alla non infiammabilità ed alle notevoli proprietà meccaniche, superiori a quelle dei cementi tradizionali. In particolare, negli ultimi tempi sta crescendo la consapevolezza che materiali come i geopolimeri possano trovare un impiego sempre più ampio in funzione delle loro peculiari proprietà [21]:

- grande resistenza alla compressione ed all'abrasione;
- rapido e riproducibile indurimento;
- resistenza alla fiamma oltre i 1000 °C, senza emissione di gas tossici;
- grande resistenza agli acidi ed alle soluzioni saline;
- assenza di reazioni parassite con aggregati alcalini;
- minimo ritiro dimensionale e bassa conducibilità termica;

- adesione a cementi, acciaio, vetro e ceramica;
- ottima definizione superficiale dopo stampaggio.

Tutte queste caratteristiche non sono concentrate in un solo geopolimero, ma ogni composto ne evidenzia di diverse in funzione della formulazione e dei trattamenti subiti (Fig. 1.11).

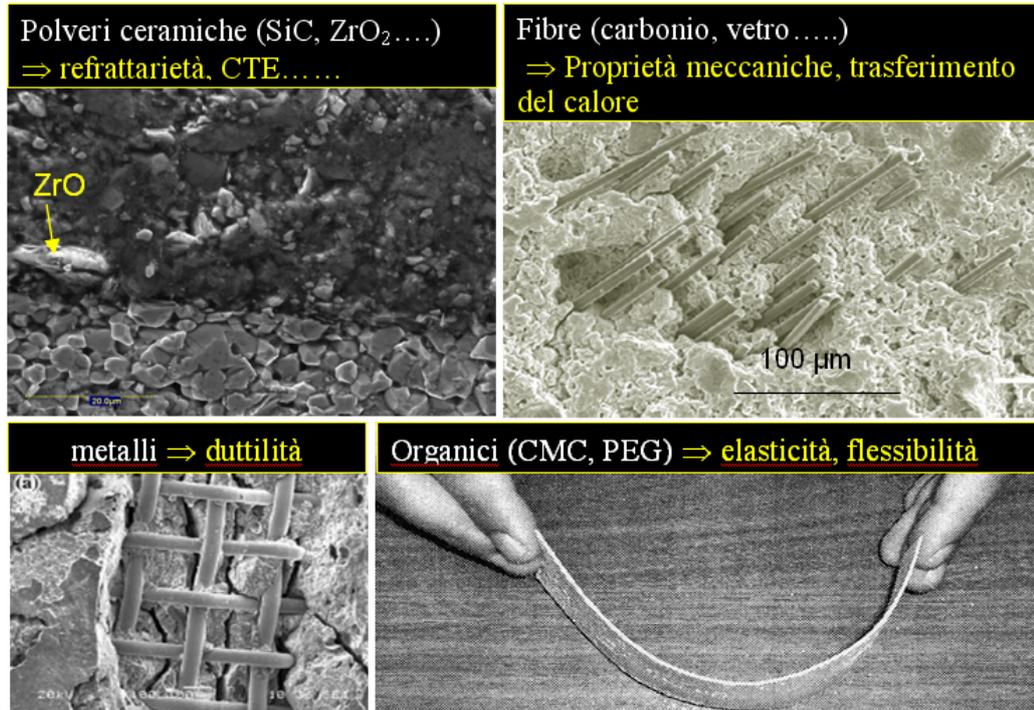


Figura 1.11 Materiali compositi a base geopolimerica: le cariche (polveri o fibre ceramiche, metalliche o organiche) impartiscono le proprietà fisiche e meccaniche ai materiali compositi [3].

1.6.1 Proprietà meccaniche dei geopolimeri

I geopolimeri posseggono un'eccellente resistenza meccanica attribuibile all'elevato grado di policondensazione; inoltre, la resistenza alla compressione viene utilizzata da molti ricercatori come metro di valutazione dell'avvenuta geopolimerizzazione [22], per questo è senza dubbio la caratteristica più indagata nei materiali geopolimerici. Per massimizzare la resistenza alla compressione occorre utilizzare materie prime ad elevata reattività. Le interazioni coinvolte nel processo di geopolimerizzazione che influenzano le proprietà meccaniche sono quelle tra le materie prime e tra esse e la fase di gel.

La caolinite, con una reattività relativamente bassa, consente un tempo sufficiente per queste interazioni ed, in ultima analisi, aumenta il grado di geopolimerizzazione. Un significativo miglioramento della resistenza alla compressione, accompagnata da una sostanziale riduzione del tempo di reazione, può essere raggiunto quando un materiale calcinato (per esempio le ceneri) viene aggiunto a materiali non calcinati, come la caolinite.

L'aumento della quantità di idrossido alcalino o la diminuzione di quella di silicato porta ad un incremento della resistenza meccanica nel geopolimero in quanto un eccesso di silicato inibisce l'evaporazione dell'acqua e la formazione della struttura geopolimerica; inoltre, l'idrossido favorisce la dissoluzione della matrice alluminosilicatica della materia prima. Anche il tipo di catione utilizzato influenza la resistenza meccanica del prodotto geopolimerico: K^+ essendo più basico rispetto ad Na^+ dà luogo ad una maggior velocità di ionizzazione e dissoluzione della matrice, favorendo la reazione di policondensazione; inoltre, le sue grandi dimensioni inducono la formazione di estesi silicati oligomeri con i quali $Al(OH)^4$ si lega preferenzialmente.

Per quel che riguarda, invece, il rapporto SiO_2/Al_2O_3 , la letteratura riporta come il valore ottimale per massimizzare il valore di resistenza a compressione sia compreso tra 3.16 e 3.46 [23], anche se altri autori hanno invece riportato come sia possibile massimizzare il carico di rottura nei geopolimeri a base di meta-caolino per un valore del rapporto compreso tra 2.30 e 3.80 [22].

Un altro fattore che gioca un ruolo chiave nell'ottenimento di un materiale con elevata resistenza alla compressione è la temperatura di consolidamento. A temperatura ambiente, la reazione tra la polvere reattiva e la soluzione attivante è molto lenta, mentre un trattamento iniziale a temperatura elevata catalizza la formazione di sistemi chimici appropriati. Trattando il materiale ad elevata temperatura si osserva inoltre un accorciamento dei tempi di reazione, con un valore massimo della resistenza alla compressione quando il materiale è indurito in un intervallo di temperatura compreso tra 30 e 90 °C.

L'andamento della resistenza a compressione con il tempo a differenti temperature di curing è riportata in figura 1.12: l'aumento della temperatura favorisce la dissoluzione delle specie reattive, tuttavia, trattare il campione a temperature superiori ai 90 °C per più di una decina di ore può comprometterne la resistenza meccanica; viceversa, l'indurimento a temperatura ambiente porta all'ottenimento di un materiale con una modesta resistenza alla compressione. La letteratura riporta valori di resistenza meccanica fino a 60 MPa per geopolimeri fly-ash-based trattati ad 85 °C per 5 h [24].

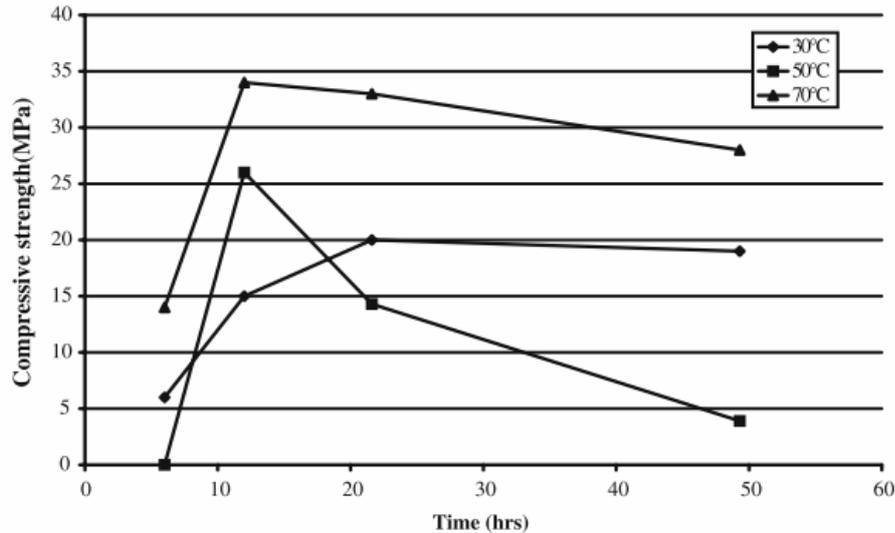


Figura 1.12 Resistenza alla compressione in funzione del tempo per differenti temperature di consolidamento [5].

Terminata la preparazione del campione, la resistenza alla compressione aumenta con il tempo in relazione al procedere del processo di polimerizzazione; questo aumento non è tuttavia non significativo oltre le 48 h, come mostrato in figura 1.13. Riassumendo, si può dire che la resistenza alla compressione decresce in funzione di un curing prolungato a temperature relativamente basse oppure per un curing di breve durata a temperature superiori a 90 °C. Questo comportamento è il risultato di una disidratazione e di un eccessivo ritiro legati ad una contrazione del gel che non agevola la successiva trasformazione ad una fase semi-cristallina [5]. Infine, occorre sottolineare come i geopolimeri mostrino un basso creep ed un ritiro durante l'essiccamento pressoché nullo.

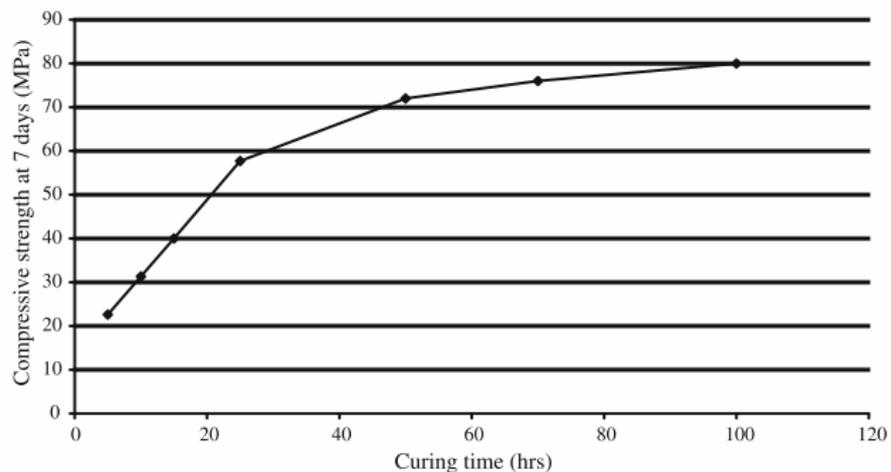


Figura 1.13 Effetto del tempo di consolidamento sulla resistenza alla compressione [5].

1.6.2 Proprietà termiche dei geopolimeri

Come descritto in precedenza (paragrafo 1.2), Davidovits sviluppò i geopolimeri a seguito di una serie di catastrofici incendi alimentati dalle comuni plastiche organiche, con lo scopo di produrre materiali polimerici non infiammabili e non combustibili; la figura 1.15 mostra come un composito a matrice geopolimerica non bruci anche se sottoposto alla fiamma diretta.



Figura 1.14 Il polimero epossidico (a sinistra) brucia mentre il composito polimero epossidico/geopolimero (a destra) resiste ad una fiamma diretta a 1200 °C [11].

I geopolimeri contengono tre tipi di acqua che può essere eliminata durante il riscaldamento:

- acqua legata fisicamente;
- acqua legata chimicamente;
- gruppi idrossilici OH⁻.

Il termogramma riportato in figura 1.16 mostra il comportamento di un geopolimero fino a 400 °C: l'analisi TGA riporta tre differenti perdite di peso legate a questi tre differenti tipi di acqua contenuti nel prodotto geopolimerico: tra 20 e 100 °C viene rimossa l'acqua legata fisicamente, tra 100 e 300 °C si ha la perdita di peso legata all'eliminazione dell'acqua legata chimicamente ed oltre questa temperatura si ha la deidrossilazione dei gruppi OH⁻ e conseguente policondensazione in legami Si-O-Si, con collegamento delle micelle geopolimeriche attigue.

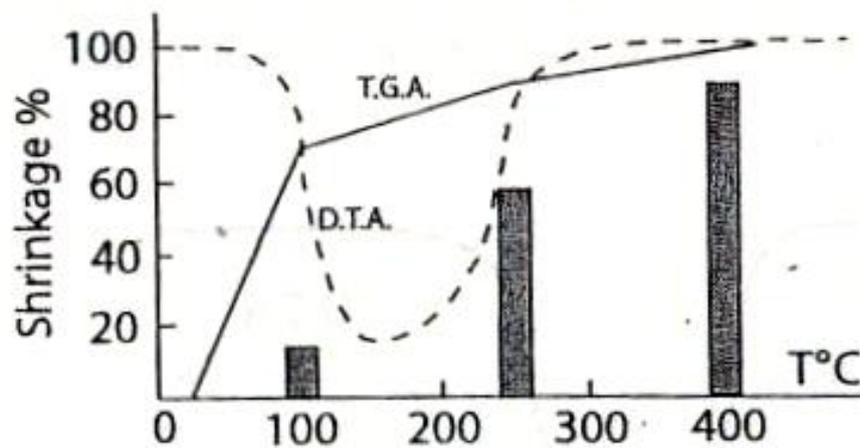


Figura 1.15 Ritiro percentuale e ritiro percentuale relativo di un K-geopolimero (sialato-silosso) in funzione delle reazioni di disidratazione e deidrossilazione [25].

Le barre verticali mostrano invece il ritiro percentuale generato dalla perdita di acqua misurato alla fine di ogni fase. Del ritiro totale del 2.5%, il 15% avviene oltre i 100 °C, il 50% oltre i 250 °C e l'80% oltre i 400 °C. Si noti come il 70% dell'acqua di reazione sia fisicamente legata, ed evaporando prima dei 100 °C provochi solo un modesto ritiro; questa apparente contraddizione può essere giustificata con la formazione di una microporosità all'interno del materiale durante l'evaporazione. Il rimanente 30% di acqua all'interno del manufatto è quindi responsabile del 90% del ritiro totale, quando il campione è scaldato da 20 a 400 °C.

Una completa disidratazione comporta alcuni cambiamenti irreversibili nella struttura che stabilizzano il geopolimero in eventuali ulteriori trattamenti termici; in questa condizione i prodotti geopolimerici presentano lo stesso comportamento dei ceramici tradizionali, con un'espansione termica reversibile ed un ritiro irreversibile legato ai cambiamenti strutturali (Fig. 1.17)

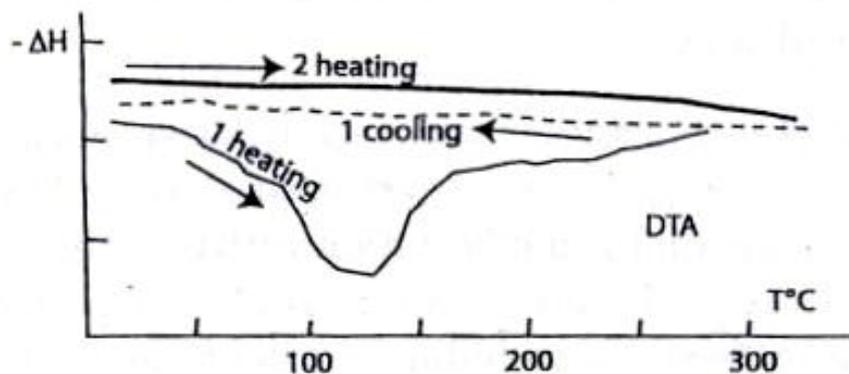


Figura 1.16 DTA del primo e secondo riscaldamento di un K- poli (sialate-siloso) [25].

Durante il primo riscaldamento il campione mostra un ampio picco endotermico attribuibile alla suddetta evaporazione; successivamente il campione viene raffreddato (1st cooling) e se riscaldato nuovamente (2nd heating) non presenta alcun picco endotermico, con una curva DTA piatta. La Tabella 1.3 riporta un confronto tra i coefficienti di espansione termica di alcuni geopolimeri commercialmente disponibile e quelli di alcuni materiali tradizionali.

Si/Al	Geopolimero	$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	Materiale di confronto
2	K-PSS	4	Ceramica
3	K-PSDS	6	Grafite, resine epossidiche
3,5	F,M-PSDS-1	10	Acciaio
5	F,M-PSDS-2	15	Rame
20	F,M-PSDS-3	25	Alluminio

Tabella 1.3 Coefficienti di espansione termica di alcuni geopolimeri e confronto con alcuni materiali di uso comune [25].

Questi dati dimostrano come il coefficiente di espansione termica dipenda significativamente dal rapporto Si/Al [25]. Anche la resistenza all'esposizione termica, generalmente valutata sulla base della diminuzione della resistenza meccanica dopo che il materiale è stato sottoposto al ciclo termico desiderato, dipende da questo rapporto,: in particolare un incremento del rapporto Si/Al oltre un valore di 1.5 conduce ad un miglioramento della resistenza ad un ciclo termico fino a 800 °C. Inoltre, i geopolimeri ottenuti mediante attivazione con idrossido e silicato di potassio presentano una minore regressione del carico di rottura dopo l'esposizione termica rispetto ai geopolimeri equivalenti ottenuti con idrossido e silicato di sodio [26]. Infine, è importante sottolineare come questi

materiali vengano considerati buoni isolanti termici: per esempio, se un lato di un pannello di geopolimero a base di ceneri volanti dello spessore di 10 mm viene esposto ad una fiamma diretta a 1100 °C, sul lato opposto è possibile misurare una temperatura superficiale di soli 440-470 °C [27].

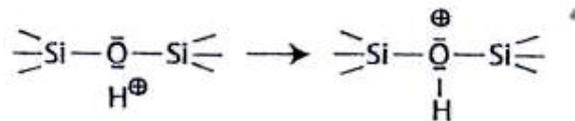
1.6.3 Proprietà chimiche

Le principali proprietà chimiche dei geopolimeri possono essere così riassunte:

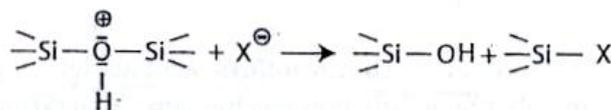
- leaching in acqua dopo 180 giorni = $K_2O < 0,015\%$;
- assorbimento d'acqua = $< 3\%$;
- permeabilità idraulica = 10^{-10} m/s;
- resistenza all'acido solforico al 10% = 0,1% di massa persa per giorno;
- resistenza all'acido cloridrico al 5% = 1% di massa persa per giorno;
- resistenza all'ammoniaca = nessuna perdita di peso;
- resistenza ai solfati = ritiro di 0,02% per giorno.

Questi dati mostrano come i geopolimeri siano sostanzialmente inerti e vengano attaccati solo dall'acido cloridrico concentrato. I dati disponibili sulle proprietà chimiche dei geopolimeri si riferiscono essenzialmente alla resistenza alla corrosione da acidi, che viene essenzialmente valutata in base alla perdita di peso percentuale, anche se è possibile trovare dati relativi al calo della resistenza alla compressione dopo l'attacco acido. La scissione è regolata dalla relativa suscettibilità del legame Si-O-Si all'attacco del protone e non dalla rottura del legame Si-O-Al poiché protetto dal catione metallico (Na, K, Ca). Il processo di dissoluzione segue i seguenti stadi:

- 1° stadio: attacco del protone al doppietto elettronico dell'ossigeno silossanico.



- 2° stadio: conseguente scissione e formazione del legame silossano/silosso; decomposizione del complesso ossonio con formazione di un'unità silanolica Si-OH e di un legame silicio-anione, Si-X.



Paragonando le perdite di peso di campioni di vari materiali dopo l'attacco con un acido concentrato (Fig. 1.18) risulta evidente l'elevata inerzia chimica dei geopolimeri, in particolare rispetto al cemento Portland ordinario [28].

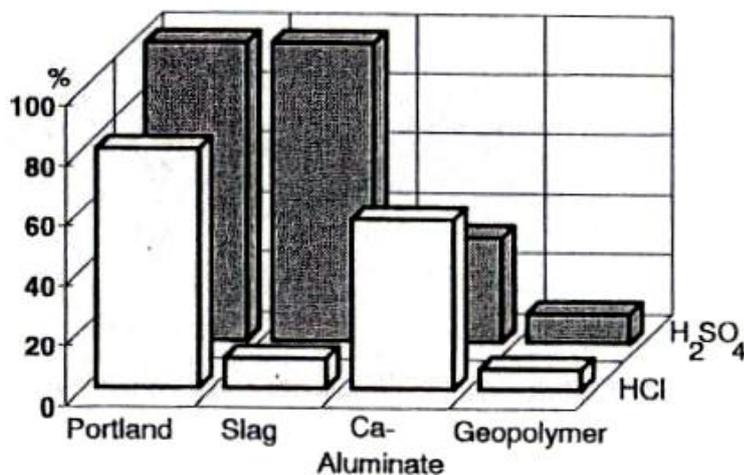


Figura 1.17 Perdita di peso percentuale per differenti materiali in soluzioni acide al 5% [28].

1.7 Applicazioni di geopolimeri e dei relativi compositi

Nel suo sito web, Davidovits [14] riporta numerosi esempi di materiali compositi a base di geopolimeri e cemento che migliorano la sicurezza dei viaggi aerei e l'efficienza degli aeroporti: "Un jet si sta preparando a decollare da New York mentre su una pista d'atterraggio di Los Angeles si sta cominciando a posare del calcestruzzo. L'aeroplano è equipaggiato con un "registratore elettronico di volo" (scatola nera) racchiuso in un geopolimero resistente al fuoco, brevettato dalla multinazionale S.F.I.M. La stessa cabina del jet è stata resa a prova di fuoco con pannelli di un composito carbonio (Geopolymite[®]) e quadri isolanti (Willit[®]) fatti di Trolit[®]. Il jet è anche equipaggiato con un filtro dell'aria a prova di fuoco della Sofiltra-Camfil. Vari componenti strutturali del jet, a base di una lega superplastica di alluminio sono stati preparati a 540 °C, usando Geopolyceram[®]. Quando l'aereo è pronto all'atterraggio a Los Angeles, la pista riparata con il calcestruzzo Pyrament[®] è pronta a riceverlo". E' pertanto evidente come i geopolimeri, sia puri o rinforzati con cariche, trovino già applicazioni in molti campi dell'industria, quali l'industria aerospaziale, quella dell'automobile e dei loro accessori, le fonderie dei metalli non ferrosi e la metallurgia, l'ingegneria civile, l'industria delle plastiche, il trattamento dei rifiuti, il restauro, l'arte e le decorazione, i biomateriali; ecc..

1.7.1 Applicazioni per alte temperature e a prova di fuoco

La principale caratteristica dei geopolimeri è la loro peculiare resistenza alle elevate temperature ed alla fiamma diretta; esempi di applicazioni tipiche per queste proprietà sono gli stampi per fonderia, i pannelli e le pareti isolanti-coibentanti, i materiali resistenti al fuoco per automobili e aerei, i pannelli geopolimerici espansi per l'isolamento termico, i refrattari, gli adesivi, i leganti ed i rivestimenti per elevata temperatura. Queste applicazioni richiedono materiali geopolimerici ad elevata tecnologia, sviluppati principalmente da materie prime come il meta-caolino e/o di origine sintetica (silice e allumina) per un miglior controllo composizionale. I geopolimeri derivati da meta-caolino necessitano nella fase di sintesi di molta acqua, con un consolidamento a circa 80°C, essendo troppo "morbidi" per un utilizzo nel campo delle costruzioni.

Pechiney, il quarto maggior produttore mondiale di prodotti a base di alluminio, ha brevettato alcuni materiali refrattari a base geopolimerica per la formatura in sicurezza di leghe corrosive Al/Li allo stato liquido. La ricerca congiunta tra Catawba Resources Inc. (Stow, OH USA) e l'Università dell'Illinois ha sviluppato stampi geopolimerici compositi per la lavorazione dei metalli fusi. La produzione di leghe Fe-Si e Fe-Mn per il mercato dell'acciaio include il colaggio del metallo fuso a 1425 °C. Finora si utilizzavano grandi stampi di Ni, tuttavia gli stampi compositi a base geopolimerica sono meno costosi e possiedono la maggior parte dei requisiti richiesti: alta stabilità termica (1528 °C), elevata resistenza meccanica, basso coefficiente di espansione termica, elevata temperatura di ossidazione, facile estrazione, lungo ciclo di vita e stabilità in ambiente alcalino. Inoltre, non è richiesto il preriscaldamento degli stampi.

Diversamente dai compositi polimerici convenzionali, i compositi geopolimerici rinforzati con fibre di carbonio non bruciano o rilasciano fumi anche se esposti ad elevati flussi di calore, al massimo sinterizzano, fondono e/o dilatano. Pertanto sono adatti come materiali per le cabine degli aerei (soffitti, pavimenti, decorazioni a prova di fuoco, contenitori per lo stivaggio, isolamento dei fili elettrici, ecc). In Francia, come citato in precedenza, è stata brevettata dalla S.F.I.M. una scatola nera racchiusa in un geopolimero resistente al fuoco ed i jet sono inoltre equipaggiati con filtri resistenti al fuoco della Sofiltra-Camfil. Per la Northrop Aviation, è stato utilizzato un prototipo di composito fibra di C/SiC/geopolimero per un nuovo bombardiere della USAF. Infine, in Formula 1, il sistema di scarico di alcune monoposto è stato dotato di uno scudo termico a base di un composito fibra di C/geopolimero, sostituendo il più costoso e pesante titanio. I geopolimeri sono utilizzati nel processo di produzione di molti materiali: nella manifattura del vetro, anelli di materiale composito sono installati sui rulli

affinché sopportino la temperatura di esercizio di 750 °C. La manipolazione a caldo durante la manifattura delle bottiglie di vetro include molle d'estrazione e vari dispositivi per la movimentazione protetti da materiali geopolimerici.

Aremco Products (Valley Cottage, NY USA) e Sauereisen (Pittsburgh, PE USA) hanno sviluppato e commercializzato adesivi inorganici, rivestimenti, sigillanti e stucchi per substrati ceramici, metallici e vetrosi per apparecchi elettrici, meccanici, metallurgici e sensoristici operanti fino a 1700 °C. Tipiche applicazioni e relative proprietà chiave sono:

- Bruciatori IR – adesione delle piastre riscaldanti a diversi substrati.
- Assemblaggio di punte di accensione – adesione alla ceramica.
- Sensori – vetro legato a leghe metalliche.
- Filtri per alta temperatura – adesione del filtro alla sede metallica.
- Lampade – annegamento con una resina inorganica dielettrica delle lampadine in sede (Fig. 1.19 a sinistra).
- Resistori – incapsulazione delle resistenze (Fig. 1.19 a destra).
- Termocoppie – assemblaggio dei componenti.
- Elementi riscaldanti: annegamento con una resina inorganica dielettrica degli elementi.

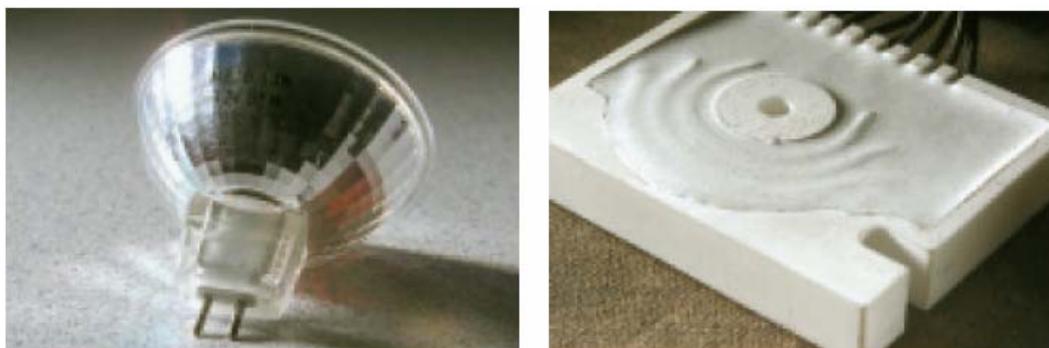


Figura 1.18 Esempi di lampada e resistore assemblati con resine inorganiche geopolimeriche dielettriche.

1.7.2 Industria delle costruzioni edili e civili

La versatilità di questi prodotti deriva dalla loro formulazione composita, che utilizza polveri ceramiche, vetrose o ossidi metallici per ottimizzare specifiche proprietà quali il coefficiente di espansione termica, la conducibilità termica, la resistenza dielettrica e la resistenza chimica. Le applicazioni nell'ambito delle costruzioni edili e civili si possono così riassumere:

- miscele di cementi per applicazioni strutturali;
- cementi con elevata resistenza agli acidi ed al fuoco;

- riparazione esterna ed ammodernamento di vecchie strutture;
- materiali da costruzione a bassa tecnologia;
- piastrelle e mattoni a basso impatto energetico.

Dal punto di vista della “chimica verde” e dello sviluppo sostenibile, i cementi geopolimerici possono contribuire alla mitigazione del surriscaldamento globale sostituendo il cemento Portland, che si ottiene per calcinazione di carbonato di calcio e di silico-alluminati a circa 1450 ° C, con produzione di grandi quantità di CO₂, gas con significativo effetto serra. Si può stimare che i materiali a base geopolimerica riducano l’emissione di CO₂ di circa l’80%, poiché non necessitano di elevate temperature di calcinazione. Inoltre, utilizzano ceneri volanti (prodotti di scarto delle centrali industriali) o rocce naturali e possono essere riciclati come aggregati per esempio nelle sedi stradali. Per questi motivi i geopolimeri sono considerati “environmentally friendly materials” per l’industria delle costruzioni. Oltre al contributo al surriscaldamento globale, un altro difetto del cemento Portland è la durata (20 anni o meno), essendo un cemento idraulico, formato principalmente da un gele colloidale di calcio-silicati idrati e calcio idrossido. Esposti a stress ambientali come le piogge acide, questi composti formano gesso, mentre l’instabilità termodinamica dei calcio-silicati idrati tende a farli ritrasformare in carbonato di calcio e silice. Infine, il calcestruzzo ottenuto da cemento Portland esplose durante gli incendi, a causa della sua natura idraulica cioè dell’acqua intrappolata nella struttura.

I cementi a base geopolimerica hanno una lunga durata in funzione della loro inerzia chimica, in particolare rispetto agli acidi, dell’alta resistenza meccanica (data dalla struttura polimerica 3-D) e dell’elevata refrattarietà dovuta all’assenza di acqua o composti organici nella struttura. Nel caso del calcestruzzo geopolimerico derivato da ceneri volanti, il costo è generalmente inferiore di circa un 10–30% rispetto a quello ottenuto dal cemento Portland. Inoltre, le caratteristiche tecnologiche del geopolimero mostrano promettenti miglioramenti: il calcestruzzo geopolimerico sviluppa un’elevata resistenza alla compressione già nelle prime ore dopo l’attivazione alcalina (60–70 MPa dopo 24 h), ha una grande stabilità dimensionale del legante e capacità di proteggere l’armatura d’acciaio.

I cementi Portland miscelati (o Portland Blended Cements) a presa rapida sono miscele di cemento Portland e leganti geopolimerici, ottenuti dall’addizione di scorie d’altoforno ai leganti geopolimerici. La presa rapida è dovuta alla compatibilità tra il gele del cemento Portland ed il geopolimero. I cementi Portland miscelati sono già stati commercializzati come PYRAMENT[®] Blended Cements dalla Lone Star Industries (USA) [13] o come cemento “F” in Finlandia. Il PYRAMENT[®] consiste di un 80% di cemento Portland ed un 20% di materie

prime geopolimeriche, ed è un materiale ideale per la riparazione delle piste d'atterraggio, per le pavimentazioni industriali e le autostrade. Nel caso delle piste, un indurimento di 4-6 h è sufficiente per permettere l'atterraggio di un Airbus. Il cemento geopolimerico raggiunge una resistenza alla compressione di 20 MPa dopo 4 h, mentre il semplice calcestruzzo impiega parecchi giorni. Comunque, la difficoltà a mantenere una miscela compatta ha limitato il successo del PYRAMENT[®], nonostante sia estremamente promettente.

Le infrastrutture, come ad esempio i ponti, degradano per la corrosione del rinforzo d'acciaio contenuto nel cemento armato da parte dell'acqua salata e dei composti anti-gelo. Un metodo di riparazione del calcestruzzo e delle strutture murarie consiste nell'applicazione di fogli flessibili compositi a matrice organica rinforzati con fibre. Per questa applicazione, in particolare nel caso di architravi e colonne all'interno di edifici, l'infiammabilità è un problema molto rilevante. Il rischio d'incendio limita l'uso dei polimeri organici nelle infrastrutture, sovrastando ogni vantaggio di resistenza meccanica, rigidità e resistenza alla corrosione. I bendaggi a matrice organica possono quindi essere sostituiti da geopolimeri rinforzati con fibre di C, che non s'incendiano, non bruciano né rilasciano fumo anche dopo una lunga esposizione ad una fiamma viva, mantenendo oltre il 60% dell'originale resistenza alla flessione dopo una simulazione d'incendio. È anche possibile produrre elementi infrastrutturali prefabbricati, come architravi e colonne (Fig. 1.20), da geopolimeri a base di ceneri: in questo caso non si utilizza il cemento Portland, ma è necessario un indurimento a 80 °C.



Figura 1.19 Produzione di architravi: a) stampo con gabbia di rinforzo; b) compattazione; c) riscaldamento; d) architravi.

1.7.3 Stoccaggio di rifiuti tossici

Come i materiali zeolitici, anche i geopolimeri sono in grado di assorbire i rifiuti chimici tossici, immobilizzando gli elementi pericolosi entro la matrice geopolimerica ed agendo come

legante per convertire lo scarto semi-solido in un solido coeso. Come riportato da Davidovits, le tecnologie di immobilizzazione hanno tre obiettivi principali:

1. sigillare i materiali pericolosi in un monolite impermeabile: i materiali geopolimerici non conducono quantitativi misurabili di acqua e sono resistenti agli attacchi acidi;
2. progettare una matrice solida che leghi gli elementi pericolosi, riducendone la mobilità: le sostanze inquinanti sono intrappolate nella struttura geopolimerica tridimensionale;
3. produrre un monolite duraturo che superi gli stress ambientali: le antiche strutture romane in calcestruzzo come ad esempio il Colosseo (2.000 anni) offrono una documentazione storica della notevole durata dei cementi a base geopolimerica.

La tecnologia GEOPOLYTECH, sviluppata nell'ambito di un progetto di ricerca europeo da B.P.S. Engineering (Wismut D) e da Cordi-Gèopolymère (F), offre un metodo di incapsulazione e contenimento a lungo termine di fanghi tossici, pericolosi o radioattivi, di pozze di decantazione e rifiuti semisolidi degli impianti di trattamento delle acque. Eccellenti risultati sono stati ottenuti con elementi altamente tossici quali metalli pesanti, uranio, radio, arsenico ed idrocarburi. Alla fine degli anni novanta, è stata condotta una sperimentazione pilota nell'impianto di trattamento acque della miniera della Wismut a Aue (D), usando la tecnologia precedentemente sviluppata per la solidificazione con cemento Portland, ma utilizzando cementi geopolimerici. Il procedimento consiste nel colaggio dei geopolimeri miscelati con le sostanze tossiche in stampi cubici di acciaio di 1 m³, il materiale consolidato viene poi tolto dagli stampi e trasportato in un sito di stoccaggio. Gli ottimi risultati conseguiti, hanno evidenziato la maturità tecnologica dei cementi a base geopolimerica [3][11].

1.7.4 Restauro di beni culturali

Una particolare applicazione, affine all'obiettivo di questo lavoro di tesi, ha visto l'impiego di compositi geopolimerici come adesivi e materiali strutturali nel rinforzo di una statua in terracotta raffigurante la Vergine con il Bambino e S. Giovannino (Fig. 1.21), appartenente alla collezione della National Gallery di Praga (CZ), restaurata grazie alla collaborazione tra la scuola di restauro dell'Accademia delle Belle Arti, l'Accademia delle Scienze Ceca ed i laboratori dell'Istituto di Chimica Tecnologica, tutti a Praga (CZ).



Figura 1.20 Vista frontale della statua prima del restauro [29].

Dopo una preliminare pulizia per riportare in superficie il colore originario dell'opera e determinare l'estensione del danneggiamento, è stata effettuata un'analisi XRD sul materiale della statua così da stabilire i componenti da aggiungere alla matrice geopolimerica. Quest'ultima è stata preparata a partire da due argille caoliniche, della quali una ad alto contenuto di ferro che, durante il trattamento termico dell'argilla (750 °C per 6 h), provoca il viraggio della polvere verso un colore rosso simile a quello della terracotta originaria. Gli additivi (sabbia di silice, gesso, argilla montmorillonitica e scisti naturali cotti in diverse percentuali) sono stati selezionati per avvicinare la composizione chimica del materiale originale.

Nel caso in esame, la matrice geopolimerica adatta all'applicazione aveva i seguenti rapporti caratteristici: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.65$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.67$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 16.00$. Per ottenere una consistenza adatta all'applicazione, la miscela è stata utilizzata dopo un'ora dalla sua preparazione; dopo la miscelazione si assiste ad un incremento della viscosità, dovuto alla reazione di policondensazione, che permette un'agevole applicazione e modellamento della pasta geopolimerica, evitando che la struttura, una volta assemblata, collassi sotto il suo stesso peso. Il materiale composito a matrice geopolimerica è stato in questo caso utilizzato non solo come adesivo tra le parti danneggiate della statua, ma anche come riempitivo delle fessure,

delle lacune e per creare uno scheletro di rinforzo strutturale per la parte frontale della statua (Fig. 1.22). L'indurimento della pasta geopolimerica, realizzato a temperatura ambiente, copriva un arco temporale piuttosto ampio (circa 12 h) e permetteva quindi una lunga lavorabilità del materiale d'apporto [29].



Figura 1.21 Strisce di rinforzo geopolimerico posizionate nella parte interna della vista frontale della statua [29].

1.8 Variabili preparative

Come riportato nei paragrafi precedenti, le proprietà dei materiali geopolimerici possono essere modulate in funzione delle previste applicazioni. Le materie prime influenzano notevolmente le caratteristiche del prodotto finito, per cui risulta indispensabile conoscere approfonditamente la loro composizione e struttura chimica. I geopolimeri vengono sintetizzati per reazione tra una polvere reattiva di varia natura ed una soluzione attiva, generalmente silicato e/o idrossido di un catione alcalino o alcalino-terroso. Alla miscela così ottenuta possono poi essere aggiunte cariche o rinforzi, la cui natura dipende dall'utilizzo previsto per il materiale finito.

1.8.1 Caratteristiche della polvere reattiva

Le polveri reattive più comunemente utilizzate nelle reazioni di geopolimerizzazione sono le ceneri volanti, le scorie d'altoforno, la pula di riso e le argille caolinitiche (o caolini) o bentonitiche; in alcuni casi è stato riportato anche l'utilizzo di silice ed allumina, principalmente utilizzate per modificare il rapporto Si/Al del prodotto geopolimerico. La larga maggioranza degli studi sui geopolimeri riporta l'impiego come polveri reattive di ceneri

volante o di caolini calcinati. Le ceneri volanti sono scarti industriali con un elevato contenuto di ossidi alcalini ed alcalino-terrosi [30] ed una distribuzione granulometrica abbastanza allargata, nella quale le differenti frazioni granulometriche si differenziano anche nella composizione elementare. Per contro, i caolini contengono elevati livelli di impurezze e distribuzioni granulometriche più omogenee [6].

Il termine “cenere volante” viene utilizzato per il particolato fine prodotto da centrali che bruciano combustibili solidi; generate in grande quantità nelle centrali termiche a carbone, sono un’ottima materia prima per i geopolimeri per l’elevato contenuto di silice ed allumina, l’alto grado di amorfizzazione (dovuto al rapido raffreddamento) e le proprietà pozzolaniche. Le ceneri volanti furono inizialmente utilizzate nei cementi Portland non solo come materiali pozzolanici e per migliorare le proprietà reologiche, ma anche per ridurre le reazioni alcaline complessive (o alkali-aggregate). A partire dagli anni ’90 del secolo scorso invece, è stata estensivamente investigata la sintesi di geopolimeri a partire da questa materia prima e le proprietà dei prodotti ottenuti [30].

I caolini sono materie prime naturali di origine sedimentaria, costituite da numerosi minerali e contengono varie impurezze che si sono in parte aggiunte durante il trasporto ai bacini di sedimentazione [30]. I caolini contengono prevalentemente il minerale argilloso denominato caolinite, sono relativamente plastici e vengono utilizzati, se poveri di ossidi coloranti, nella produzione di ceramiche fini (terraglie, gres artistici, vitreous e porcellane) o, nel caso opposto, per la produzione di refrattari. La caolinite è costituita essenzialmente da due unità strutturali che formano degli strati paralleli in una struttura fillosilicatica:

a) tetraedri formati da uno ione Si^{4+} circondato da quattro ioni O^{2-} ai vertici (Fig. 1.23a);

b) ottaedri formati da uno ione Al^{3+} circondato da sei ossidrili OH^- ai vertici (Fig. 1.23c).

I primi si dispongono secondo uno schema esagonale planare mettendo in comune gli ossigeni delle basi (Fig. 1.23b), mentre i secondi formano uno strato piano mettendo in comune gli ossigeni tra ottaedri adiacenti (Fig. 1.23d).

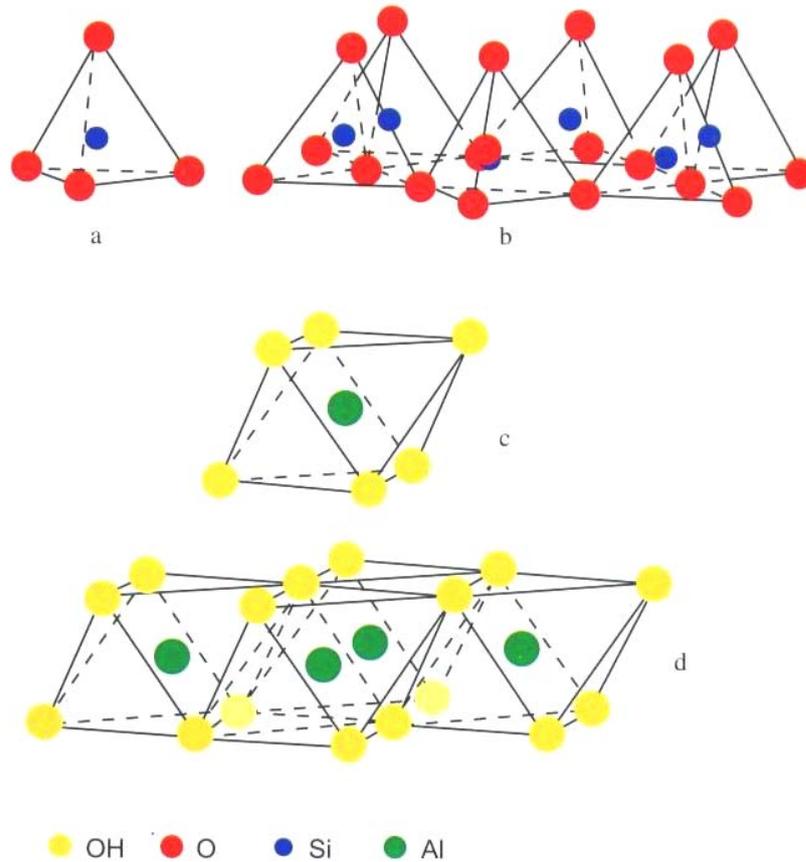


Figura 1.22 Unità tetraedriche ed ottaedriche e relativi foglietti formati dalla loro unione [30].

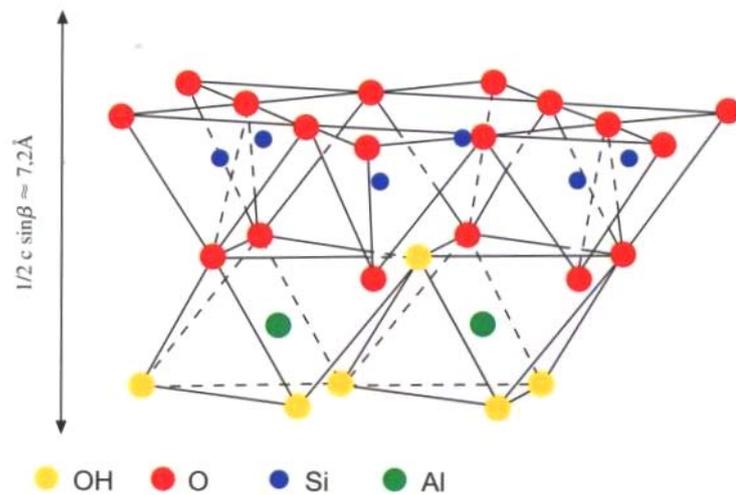


Figura 1.23 Pacchetto T:O costituente i due strati di minerali argillosi del gruppo halloysitico e della caolinite [30].

La ripetizione bidimensionale delle unità tetraedriche ed ottaedriche e la sovrapposizione dei foglietti così ottenuti dà origine alla struttura lamellare della maggior parte dei minerali argillosi; la caolinite presenta una struttura cristallografica nella quale uno strato di tetraedri è unito ad uno di ottaedri per formare un foglietto T:O = 1:1 (Fig. 1.24). Le unità ripetitive

interagiscono attraverso legami tipo ponti ad idrogeno tra il piano delle unità tetraedriche di un pacchetto ed il piano delle unità ottaedriche del pacchetto successivo, con uno spessore del doppio strato di 7.2 Å. La presenza di molecole d'acqua nell'interstrato porta ad una minore forza del legame tra le unità ripetitive ed a un maggior spessore (circa 10 Å), tuttavia un riscaldamento a 60-70 °C è sufficiente ad eliminare quest'acqua ed a riportare lo spessore del doppio strato al primo valore [30].

Nella produzione di geopolimeri, i caolini possono essere utilizzati come tali o dopo calcinazione a temperature superiori a quella di deidrossilazione, con una netta predominanza del secondo caso. Infatti, in assenza di un trattamento termico, la reattività della polvere è talmente bassa da richiedere l'impiego congiunto di altre materie prime, generalmente calcinate, come ceneri volatili [32]. La calcinazione di caolini porta alla trasformazione della caolinite in meta-caolinite, una fase amorfa con un'elevata reattività, che giustifica l'uso del caolino calcinato nella produzione di geopolimeri [33].

1.8.2 Calcinazione dei caolini

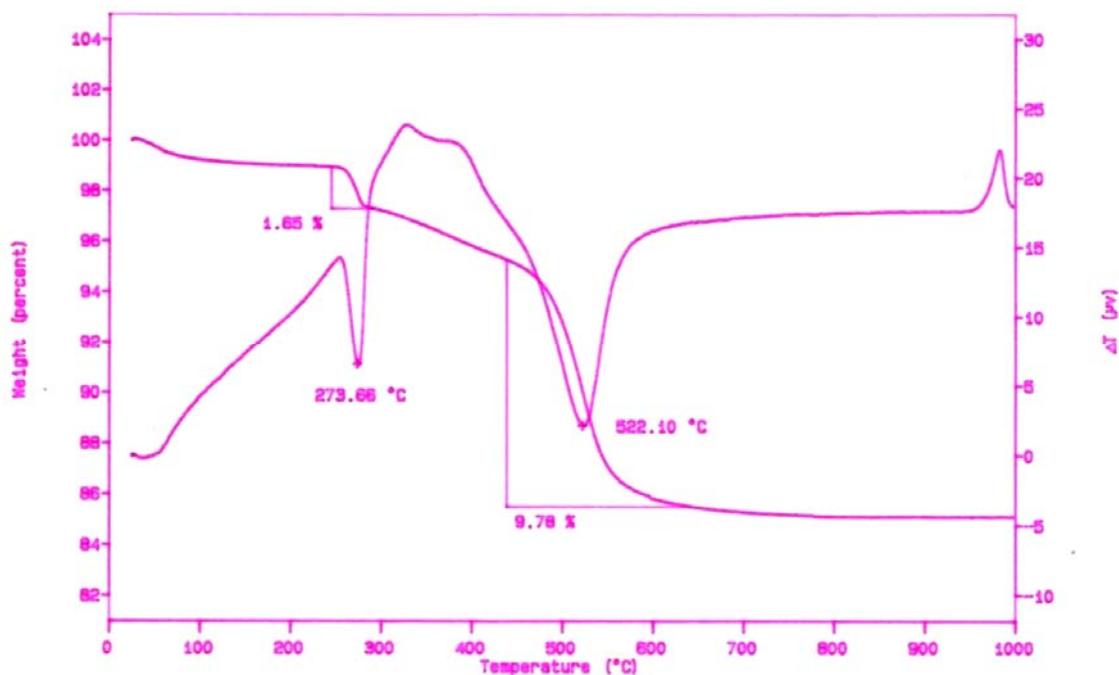


Figura 1.24 Analisi TGA e DTA di un caolino contenente gibbsite.

L'uso di argille calcinate come additivi pozzolanici per i cementi è conosciuto fin dai tempi dei Romani, mentre l'utilizzo di caolini calcinati come additivi per cementi e calcestruzzi è diventato molto popolare in tempi più recenti, generando un interesse sul processo di meta-caolinizzazione delle argille, ancora oggi non completamente chiarito [34].

Largamente utilizzati nella produzione di geopolimeri a base alluminosilicatica, i meta-caolini sono i prodotti della calcinazione di vari caolini a temperature superiori a quella di deidrossilazione della caolinite, in accordo con l'analisi termica gravimetrica e differenziale (TGA e DTA) riportata in figura 1.25.

La curva DTA mostra tre picchi endotermici ed un picco esotermico: il primo picco endotermico, sotto i 100 °C, è attribuibile al rilascio dell'acqua adsorbita nei pori e sulla superficie del campione [35] ed alla perdita dell'acqua zeolitica, ovvero quella presente negli interstrati di caolinite [33]. Il secondo picco endotermico, intorno ai 250 °C è dovuto alla decomposizione di idrossidi come la gibbsite (idrossido di alluminio) secondo la reazione:



Dalla perdita di peso corrispondente a questo picco è possibile risalire alla percentuale di idrossidi nel campione [36]. La presenza di questa reazione endotermica dipende dalla purezza dell'argilla, di conseguenza questa trasformazione può non essere presente in tutti i campioni.

Il terzo picco endotermico è principalmente attribuibile alla deidrossilazione della caolinite con formazione di meta-caolinite secondo la reazione:



Questa reazione avviene generalmente nell'intervallo 450-700 °C; in alcuni casi il picco presenta una spalla, probabilmente attribuibile ad una pre-deidrossilazione [33] o alla presenza di illite (minerale argilloso del sottogruppo dei fillosilicati, avente formula chimica $(\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})]$) nel campione.

Il picco esotermico evidente a temperature superiori a 900 °C, è correlabile alla formazione di diversi composti: γ -allumina, mullite o uno spinello cubico Si-Al; nel caso di formazione di mullite la reazione è [33][37][38]:

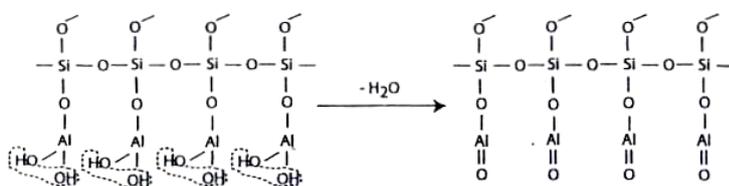


La fase ottenuta è funzione del caolino di partenza ed è identificabile mediante analisi XRD.

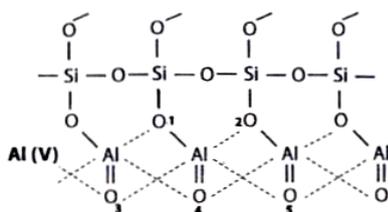
Partendo da un caolino, è quindi possibile ottenere per calcinazione il corrispondente meta-caolino, ovvero la fase attiva nel processo di geopolimerizzazione. L'intervallo di temperatura che intercorre tra la fine della reazione di deidrossilazione della caolinite e l'inizio

della reazione esotermica di formazione di una nuova fase cristallina non reattiva è quello di esistenza dei meta-caolini, ed all'interno di questo intervallo va individuata la temperatura ottimale per massimizzare la reattività della polvere [8][35]. Durante la calcinazione, i legami Si-O rimangono sostanzialmente intatti mentre si riorganizzano i legami Al-O [35]. La deidrossilazione può avvenire attraverso in due modi:

1. Intra-deidrossilazione: è la perdita di -OH legati ad uno stesso atomo di Al: Produce la formazione del gruppo allumossile -Al=O, (in analogia al gruppo carbossile della chimica organica).

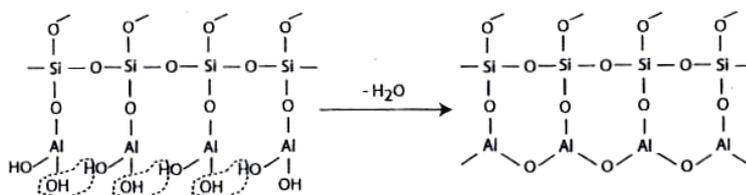


La formazione del gruppo allumossile fornisce una soddisfacente spiegazione del meccanismo di formazione dell'Al penta-coordinato. Gli ossigeni coinvolti nella formazione di questa coordinazione sono quelli dall'1 al 5.

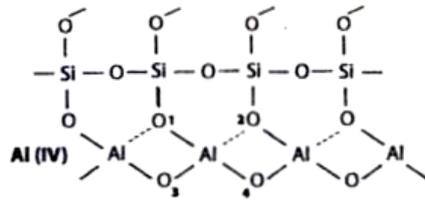


La configurazione prevede due legami covalenti tra l'Al e gli ossigeni 1 e 4 e tre legami di van der Waals con gli ossigeni 2, 3 e 5.

2. Inter-deidrossilazione: è la perdita di acqua che coinvolge gli -OH di due gruppi -Al(OH)₂ vicini e vede la formazione di una sequenza del tipo Al-O-Al-O.



L'Al si trova quindi in coordinazione (IV), essendo legato covalentemente con gli ossigeni 1, 3 e 4 e presentando un legame di van der Waals all'ossigeno 2 [39].



1.8.3 Temperatura e tempo di cottura dei caolini

L'intervallo di calcinazione dei caolini per ottenere la fase reattiva varia in funzione delle fasi mineralogiche secondarie presenti, del grado di cristallinità e della dimensione delle particelle del caolino di partenza [34][35]. Nella quasi totalità dei casi, i prodotti calcinati a 500 °C, mostrano residui di caolinite [40], mentre a 1000 °C si ha la formazione di fasi cristalline. La temperatura di calcinazione più utilizzata in letteratura è 750 °C, probabilmente in quanto intermedia nell'intervallo di esistenza della meta-caolinite.

La temperatura ottimale può essere valutata sia come resistenza meccanica del geopolimero ottenuto, sia come capacità pozzolanica, cioè come quantità di idrossido di calcio consumata dal meta-caolino nella reazione pozzolanica di formazione di silicati ed alluminati di calcio idrati. E' stato riportato che anche il tempo di permanenza alla massima temperatura di calcinazione influenza l'attività pozzolanica della polvere ottenuta. Un periodo di cottura troppo breve non permette una completa deidrossilazione, indipendentemente dalla temperatura raggiunta; per contro, una calcinazione alla troppo lunga, porta alla totale deidrossilazione della fase caolinitica, ma anche alla sinterizzazione delle particelle, con conseguente diminuzione della superficie specifica [41].

1.8.4 Soluzioni alcaline attivanti

Per l'attivazione del Si e dell'Al presenti nella polvere reattiva sono necessarie delle soluzioni alcaline forti: comuni attivatori utilizzati sono NaOH, Na₂SO₄, silicato di sodio e/o potassio, Na₂CO₃, K₂CO₃, KOH e K₂SO₄ [5]. La scelta dipende dalla natura della polvere reattiva e dai rapporti caratterizzanti i geopolimeri che si vogliono preparare. Il silicato viene utilizzato per incrementare il rapporto Si/Al nella polvere reattiva e raggiungere il valore desiderato, valore che influenza fortemente le proprietà del prodotto. L'idrossido viene invece utilizzato per modificare i rapporti M₂O/Al₂O₃ e M₂O/H₂O: il primo è importante per

bilanciare la carica negativa che si genera sull'Al, il secondo per abbassare il pH ai valori richiesti per la dissoluzione della polvere alluminosilicatica nella prima fase della reazione di geopolimerizzazione. Per ottenere i rapporti richiesti è quindi possibile utilizzare sia silicato che idrossido, ricordando che il rapporto tra i due gioca un ruolo chiave nello sviluppo delle proprietà meccaniche del geopolimero. Come visto al paragrafo 1.7, l'eccesso di silicato di sodio inibisce l'evaporazione dell'acqua e la formazione della struttura geopolimerica, con conseguente diminuzione della resistenza alla compressione. Tuttavia, un'eccessiva concentrazione di ioni OH⁻ porta ad una diminuzione della resistenza del materiale [5].

In generale, è possibile affermare che la quantità totale di idrossido aggiunto in funzione della quantità di polvere reattiva porta a materiali dalle differenti caratteristiche:

- da 0,5 a 1,0% (p/p): la polvere è stabilizzata e presenta una buona resistenza all'acqua;
- da 1,0 a 2,5% (p/p): il prodotto è stabile all'acqua e presenta una resistenza alla compressione compresa tra 4 e 6 MPa;
- da 2,5 a 5,0% (p/p): il prodotto è comparabile ad un ceramico tradizionale, con una resistenza alla compressione compresa tra 8 e 60 MPa [42].

1.8.5 Natura del catione

Anche se teoricamente ogni catione alcalino ed alcalino-terroso può essere utilizzato nella reazione di geopolimerizzazione, la maggioranza degli studi si è concentrata sullo studio degli effetti degli ioni Na⁺ e K⁺. La scelta del catione utilizzato nel processo di sintesi di geopolimeri dipende da molti fattori, come il tipo di materia prima utilizzata e l'applicazione prevista per il prodotto finale. La presenza di cationi, provenienti dalla polvere reattiva o aggiunti con la soluzione attivante, è di primaria importanza per il loro ruolo catalitico nel processo di geopolimerizzazione. Ottime proprietà polimeriche si ottengono quando la concentrazione di ioni Na⁺ è sufficiente a provvedere al bilanciamento della carica negativa lasciata dalla sostituzione del Si con l'Al in coordinazione tetraedrica, ma non in eccesso tale da formare sodio carbonato attraverso la carbonatazione atmosferica.

I cationi dei metalli alcalini sono implicati e controllano ogni stadio della geopolimerizzazione, in particolare, durante l'indurimento del gele e la formazione dei cristalli essi contribuiscono alla formazione della struttura geopolimerica.

La grandezza del catione influenza la morfologia delle particelle: gli ioni Na⁺, avendo dimensioni inferiori a quelle degli ioni K⁺, favoriscono la formazione di silicati oligomeri inferiori, fino a monomeri. Le maggiori dimensioni degli ioni K⁺ favoriscono, al contrario, la formazione di grandi silicati oligomeri, aventi maggiore reattività con i gruppi Al(OH)₄⁻.

Pertanto, in linea teorica, i geopolimeri prodotti con soluzioni di KOH sono più regolari e presentano una più elevata resistenza alla compressione rispetto ai geopolimeri sintetizzati utilizzando soluzioni di NaOH. Gli ioni K^+ sono anche apparentemente responsabili di un più elevato grado di condensazione, se paragonato agli ioni Na^+ nelle stesse condizioni di preparazione. Le matrici contenenti ioni K^+ esibiscono una più elevata area superficiale ed una maggior resistenza alla compressione, accoppiate però ad un grado di cristallinità ed una resistenza all'attacco da parte dell'HCl inferiori.

Siccome sono più basici, gli ioni K^+ portano ad una maggiore dissoluzione della materia prima silicatica. Inoltre, la minore sfera di idratazione degli ioni K^+ , legata alle sue dimensioni maggiori rispetto ad Na^+ , condiziona la reazione di geopolimerizzazione portando ad una più elevata policondensazione che aumenta la forza meccanica totale della matrice.

L'aggiunta di KOH tende ad aumentare il grado di policondensazione di soluzioni di silicati alcalini, mentre quella di NaOH aumenta le quantità di silicato monometrico, queste differenti effetti sulla reazione di policondensazione è collegabile alle differenti velocità con le quali operano nelle reazioni di dissoluzione e ionizzazione.

Un terzo catione riportato in letteratura per la preparazione dei geopolimeri è il Ca^{2+} . Per i geopolimeri a base di meta-caolino, l'aggiunta di una piccola percentuale di idrossido di calcio (circa il 10% in peso della polvere reattiva) sembra favorire lo sviluppo di prodotti di maggiore qualità. L'effetto degli ioni Ca^{2+} sul prodotto finale può essere determinato dal livello di silicato disciolto, attraverso la misura del pH. Se il materiale solido grezzo è carente di calcio, possono essere utilizzati $CaCO_3$ e CaO sotto forma di sospensioni acquose, per migliorare le proprietà fisiche e meccaniche dei geopolimeri [22].

1.8.6 Temperatura e tempo di consolidamento del geopolimero

Le proprietà dei prodotti geopolimerici sono direttamente influenzate non solo dalle caratteristiche della polvere reattiva e della soluzione attivante, ma anche dalle condizioni applicate nel periodo iniziale della reazione di geopolimerizzazione. Studi delle proprietà meccaniche di geopolimeri a base di meta-caolino, consolidati a differenti temperature e tempi [43], hanno mostrato come la temperatura di trattamento del materiale geopolimerico abbia un effetto essenziale sui tempi di setting. Come riportato in figura 1.25, l'indurimento si completa in circa 4 h a temperature superiori a quella ambiente, mentre il consolidamento richiede circa 4 giorni quando la miscela geopolimerica è trattata a 10 °C. Questo ritardo nell'innesco della reazione non ha tuttavia un effetto negativo sulle proprietà meccaniche del prodotto dopo 28 giorni. Elevate temperature di consolidamento (60 e 80 °C) aumentano la resistenza meccanica

per tempi brevi, ma dopo 28 giorni la resistenza è minore di quella osservata nei geopolimeri consolidati a temperature inferiori, in quanto la rapida formazione di una struttura rigida non favorisce lo sviluppo di un prodotto di elevata qualità.

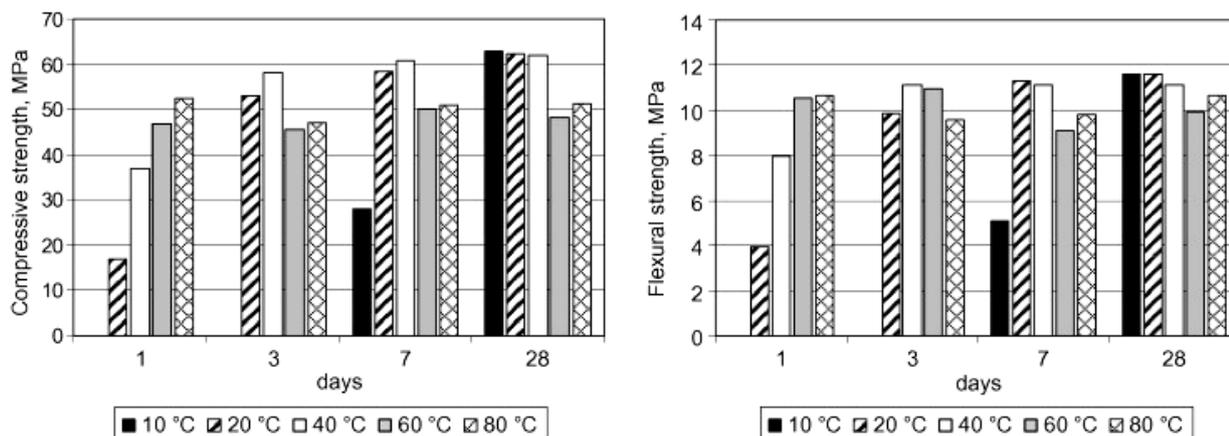


Figura 1.25 Sviluppo in funzione del tempo della resistenza alla compressione ed alla flessione di materiali geopolimerici consolidati a 10, 20, 40, 60 ed 80 °C [43].

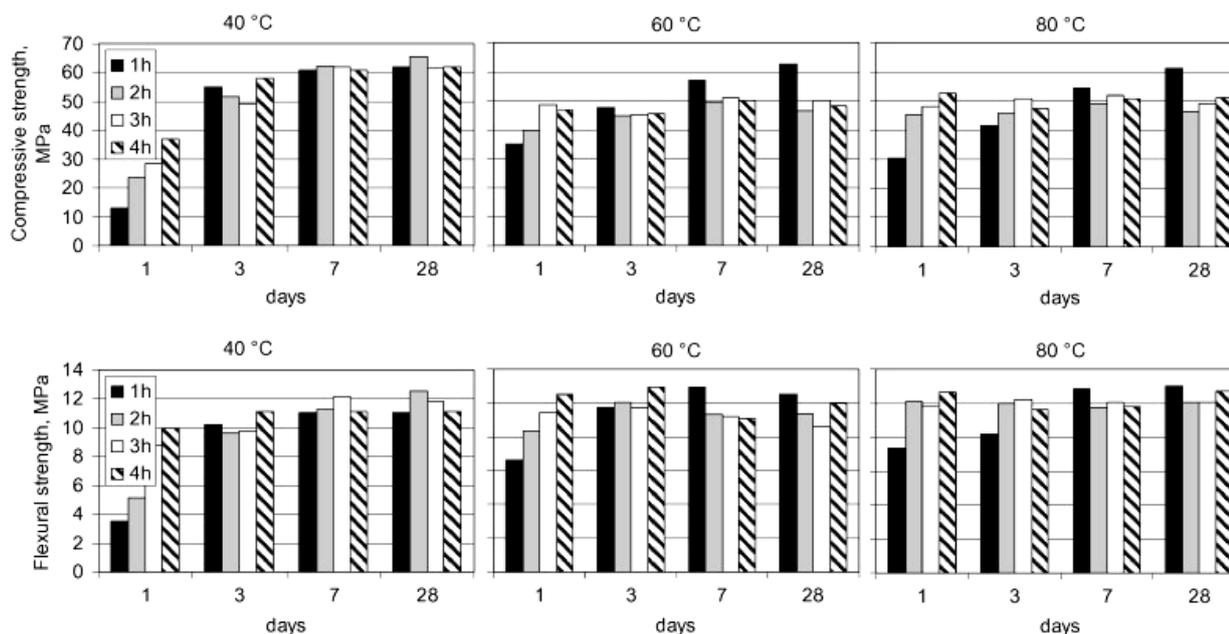


Figura 1.26 Influenza del tempo di consolidamento sulla resistenza alla compressione ed alla flessione di geopolimeri consolidati a 40, 60 ed 80 °C [43].

Inoltre, anche il tempo di permanenza alla temperatura di consolidamento influisce sulle proprietà del prodotto finale: un trattamento alla temperatura di consolidamento per 1 h a temperature superiori a quella ambiente non porta a significative modifiche nello sviluppo delle proprietà meccaniche, mentre lunghi trattamenti sono responsabili di una considerevole accelerazione dei tempi di reazione e del conseguente sviluppo precoce di una buona resistenza meccanica (Fig. 1.26). La distribuzione dei pori sugli stessi campioni mostra come

elevate temperature di consolidamento nei primi stadi della reazione di geopolimerizzazione portino alla formazione di larghi pori, caratteristica che può giustificare la diminuzione delle proprietà meccaniche per elevate temperature di consolidamento.

1.9 Bibliografia

- [1] D.M.Roy, *Science*, **235** (1987) 651-658;
- [2] A. Wagh, D. Brown, Natural Gas and Oil Technology Partnership Meeting, Houston, 16 November 1999;
- [3] V. Medri, *L'industria dei Laterizi*, **115** (2009) 48-53;
- [4] P. Duxson, The structure and thermal evolution of metakaolin geopolymers, PhD Thesis, University of Melbourne, 2006. Ch. 1;
- [5] D.Khale R.Chaudary, *J. Mater Sci* 42 (2007) 729-746;
- [6] P. Duxson, A. Fernàndes-Jiménez, J.L. Provis, G.C. Lukey, A. Palomo, J.S.J van Deventer, *J. Mater. Sci* 42 (2007) 2917-2933;
- [7] W.K.Lee, Solid-Gel interactions in Geopolymer, PhD Thesis. University of Melbourne, 2002. Ch.1;
- [8] V.D.Glukhovskiy, Soil silicates, their properties, technology and manufacturing and fields of application, Doct Tech Sc. Degree Thesis. Civil Engineering Institute, Kiev (1965);
- [9] E.P. Flint W.F. Clarke, E.S. Newman, L. Shartsis, D.L. Bishop, L.S. Wells, (1964), *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 36-63;
- [10] J. Davidovits, *Geopolymer Chemistry & Applications*, Institut Géopolymère (Geopolymer Institute), Saint-Quentin, France, ISBN 2-951-14820-1-9. Ch.1;
- [11] J.Davidovits, 30 years of successes and failures in geopolymer applications. Market trends and potential breakthrough. Geopolymer 2002 conference. October 28-29 2002 Melbourne. Australia;
- [12] US Patent 3,950,47;4,028,454;
- [13] FR Patent 2.424.227 04/09/1979;
- [14] www.geopolymer.org;
- [15] W. M. Kriven, J. L. Bell, M. Gordon, Microstructure and Microchemistry of fully-reacted geopolymers and geopolymer matrix composites, Cocoa beach proceeding 2005;
- [16] P. Duxson, The structure and thermal evolution of metakaolin geopolymers, PhD Thesis, University of Melbourne, 2006. Ch.2;
- [17] W.K.Lee, Solid-Gel interactions in Geopolymer, PhD Thesis. University of Melbourne, 2002. Ch.2;

- [18] J. Davidovits, *Geopolymer Chemistry & Applications*, Institut Géopolymère (Geopolymer Institute), Saint-Quentin, France, ISBN 2-951-14820-1-9. Ch. 7;
- [19] A.P. Wilkinson, *Zeolitic Materials: Ion Exchange and Shape Selective Catalysis*. School of chemistry and biochemistry, Georgia Institute of technology, Atlanta;
- [20] A. Vaccari, “Chimica dei materiali ceramici e dei vetri”, Materiale didattico, Facoltà di chimica Industriale, Università di Bologna, 2006;
- [21] P. Duxson, J. L. Provis, G C.. Lukey, J. S.J. van Deventer, *Cement Concrete Res.* **37** (2007) 1590;
- [22] C. Komnitsas, D. Zaharaki; *Minerals Engineering* **20** (2007) 1261-1277;
- [23] T.W. Cheng, J.P. Chin (2003) *Miner Eng* **16**:205;
- [24] A. Palomo, M.W. Grutzeck, M.T. Blanco (1999) *Cement Concrete Res* **29**:1323
- [25] J. Davidovits, *Geopolymer Chemistry & Applications*, Institut Géopolymère (Geopolymer Institute), Saint-Quentin, France, ISBN 2-951-14820-1-9. Ch. 15;
- [26] D.L.Y. Kong, J.G. Sanjayan, K.Sagoe-Crentsil *J. Mater. Sci* **43** (2008) 824-831
- [27] J.W.Wang, T.W.Cheng. Production geopolymer materials by coal fly ash. *Proceedings of the 7th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology*. 10-14 November 2003 Tainan, Taiwan.
- [28] J. Davidovits, *Geopolymer Chemistry & Applications*, Institut Géopolymère (Geopolymer Institute), Saint-Quentin, France, ISBN 2-951-14820-1-9. Ch. 16;
- [29] Reinforcement of terracotta sculpture by geopolymer composite. T. Hanzlicek, M. Steinerova, P. Straka, I. Perna, P. Siegl, T. Svarcova. *Materials and design* **30** (2009) 3229-3234.
- [30] G.P.Emiliani, F.Corbara. *Tecnologia Ceramica*. Vol. 1, Le Materie Prime. Ch. 3 ISBN: 88-8138-043-9;
- [31] J. Davidovits, *Geopolymer Chemistry & Applications*, Institut Géopolymère (Geopolymer Institute), Saint-Quentin, France, ISBN 2-951-14820-1-9. Ch.12;
- [32] X. Hua, J.S.J van Deventer. *J. Miner. Eng.* **15** (2003) 1131-1139;
- [33] Z.Zhang, X.Yao, H.Zhu, S.Hua, Y.Chen. *J. Of Wuhan University of Technology – Mater. Sci.* **24** (2009) DOI: 10.1007/s11595-009-1132-6;
- [34] Shvarzman K. Kovler, G. S. Grader and G. E. Shter, *Cement and Concrete Research* **33** (2003) 405-416;
- [35] G.Kakali, T.Perraki, S.Tsivilis, E. Badogiannis, *Applied Clay Science* **20** (2001) 73-80

Capitolo 1 - Rassegna bibliografica

- [36] C.M.F. Vieira, R. Sánchez, S.N. Monteiro. *Interceram* **54-4** (2005) 268-271
- [37] P.Ptáček, D.Kubátová, J.Havlica, J.Brandstetr, F.Soukal, T.Opravil, *Termochimica Acta* **501** (2010) 24-29;
- [38] H. de Souza Santos, T. Wagner Campos, P. de Souza Santos, P.K. Kiyohara, *Ceramics International* **31** (2005) 1077-1084;
- [39] J. Davidovits, *Geopolymer Chemistry & Applications*, Institut Géopolymère (Geopolymer Institute), Saint-Quentin, France, ISBN 2-951-14820-1-9. Ch.8;
- [40] S. Chandrasekhar, S. Ramaswamy, *Applied Clay Science* **21** (2002) 133-142;
- [41] Ch. Bich, J.Ambroise, J.Péra, *Applied Clay Science* **44** (2009) 194-200
- [42] J. Davidovits, *Geopolymer Chemistry & Applications*, Institut Géopolymère (Geopolymer Institute), Saint-Quentin, France, ISBN 2-951-14820-1-9. Ch.23.
- [43] P. Rovnanik, *Construction and Building Materials* **24** (2010) 1176-1183

2 Materiali e metodi

2.1 Materiali

Sono state utilizzate le seguenti materie prime:

- Caolino BS 4 (Petra Industrial Minerals), $\phi < 100 \mu\text{m}$;
- Caolino Zettlitz (Bal-Co), $\phi < 63 \mu\text{m}$;
- Caolino YK1-CAO 110 (Gimat Materie Prime, Lasselsberger Minerals), $\phi < 100 \mu\text{m}$;
- Idrossido di calcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, purezza 95%, CARLO ERBA Reagenti;
- Soluzione di silicato di potassio, ($\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O} = 3.34$; residuo secco = 35,87%) INGESSIL S.r.l.;
- Soluzione di silicato di sodio, ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3.30$; residuo secco = 38,19%), INGESSIL S.r.l.;
- Soluzione di idrossido di potassio, (7,6 M; residuo secco = 35%), Chemical Care;
- Sabbia di silice di natura alluvionale, Bio Aedilitia, $\phi \square < 0,60 \text{ mm}$;
- Tetraborato di litio, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, purezza 49.75%, CLAISSE;
- Acqua distillata;
- Acqua distillata ultrapura, sistema di filtrazione MilliQ, Millipore Corporation.

2.2 Metodi di preparazione

Le polveri disagglomerate sono state calcinate a differenti temperature (550, 650, 750 e 850 °C), con una permanenza di 2 h alla massima temperatura. La reattività dei meta-caolini ottenuti per calcinazione è stata valutata preparando una sospensione acquosa con acqua distillata ultrapura di meta-caolino ed $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 50:50 (p/p); la reazione pozzolanica che avviene tra i due componenti della soluzione, porta ad un consumo di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ proporzionale alla reattività del meta-caolino. A distanza di 3, 7, 14 e 28 giorni una parte della soluzione è stata prelevata ed essiccata ad 80 °C per 24 h, macinando la polvere così ottenuta sotto i 100 μm e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ residuo è stato quantificato mediante un'analisi termogravimetrica.

I geopolimeri sono stati preparati miscelando i meta-caolini con la soluzione di silicato di sodio o di potassio nelle proporzioni necessarie ad ottenere un rapporto $\text{Si}/\text{Al} = 1,8$ e 2,0. Quando necessario, è stata aggiunta la quantità di acqua sufficiente ad ottenere una miscela con la consistenza adatta alla formatura per colaggio. La miscelazione è stata effettuata sia manualmente, con l'ausilio di una spatola d'acciaio, sia meccanicamente, utilizzando un mixer da cucina. Il consolidamento dei campioni così ottenuti è stato effettuato a temperatura ambiente.

Dopo 28 giorni dalla preparazione dei campioni, sono state effettuate le prove di solubilità pesando 1,0 g di campione geopolimerico macinato ed essiccato ed aggiungendo 200 ml di acqua distillata ultrapura. La solubilizzazione è stata favorita applicando un trattamento ad ultrasuoni per 15 min, al termine del quale la soluzione è stata filtrata con filtro a 0,45 µm. La soluzione ed il solido recuperato sono stati essiccati ad 80 °C ed è stato misurato e calcolato il residuo percentuale.

Il processo di preparazione del campione per l'analisi ICP-OES, eseguita sui tre caolini, era il seguente: 0,1 g di ogni caolino venivano posti in un crogiolo assieme a 1,0 g di fondente (tetraborato di litio e borato di litio) e qualche goccia di fluidificante (LiI, circa 5 gocce); il crogiolo era poi posto nella perlatrice, che seguendo un determinato programma di riscaldamento e mantenendo il campione sotto continua agitazione, lo portava a fusione e quindi lo colava in un secondo contenitore appositamente preparato. Questo secondo contenitore, un bicchiere di teflon contenente 5,0 ml di HNO₃ al 65% (v/v), raffreddava rapidamente il fuso creando una frittta. Il campione era poi posto su un agitatore magnetico per 20 min o fino a completa dissoluzione della frittta.; la soluzione era quindi stata portata a volume in un matraccio da 250 ml con acqua distillata ultrapura ed utilizzata per l'analisi ICP-OES.

Il processo di preparazione del campione per l'analisi XRF, eseguita su due caolini, era il seguente: 1,0 g di ogni caolino e 1,0 g di tetraborato di litio venivano posti in un crogiolo all'interno della perlatrice e portati a fusione. Dal fuso ottenuto venivano formate le pastiglie utili all'analisi XRF.

2.3 Tecniche analitiche

Questo lavoro di tesi si è concentrato sulla caratterizzazione delle materie prime impiegate nel processo di geopolimerizzazione, per evidenziare come la reazione e la cessione di sali solubili da parte del prodotto sintetizzato dipendessero dalle caratteristiche del meta-caolino di partenza.

Ogni caolino è composto da fasi minerali differenti sia per tipologia che per quantità relativa, che ne modificano l'intervallo termico di attivazione, la colorazione, la granulometria e la superficie specifica. Ognuna di queste caratteristiche modifica in maniera più o meno evidente la reattività della polvere nel processo di geosintesi e, conseguentemente, le caratteristiche del prodotto geopolimerico.

Le tecniche analitiche utilizzate sono state:

1. Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES) (Liberty 200, VARIAN);

2. Spettrofotometria di fluorescenza dei raggi X (XRF) (PW 1480, PHILIPS);
3. Diffrazione dei raggi X (Miniflex, RIGAKU con radiazione $\text{CuK}\alpha$; D8 Advance, BRUKER con radiazione $\text{CuK}\alpha$)
4. Risonanza nucleare magnetica NMR applicata ai solidi (MAS-NMR) (Avance 500 MHz, e Bruker BioSpin D, con frequenza di rotazione di 12 kHz);
5. Analisi della superficie BET (Flowsorb II 2300, MICROMETRICS);
6. Analisi granulometrica (SediGraph 5100, MICROMETRICS);
7. Analisi termiche TGA-DTA (NETZSCH TA).

2.3.1 Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES)

L'ICP-OES è una tecnica di tipo spettroscopico che permette un'analisi qualitativa e quantitativa del campione in esame. Il principio su cui si basa è simile a quello delle altre tecniche spettroscopiche in emissione: gli atomi dell'analita vengono eccitati ad uno stato ionico E2 per mezzo di una fonte di energia ad elevata potenza, in questo caso un plasma di Ar ionizzato che raggiunge temperature tra 8.000 e 10.000 K. L'atomo eccitato ritornando al livello di energia base E1, emette un fotone ad una lunghezza d'onda che generalmente cade nella regione dell'ultravioletto (energia pari alla distanza tra i livelli energetici E1 ed E2). Il fotone emesso, caratteristico di ogni elemento, è raccolto da uno spettrometro ottico ad alta risoluzione che permette di distinguere le lunghezze d'onda tipiche di ogni elemento, consentendo l'identificazione e la quantificazione degli elementi presenti nel campione in analisi. Questa tecnica consente di analizzare simultaneamente più di 70 elementi, con un'ottima precisione e con limiti di rilevamento da ppm (ng/ml) a ppb (mg/ml): L'ICP-OES non può rilevare elementi come N, F, Cl, Br, e I, comuni nelle soluzioni elettrolitiche **Error!**
Reference source not found.

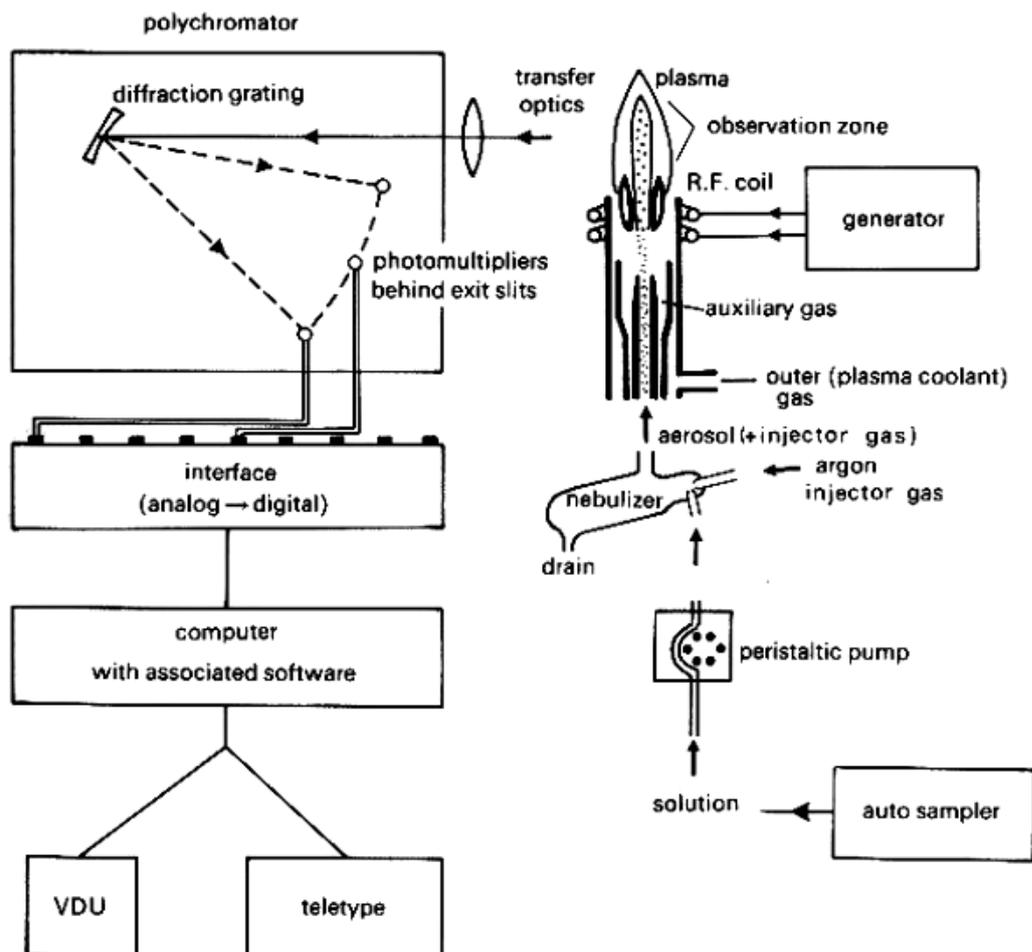


Figura 2.1 Arrangiamento base di una strumentazione ICP-OES Error! Reference source not found..

La figura 2.1 illustra una generica strumentazione ICP-OES: il campione, generalmente in forma di soluzione acquosa, è iniettato da una pompa peristaltica ad una velocità fissa e viene convertito in aerosol mediante un nebulizzatore, proseguendo in un flusso di Ar verso il plasma. La figura 2.2 mostra il tipico assetto di una torcia ICP che consiste in tre tubi di quarzo concentrici: la soluzione del campione viene iniettata al plasma attraverso il tubo centrale, un flusso di Ar attraversa invece la sezione tra il secondo tubo e quello più esterno. Il plasma viene innescato tramite una scarica ad alto voltaggio da una spira Tesla e sostenuto dal riscaldamento indotto dalla spira RF. Una terza corrente di Ar, entrante tra il tubo più interno ed il secondo, solleva il plasma dal tubo di quarzo per minimizzare i danni provocati all'orifizio dalle alte temperature. In questo apparato, il flusso di Ar guida il campione attraverso un tunnel al centro del plasma, caratterizzandone così una geometria toroidale; in questa maniera il campione passa attraverso la regione ad elevata temperatura e viene riscaldato senza toccare virtualmente il plasma stesso. Ne consegue che il materiale del campione, non venendo inglobato nel plasma, evita l'effetto memoria.

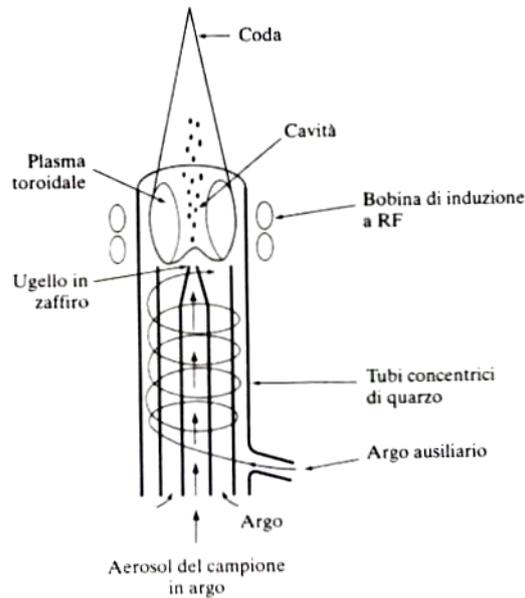


Figura 2.2 Assetto tipico di una torcia ICP-OES [1].

Quando emerge dal plasma, il campione forma una coda (plume) contenente gli elementi dell'analita liberi da associazioni molecolari; gli atomi e gli ioni eccitati dal plasma, rilassandosi tornano nello stato fondamentale, emettendo le radiazioni caratteristiche con un piccolo fondo o continuo. L'analisi qualitativa consiste nella ricerca, nello spettro di emissione, delle righe spettrali caratteristiche degli elementi; quella quantitativa viene invece effettuata sulla base delle intensità di queste righe, che è in relazione con vari fattori espressi nell'equazione [1].

$$I = [Ag_2h\nu b(1-\alpha)n]/B * \exp[-\Delta E/kT]$$

dove A è la probabilità di transizione; g_2 un fattore statistico pesato associato all'equazione di Maxwell-Boltzmann; H la costante di Planck ($6,6 \cdot 10^{-34}$ J*s); ν la frequenza della radiazione emessa; b il diametro della scarica in direzione del rilevatore; α il grado di ionizzazione; ΔE la differenza di energia tra i due livelli associati con la transizione e B è una costante ad una data temperatura.

In condizioni di eccitazione costante n è proporzionale a C, la concentrazione dell'analita:

$$I = k'C$$

con k' costante.

Come descritto, il campione deve trovarsi sotto forma di soluzione e questo comporta la dissoluzione dei campioni solidi, come nel presente lavoro di tesi. Nella produzione di geopolimeri dalle precise proprietà chimiche e meccaniche, è necessario considerare i rapporti tra i vari componenti: è quindi indispensabile conoscere le quantità di SiO_2 e Al_2O_3 apportate dai caolini (sia come valore assoluto che come rapporto relativo) così come la percentuale di

K₂O, correlabile alla presenza di feldspati ed illite, il contenuto di Na e K (provenienti dal caolino e dalle soluzioni attivanti), ed i valori di Fe₂O₃ e TiO₂ che impongono colori caratteristici ai caolini.

2.3.2 Spettrofotometria di fluorescenza dei raggi X (XRF)

La spettrofotometria di fluorescenza dei raggi X è un'analisi quali-quantitativa che sfrutta l'assorbimento da parte di un atomo di una radiazione con energia sufficiente a causarne la ionizzazione, con successiva sostituzione elettronica da un livello più esterno ad uno più interno ed emissione di energia **Error! Reference source not found.** Dall'esame della fluorescenza RX caratteristica, si identificano con sicurezza gli elementi chimici; l'aspetto significativo degli spettri di emissione degli atomi è che essi variano con regolarità in funzione del numero atomico. In genere, vengono rilevati tutti gli elementi chimici con peso atomico superiore o uguale a quello del Na, con un limite di rilevabilità di circa 5 ppm **Error! Reference source not found.**[2].

La radiazione analizzata è generata bombardando il campione con particelle ad alta energia (elettroni, particelle α , fotoni, ecc). L'atomo bombardato emette un elettrone da uno dei suoi gusci interni; il vuoto così prodotto viene riempito da uno degli elettroni dei gusci ad energia più elevata, creando a sua volta, un nuovo vuoto che verrà riempito da un elettrone proveniente da un guscio a contenuto energetico ancora più elevato. In questo modo, mediante una serie di transizioni L→K, M→L e N→M, ciascun vuoto creato viene ad essere nuovamente riempito fino a che l'atomo eccitato ritorna nel suo stato fondamentale (Fig. 2.3) **Error! Reference source not found.**

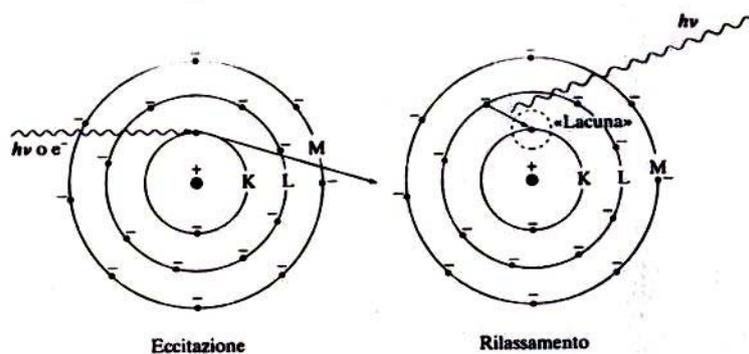


Figura 2.3 Rappresentazione schematica di un processo di fluorescenza di raggi X [1].

Il termine fluorescenza si riferisce al fatto che in seguito all'irraggiamento si ottiene la riemissione di una radiazione con lunghezza d'onda maggiore di quella incidente. Tuttavia, non tutti gli atomi eccitati rilassano con riemissioni di raggi X, la proporzione di quelli che

rilassano è nota come “resa di fluorescenza, ϕ ”. La quantità di radiazione primaria assorbita I_a e l’intensità della radiazione fluorescente emessa I_F , sono quindi in relazione tra loro, come descritto dall’equazione:

$$I_F = \phi I_a$$

nella quale ϕ può raggiungere un valore di 0,5 per gli elementi pesanti, diminuendo fino a circa 0,01 per quelli più leggeri.

I processi di rilassamento competitivi, conosciuti come “effetto Auger”, implicano transizioni non radiative e l’espulsione di elettroni di valenza. Nella spettrometria di fluorescenza dei raggi X, a causa degli effetti di assorbimento ogni radiazione emessa viene attenuata dalla matrice del campione; l’energia radiante assorbita dalla matrice viene riemessa in un processo conosciuto come “fluorescenza secondaria” che, a sua volta, può subire un ulteriore assorbimento e remissione da parte della matrice con una “fluorescenza terziaria”. Come conseguenza di questi complessi effetti matrice, il segnale analitico diminuisce ed il fondo, al contrario, aumenta. La relazione tra la radiazione incidente I_0 e la radiazione di fluorescenza I_F è complessa:

$$I_F = [I_0 \phi \mu_x W_x] [\mu + \mu']$$

dove ϕ è la resa di fluorescenza; μ_x il coefficiente di assorbimento di massa per l’elemento x per la radiazione incidente; W_x è la frazione in massa per l’elemento x; μ e μ' sono rispettivamente i coefficienti di assorbimento di massa della matrice per la radiazione incidente e per la radiazione di fluorescenza.

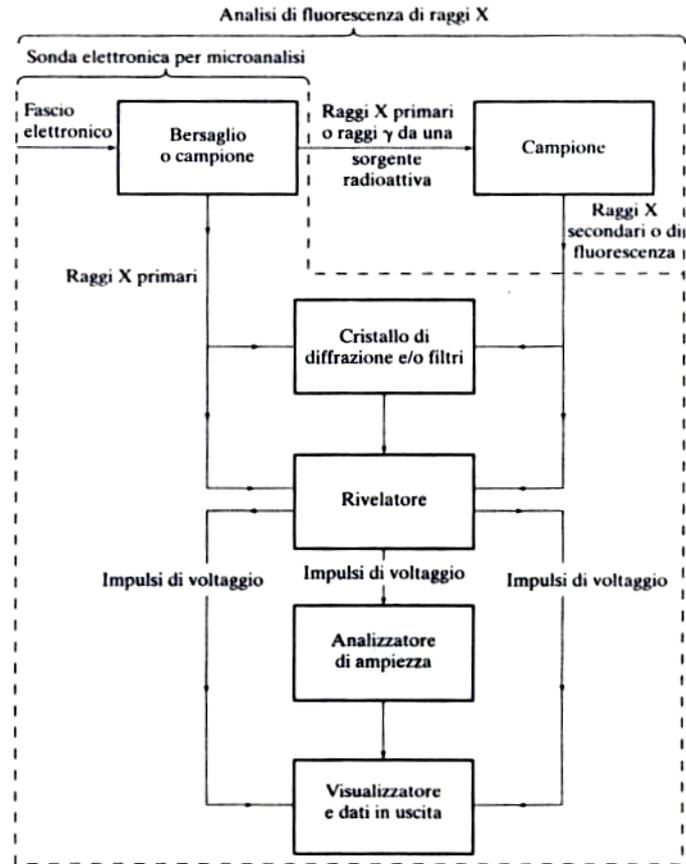


Figura 2.4 Rappresentazione schematica di uno spettrometro di emissione di raggi X. [1].

Quando la matrice è complessa occorre preparare con molta cura gli standard per le curve di calibrazione per ridurre al minimo gli errori dovuti all'effetto matrice [1]. L'analisi non è distruttiva, non richiede alcun tipo di preparazione del campione, può operare in aria e non altera il campione analizzato **Error! Reference source not found.**, per contro la massima profondità all'interno del campione alla quale si può osservare il fenomeno di emissione di raggi X è funzione della densità della matrice e, in linea generale, i dati di fluorescenza dei raggi X sono caratteristici degli elementi superficiali (5-500 μm), che devono quindi essere rappresentativi del campione. In condizioni ottimali (elemento pesante in una matrice leggera) il limite di rilevabilità è di circa 10 ppm, anche se. l'analisi qualitativa è tuttavia difficile al di sotto dei 100-20 ppm, se si vuole ottenere una precisione superiore al 5%.

La figura 2.4 mostra schematicamente l'assetto di uno spettrofotometro per l'analisi di fluorescenza dei raggi X. I raggi X primari vengono prodotti per bombardamento di un idoneo bersaglio con un fascio di elettroni accelerato; un tipico generatore di raggi X usa un tubo a vuoto nel quale un bersaglio raffreddato (ad esempio tungsteno) agisce come anodo ed un filamento di tungsteno agisce come catodo. Ad un potenziale di 20-50 keV gli elettroni vengono emessi dal catodo e bombardano il bersaglio provocando un'eccitazione elettronica. I

raggi X così generati attraversano una finestra costituita da materiale leggero (Be o un polimero organico). Nella maggior parte degli strumenti vengono diretti sul campione raggi X primari con un ampio spettro di energia. La radiazione secondaria emessa viene raccolta mediante un collimatore perpendicolare al raggio incidente. La radiazione monocromatica ottenuta da un sistema a filtri o da un cristallo disperdente è rivelata mediante un rivelatore sensibile alle radiazioni elettromagnetiche ionizzanti [1].

Le misure di fluorescenza dei raggi X trovano una vasta applicazione nelle analisi di routine industriali, in particolare nei processi minerari e metallurgici. I tempi richiesti da questa analisi sono ridotti dalla semplicità operativa e dalla possibilità di operare con campioni solidi. Un'altra caratteristica di questa tecnica è la sua natura non distruttiva che, legata ai fattori già citati, la rende un importante mezzo di analisi in diversi settori. Nel presente lavoro di tesi è stato utilizzato uno strumento PW 1480 (PHILIPS) per l'analisi chimica qualitativa dei caolini di partenza, utilizzando i dati ottenuti a conferma di quelli ottenuti nell'analisi ICP-OES.

2.3.3 Diffrattometria dei raggi X (XRD)

I materiali cristallini, nei quali le distanze interatomiche sono dello stesso ordine di grandezza delle lunghezze d'onda dei raggi X, sono capaci di produrre una loro diffrazione. Questo fenomeno è alla base dell'analisi di diffrazione dei raggi X: attraverso le misure degli angoli di diffrazione è possibile eseguire un'identificazione qualitativa dei materiali cristallini. Le condizioni di diffrazione dei raggi X possono essere descritte considerando la diffrazione di un fascio monocromatico su una fila (piano) di atomi o ioni (Fig. 2.5) [5].

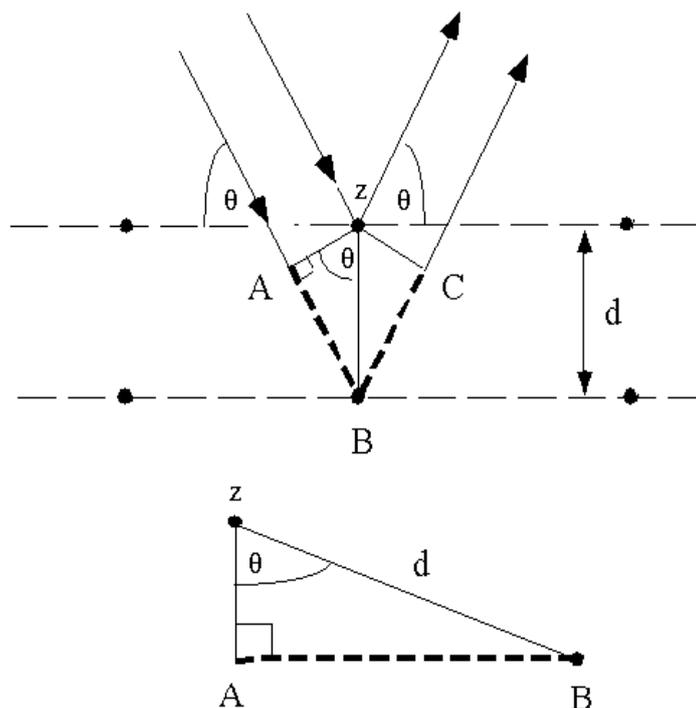


Figura 2.5 Interazione della luce con gli atomi dei piani cristallini, rappresentazione grafica della legge di Bragg [5].

Da questa rappresentazione grafica è deducibile la legge di Bragg che regola la diffrazione dei raggi X da parte dei piani cristallini del materiale:

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

dove n indica l'ordine della diffrazione; θ l'angolo che il fascio incidente forma con il piano cristallino; λ la lunghezza d'onda della radiazione e d la distanza tra due piani adiacenti.

La diffrazione può essere considerata come la somma dei fenomeni di riflessione ed interferenza; se una sorgente emette un raggio incidente il campione, questo può venire riflesso sia dalla superficie che dal piano reticolare sottostante. Questi due raggi, essendo monocromatici, hanno la stessa lunghezza d'onda, ma percorrendo diverse distanze, possono dare luogo ad interferenze: le radiazioni diffratte che si trovano fuori fase, interferiranno in modo distruttivo e non saranno osservabili, mentre l'interferenza di tipo costruttivo si ha quando l'intensità della luce diffratta risulta diversa da zero, cioè per radiazioni in fase.

Dalla legge di Bragg, nota λ , si può ricavare il valore di d per ogni valore di $\sin \theta$ al quale corrisponde un'intensità diversa dal rumore di fondo. La distanza fra i piani cristallini dà informazioni sulla geometria reticolare ed i picchi presenti nei diffrattogrammi possono essere identificati confrontando i valori di d calcolati con quelli riportati nelle tabelle di riferimento per le sostanze cristalline. L'altezza dei picchi è funzione del numero di situazioni reticolari che producono un'interferenza costruttiva per un dato angolo: dall'intensità si può risalire alla

disposizione spaziale degli atomi nella cella. I raggi X sono radiazioni elettromagnetiche della stessa natura della luce, ma con lunghezza d'onda fino a quattro ordini di grandezza inferiore, avendo pertanto un'energia molto maggiore (Fig. 2.6).

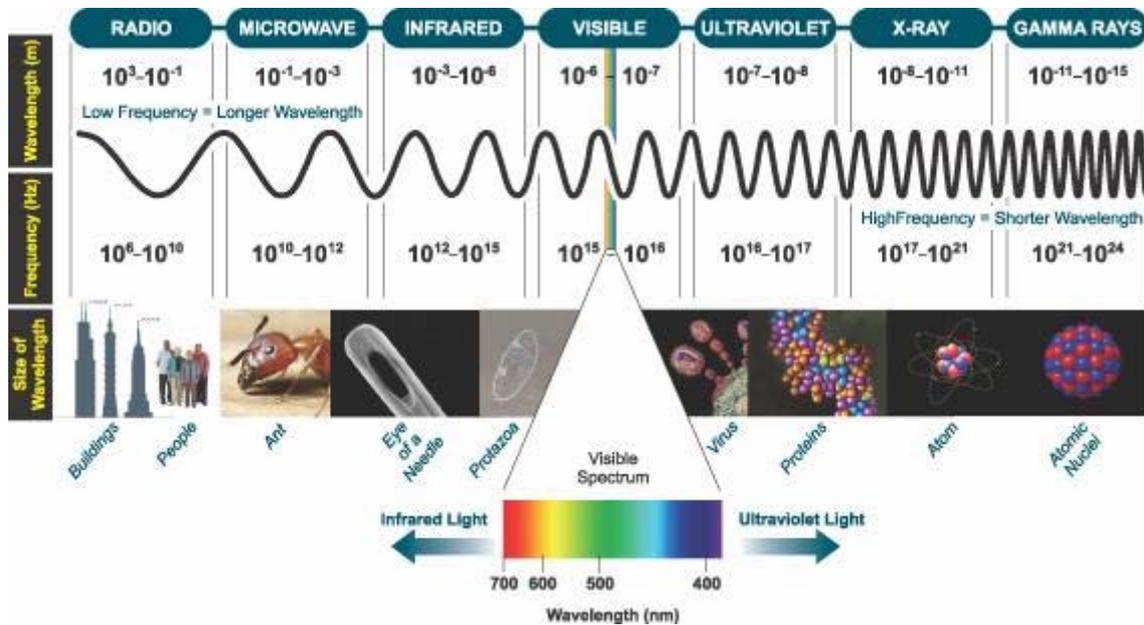


Figura 2.6 Classificazione delle radiazioni elettromagnetiche Error! Reference source not found..

La sorgente dei raggi X (Fig. 2.7) è costituita, nella maggior parte dei casi da un'ampolla di vetro sotto alto vuoto, contenente un catodo a filamento di tungsteno ed un anodo cristallino, costituito solitamente da un blocco metallico (tubo Coolidge). Il catodo, arroventato all'incandescenza da una corrente elettrica, emette elettroni per effetto termoionico che, accelerati da una differenza di potenziale, colpiscono l'anodo metallico, provocando l'emissione dei raggi X. Questi ultimi fuoriescono dalla sorgente attraversando finestre di Be, un elemento leggero e per questo poco assorbente.

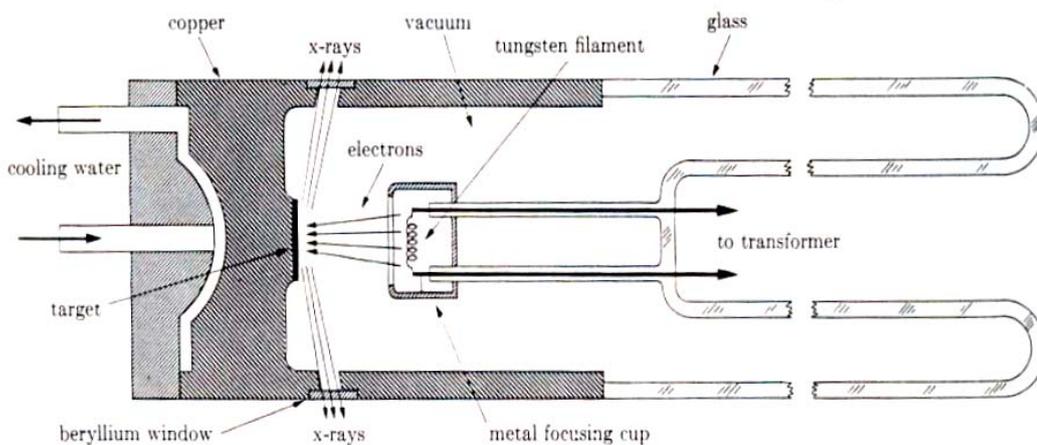


Figura 2.7 Rappresentazione schematica di una sorgente di raggi X [2].

La frequenza dei fotoni caratteristici è descritta dalla legge dei fotoni di Moseley:

$$\nu = k (Z-1)^2$$

dove Z è il numero atomico dell'elemento di bersaglio e k una costante **Error!**

Reference source not found..

Il rivelatore più utilizzato è quello a ionizzazione di gas, che consiste di due elettrodi a diverso potenziale, con interposto, un gas non conduttore. La radiazione produce nel gas coppie di ioni che vengono raccolti dagli elettrodi producendo un impulso di tensione misurato e correlato all'intensità dei raggi X [2].

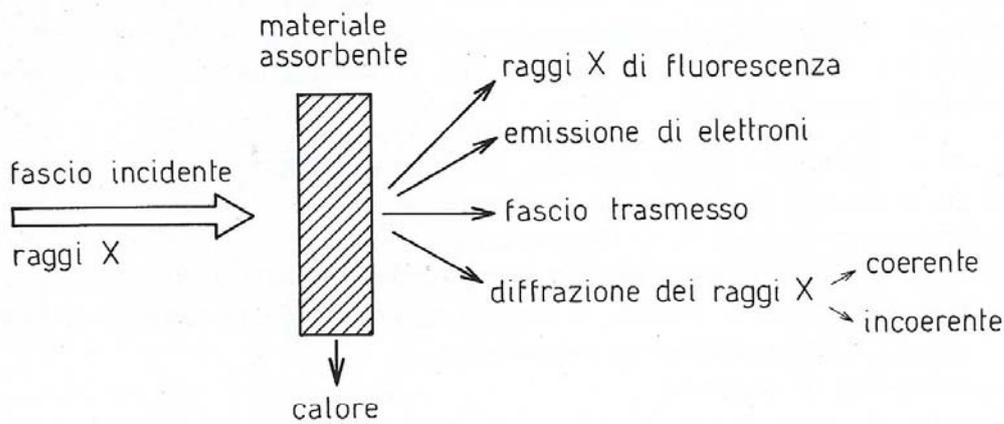


Figura 2.8 L'interazione di raggi X con la materia determina l'insorgere di vari fenomeni che vengono utilizzati per ricevere informazioni sul materiale assorbente **Error! Reference source not found..**

In questo lavoro di tesi, l'analisi XRD è stata utilizzata principalmente per la caratterizzazione delle polveri reattive; essendo ogni caolino formato da diverse fasi mineralogiche, che ne definiscono le specifiche proprietà. Durante il trattamento termico, l'evoluzione (completa o parziale) di queste fasi porta alla formazione di meta-caolini con differenti caratteristiche e reattività. In particolare sono state identificate le fasi mineralogiche che caratterizzavano i caolini utilizzati, ripetendo l'analisi sui meta-caolini, per verificare l'amorfizzazione delle fasi di neo-formazione e la scomparsa del picco relativo alla caolinite, indice della sua trasformazione in meta-caolinite. L'analisi è stata inoltre utilizzata per identificare i composti portati in soluzione durante le prove di solubilità effettuate sui geopolimeri. Tuttavia, la maggior parte dei materiali geopolimerici di interesse pratico non sono cristallini e quindi la loro struttura non può essere investigata tramite diffrazione ai raggi X **Error! Reference source not found..**

2.3.4 Risonanza magnetica nucleare su solidi (MAS-NMR)

La spettroscopia di risonanza magnetica nucleare (NMR) permette di ottenere informazioni dettagliate sulla struttura molecolare dei composti **Error! Reference source not found.** ed è basata sulla misura dell'assorbimento di radiazioni elettromagnetiche nella regione delle radiofrequenze, all'incirca tra 4 e 600 MHz. A differenza degli assorbimenti nell'ultravioletto, nel visibile e nell'infrarosso, in questo processo sono coinvolti i nuclei degli atomi; pertanto, per consentire ai nuclei di raggiungere i livelli energetici richiesti dall'assorbimento, è necessario porre l'analita in un intenso campo magnetico.

La base teorica della spettroscopia di risonanza magnetica nucleare fu posta nel 1924 da Pauli **Error! Reference source not found.**, che suggerì che alcuni nuclei atomici dovessero avere le proprietà di momento magnetico di spin e, di conseguenza, sotto l'azione di un campo magnetico si sarebbe dovuta evidenziare la separazione dei loro livelli energetici. Ma la vera svolta nella spettroscopia NMR si ebbe con l'intuizione che l'intorno molecolare influenzava l'assorbimento dai parte dei nuclei e che questo effetto poteva essere correlato alla struttura molecolare.

Per rendere conto delle proprietà di certi nuclei è necessario assumere che essi ruotino attorno ad un asse, ossia che abbiano proprietà di spin **Error! Reference source not found.** Lo spin nucleare viene prodotto dalle particelle che costituiscono il nucleo: protoni e neutroni. Questi si comportano come se fossero in rotazione attorno al loro asse e hanno spin uguale ad 1/2. In molti atomi gli spin sono tutti appaiati, annullandosi reciprocamente, di conseguenza il nucleo atomico ha spin risultante uguale a zero. Tuttavia, in alcuni atomi il nucleo possiede uno spin risultante diverso da zero, quando protoni e neutroni sono gli uni pari e gli altri dispari oppure entrambi dispari: questi nuclei sono osservabili all'NMR. L'assorbimento avviene perciò ad opera dei nuclei di particolari atomi, che possiedono un momento magnetico nucleare di spin μ dato dalla relazione

$$\mu = \gamma I h / 2\pi$$

dove γ è il rapporto giro magnetico; I il numero quantico di spin nucleare e h la costante di Plank ($6.6 \cdot 10^{-34}$ J*s).

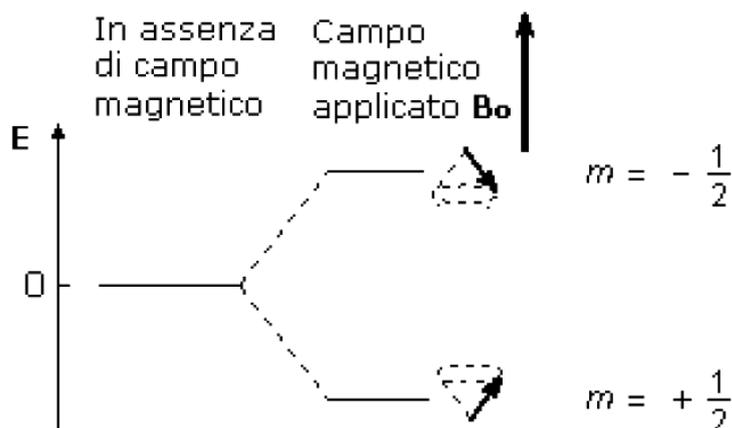


Figura 2.9 Rappresentazione grafica dell'allineamento dello spin nucleare con il campo magnetico **Error!**
Reference source not found.

Un nucleo dotato di spin viene immerso in un campo magnetico B_0 è sottoposto ad una coppia di forze che lo fanno ruotare per allinearlo al campo stesso; i due stati possibili del nucleo non hanno la stessa energia, ma lo stato con $m = -1/2$, allineato con il campo, si trova ad un'energia leggermente più bassa di quello con $m = +1/2$, opposto al campo. La separazione energetica dei due stati è rappresentata schematicamente in figura 2.9. Il moto di precessione dei momenti magnetici e nucleari avviene con una frequenza proporzionale alla differenza di energia tra i due livelli, detta frequenza di Larmor, data dalla formula:

$$\nu = \gamma B_0 / 2\pi$$

dove γ è il rapporto giro magnetico e B_0 il campo applicato.

All'ammontare del campo applicato aumenta la frequenza di Larmor e quindi anche la differenza di energia tra i due livelli; essendo quest'ultima dell'ordine di $9 \cdot 10^{-6}$ Kcal mol⁻¹, la popolazione dei nuclei nei due stati è pressoché identica e data dalla legge di Boltzmann:

$$N_2/N_1 = e^{-\Delta E / KT}$$

dove N_2 e N_1 sono le popolazioni nei due livelli; K la costante di Boltzmann; T la temperatura assoluta e ΔE la differenza di energia tra i due livelli. Tuttavia quei pochi nuclei in eccesso, allineati col campo magnetico, permettono di generare il segnale NMR.

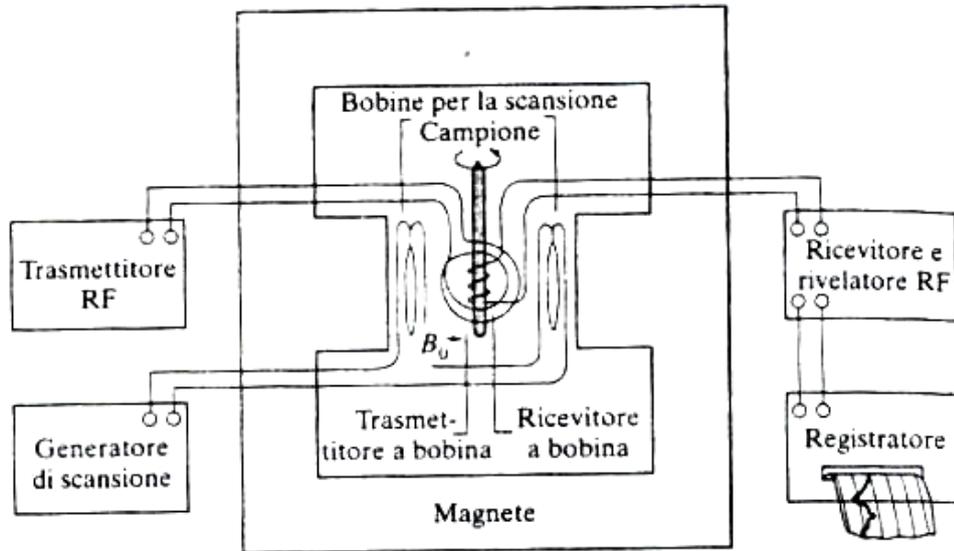


Figura 2.10 Diagramma schematico di uno spettrometro NMR ad onda continua [1].

Se il campione viene irradiato con una radiazione elettromagnetica di frequenza uguale alla frequenza di Larmor, il suo assorbimento da parte dei nuclei comporta un cambiamento di orientazione dello spin nucleare (Fig. 2.10). Quando si verifica questa transizione di spin si dice che i nuclei sono in risonanza con la radiazione applicata. Il segnale NMR negli strumenti moderni viene generato col metodo ad impulso, dove tutti i nuclei di una specie vengono eccitati contemporaneamente da un impulso di radiofrequenza, che contiene l'intervallo di frequenze necessarie. La durata t_i di tale impulso deve essere determinata con precisione per produrre un forte segnale NMR (in genere t_i è di alcuni microsecondi).

Il segnale raccolto è di tipo oscillante con frequenza ν , la frequenza di Larmor del nucleo in esame, che si smorza nel tempo (FID o Free Induction Decay); se il campione contiene nuclei con differenti frequenze di risonanza, questi sono tutti eccitati contemporaneamente dall'impulso di radiofrequenza, e quindi il segnale FID raccolto è una curva complessa chiamata interferogramma. Per poter risalire alle singole frequenze che, combinandosi fra loro, hanno generato il tracciato FID, viene applicata una procedura matematica detta trasformata di Fourier, che permette, a partire da un grafico in funzione del tempo (FID) di ottenerne uno in funzione delle frequenze (lo spettro NMR).

Sebbene, in linea puramente teorica, tutti i nuclei di uno stesso tipo debbano risuonare alla stessa frequenza in un determinato campo magnetico, nelle molecole reali il segnale NMR di ogni nucleo risulta spostato nello spettro a frequenze più alte o più basse in funzione del suo intorno chimico, permettendo di risalire alla struttura molecolare del campione in esame

Error! Reference source not found..

Nel caso di campioni solidi, per eliminare la componente isotropica e l'effetto di interazione dipoli-dipolo tra i nuclei si opera utilizzando uno specifico accessorio (MAS o Magic Angle Spin) (Fig. 2.11), nel quale il campione è inclinato rispetto al campo magnetico di un "angolo magico" di $54,7^\circ$; inoltre per ottenere risultati analoghi a quelli dei campioni liquidi, il porta-campione ruota ad altissima velocità attorno al proprio asse (circa 50.000 rpm) [9].

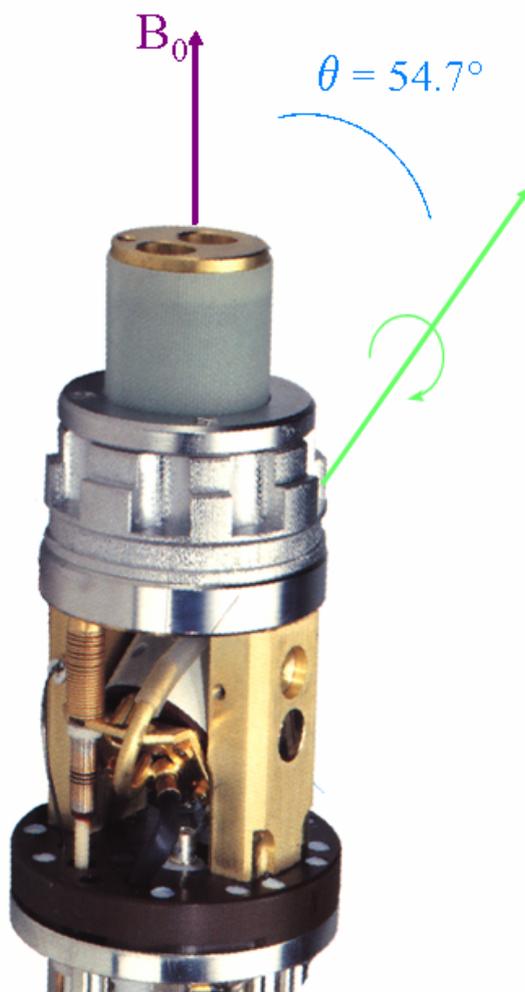


Figura 2.11 Accessorio per l'effettuazione di misure NMR su solidi (MAS) [9].

2.3.5 Misura dell'area superficiale –BET

La misura dell'area superficiale di una polvere, di un materiale poroso o di un solido granulare riveste notevole importanza: in particolare, nelle polveri maggiore è l'area superficiale e maggiore è la reattività, pertanto per esempio nel caso dei meta-caolini, saranno influenzate la sua solubilità e reattività per formare geopolimeri. L'area superficiale specifica è l'area superficiale per unità di peso dai granuli che costituiscono il materiale. In una polvere ideale, si possono immaginare le particelle come sfere di uguale diametro: pertanto la

superficie specifica può essere calcolata moltiplicando la superficie di una sfera per il numero delle particelle:

$$\text{Superficie specifica} = n \cdot 4 \pi r^2$$

Nella realtà, la forma e le dimensioni delle particelle in un campione sono estremamente irregolari, per cui è necessario introdurre alcune semplificazioni se si vuole ottenere una relazione applicabile praticamente. Inoltre, le particelle possono essere porose, definendosi porosità aperta quella comunicante con l'esterno e porosità chiusa l'altra (solo il primo tipo di porosità viene considerato nel calcolo dell'area superficiale) (Fig. 2.12).

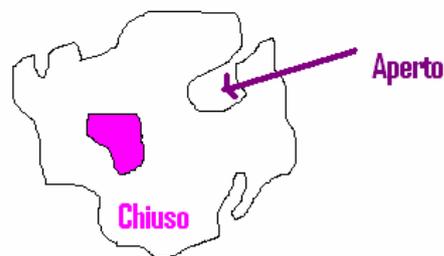


Figura 2.12 Tipologia della porosità in una particella [11].

In passato si era utilizzato l'adsorbimento stabile di sostanze sulla polvere, pesandolo in modo da risalire al volume dei pori aperti, anche se il metodo era però poco preciso ed irreversibile. Oggi, per le misure di area superficiale specifica si utilizza l'adsorbimento reversibile di gas; misurando la quantità di gas adsorbito sulla superficie del campione a differenti valori della pressione relativa, ed utilizzando l'equazione B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller), si può determinare la superficie specifica di quasi tutti i solidi essiccati. Le molecole comunemente utilizzate sono N₂, Kr (per basse aree superficiali) ed Ar (per le zeoliti) (Fig. 2.13).

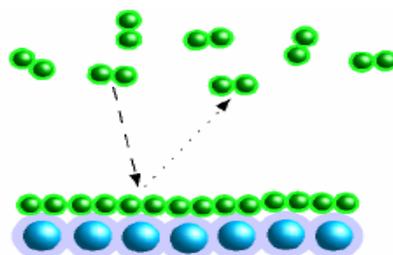


Figura 2.13 Rappresentazione dell'adsorbimento monostrato o chimico [11].

Durante l'adsorbimento, la pressione del gas aumenta progressivamente, aumentando il numero di atomi di gas adsorbiti sulla superficie delle particelle (Fig. 2.14). Pertanto, nell'adsorbimento non si forma effettivamente un monostrato perfetto, in quanto le molecole

di gas sono adsorbite su altre già adsorbite sulla superficie prima del completo ricoprimento delle particelle (Fig. 2.15).

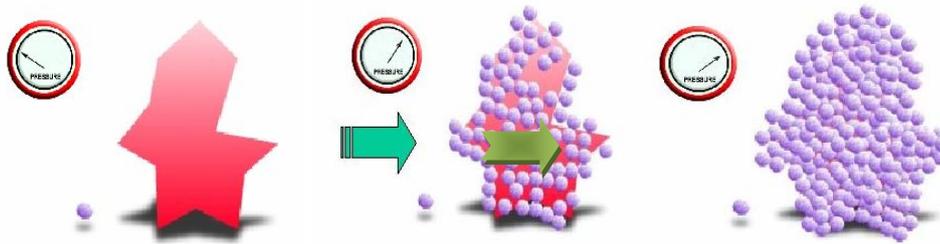


Figura 2.14 Ricoprimento progressivo di una particella all'aumentare della pressione parziale del gas adsorbito [11].

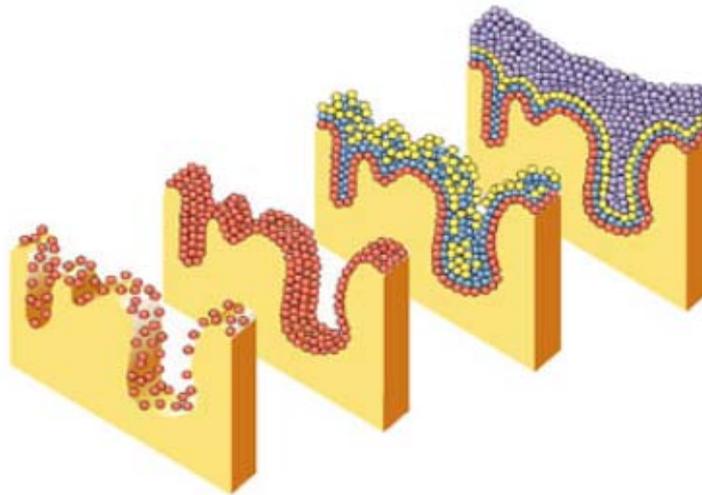


Figura 2.15 Rappresentazione dell'adsorbimento multistrato o fisico [11].

Il primo trattamento dell'adsorbimento risale a Langmuir, il quale postulava che la velocità di adsorbimento di un gas fosse direttamente proporzionale alla quantità di adsorbente, con la formazione di un monostrato di adsorbato, cioè con una situazione tipica dell'adsorbimento chimico. La teoria B.E.T. **Error! Reference source not found.**[12], formulata nel 1938, è invece di validità più generale e si basa su tre postulati fondamentali:

1. l'adsorbimento è multistrato (Fig. 2.15) ed ogni singolo strato obbedisce all'equazione di Langmuir;
2. il calore medio di adsorbimento per gli strati successivi al primo è uguale al calore di condensazione del gas;
3. il calore medio di adsorbimento del primo strato è diverso da quello degli strati successivi.

Queste assunzioni portano ad infinite soluzioni, avendosi un numero di incognite superiore a quello delle equazioni; pertanto è stato necessario fare alcune approssimazioni, fra

le quali la più rilevante è quella di un calore costante di adsorbimento, uguale al calore di condensazione. Su questa base è stato possibile ricavare la seguente equazione, assumendo un numero di strati infinito:

$$\frac{1}{W[(P_0/P)-1]} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

dove:

W = massa di gas adsorbito alla pressione relativa P/P₀,
 C = Costante
 P₀ = Pressione di saturazione del gas
 W_m = massa di un monostato di gas adsorbito

Per un intervallo di P/P₀ compreso fra 0,05 e 0,35, riportando in un grafico 1/W[(P₀/P)-1] contro P₀/P, si ottiene una retta (Fig. 2.16):

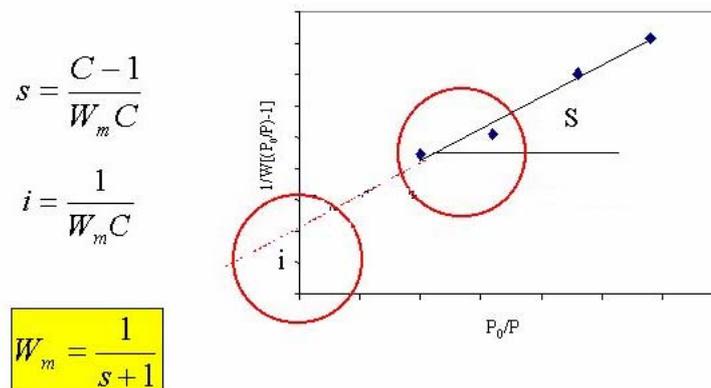


Figura 2.16 Linearizzazione dell'equazione B.E.T. Error! Reference source not found.[12].

dalla cui intercetta e dal coefficiente angolare è possibile calcolare W_m, cioè il volume di gas adsorbito nel monostato. E' possibile utilizzare almeno tre punti sperimentali a differenti pressioni relative (metodo "multi point") o un metodo semplificato (metodo "single point") che calcola W_m mediante un solo punto sperimentale assumendo che la retta passi per l'origine, con un errore del 5% circa. Inoltre si assume che C abbia un valore elevato, approssimando (C-1)/C ≈ 1 e di conseguenza W_m = pendenza. Il metodo "single point" presenta alcuni vantaggi quali:

- a) permette di ottenere in breve tempo i risultati della misura;
- b) è poco costoso;
- c) fornisce una stima abbastanza precisa dell'area superficiale.

Indipendentemente dalla metodica, l'adsorbimento si effettua a 77 K, immergendo il campione in un bagno di azoto liquido (Fig. 2.17).

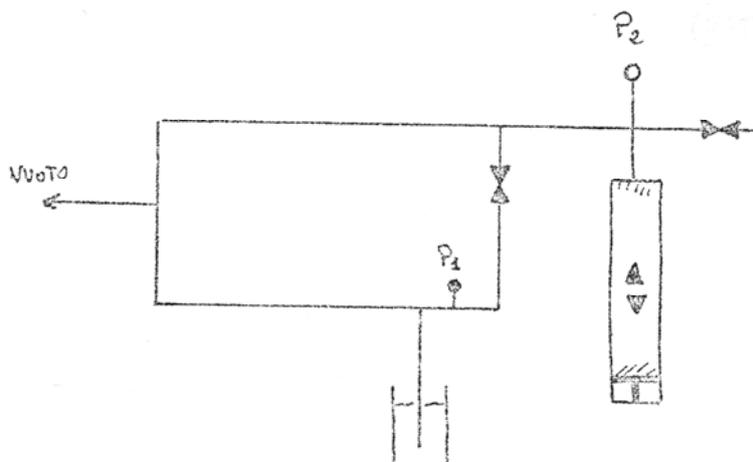


Figura 2.17 Schema di un misuratore di area superficiale B.E.T. per polveri.

Utilizzando un pistone mantenuto a temperatura, volume e pressione noti, si introducono quantità note di azoto (calcolate applicando l'equazione dei gas perfetti $PV=nRT$) sul campione, precedentemente posto sotto vuoto ed immerso in un bagno di azoto liquido. Entrando a contatto con il solido, parte del gas viene adsorbita in un certo tempo (l'adsorbimento non è un processo istantaneo e maggiore è la superficie specifica e maggiore è il tempo necessario) determinando ogni volta la pressione di equilibrio fino a raggiungere la pressione di saturazione (P_s). Nel caso del metodo semplificato, raggiunto l'equilibrio (nell'intervallo di linearità) si ripristina la pressione originale: il volume di azoto necessario per tornare alla pressione iniziale corrisponde al volume adsorbito di azoto ed è utilizzato per il calcolo dell'area superficiale.

In entrambi i casi è necessario procedere ad una preliminare taratura per definire il volume morto dello strumento, che dovrà essere sottratto al volume effettivo di gas immesso. Questa taratura può essere effettuata a vuoto con N_2 o, in maniera più accurata (tenendo cioè conto anche del volume occupato dal campione) utilizzando He, che alla temperatura dell'azoto liquido, non viene adsorbito dalla polvere. I vari solidi presentano tipici andamenti delle isoterme di adsorbimento in funzione della pressione (Fig. 2.18) [14]:

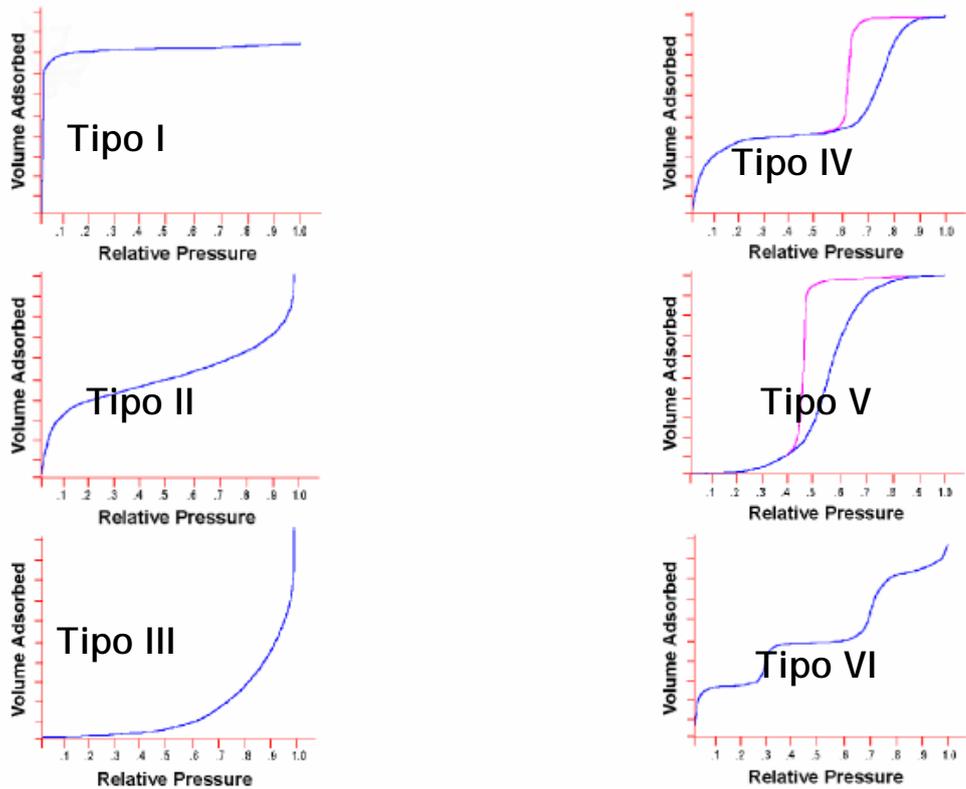


Figura 2.18 Tipi di isoterme di adsorbimento **Error! Reference source not found.**[12].

L'isoterma di tipo 1 è caratteristica di solidi con pori estremamente piccoli o di processi di chemi-adsorbimento (secondo l'equazione di Langmuir), mentre i tipi 2 e 4 sono indicativi sia di solidi non porosi finemente suddivisi che di assorbenti con pori relativamente larghi. I tipi 3 e 5 si ottengono sotto condizioni nelle quali le molecole assorbite hanno una maggiore affinità tra loro che per il solido (es. vapori), condizioni che sono di scarso interesse per l'analisi della superficie, per esempio acqua su solidi idrofobici. Le isoterme 4 e 5 presentano isteresi tipiche di solidi mesopori. L'isoterma di tipo 6 (a gradini) è abbastanza rara ed è caratteristica di un solido non poroso con una superficie quasi completamente uniforme (per esempio N_2 su speciali carboni) **Error! Reference source not found.**[12]. Le isoterme di tipo 1, 2, 4 sono quelle che s'incontrano più frequentemente nelle analisi BET di solidi.

2.3.6 Analisi granulometrica

Le materie prime ceramiche sono per lo più incoerenti, cioè costituite da granuli isolati fra loro; la misura delle dimensioni di queste particelle costituisce l'oggetto dell'analisi granulometrica. Un'approfondita conoscenza dello stato di suddivisione dei materiali contribuisce a saggiare e delimitare gli attributi tecnologici di un materiale, la sua reattività, nonché a prefissarne il ciclo produttivo. I metodi più frequentemente utilizzati nelle analisi di laboratorio si riferiscono a tecniche raggruppabili nelle seguenti categorie:

Capitolo 2 - Materiali e metodi

- setacciatura, nell'intervallo granulometrico nel quale questa operazione risulta possibile;
- sedimentazione del materiale disperso in un liquido, generalmente acqua, causata dalla forza della gravità od indotta da operazioni di centrifugazione;
- conteggio mediante apparecchi elettronici in grado di "contare" con un impulso ogni singola particella della sospensione del campione in un liquido, generalmente acqua;
- microscopia, ottica od elettronica, nel caso che sia un importante fattore anche l'analisi della forma delle singole particelle.

Indipendentemente dal metodo analitico utilizzato, il primo problema che si presenta è quello della costituzione di un campione da laboratorio e, successivamente, di un campione di misura, poiché le polveri hanno tendenza a sedimentare in funzione della dimensione delle particelle. Nel caso di materiale debolmente cementato è necessario operare una sommaria disaggregazione, preliminare alla costituzione del campione medio, avendo cura di adottare una procedura che non alteri le dimensioni delle singole particelle. Questo può essere realizzato con una leggera azione meccanica per mezzo di un pestello in un grosso mortaio, asportando ad intervalli regolari il materiale di dimensioni inferiori ai 2 mm, fino a ridurre tutto il campione a queste caratteristiche. La scelta di questo valore limite precauzionale, dipende dal fatto che le particelle costituenti le argille sono in massima parte inferiori ai 100 μm , per cui è improbabile che una sollecitazione meccanica atta a ridurre aggregati in grani inferiori ai 2 mm sia anche in grado di rompere particelle almeno venti volte più piccole.

La quantità di campione necessaria per l'analisi granulometrica è estremamente variabile, da circa 100 g a pochi mg, in funzione dell'ordine di grandezza delle dimensioni delle particelle e della tecnica di analisi impiegata. Relativamente all'analisi granulometrica dei caolini utilizzati per la produzione di geopolimeri, la metodologia utilizzata è stata quella per sedimentazione, che si basa sul comportamento di caduta per gravità delle particelle in un fluido (per lo più acqua). Questa tecnica può essere utilizzata per analizzare diverse tipologie di materie prime, permettendo di operare con dimensioni delle particelle inferiori al μm . Il caso più semplice è quello di particelle sferiche soggette a sedimentazione con moto laminare a velocità costante; la relazione fra velocità di caduta e dimensioni è definita dalla legge di Stokes:

$$v = (D_1 - D_2) * G * d^2 / (18\eta)$$

dove v è la velocità di sedimentazione (cm/s); D_1 la densità del materiale in fase di sedimentazione (g/cm^3); D_2 la densità del fluido (g/cm^3); G l'accelerazione di gravità, (981 cm/s^2); d il diametro delle particelle sferiche (cm); e η la viscosità del fluido (poise, $\text{g/cm}^*\text{s}$).

Affinché il flusso sia laminare, la velocità di caduta deve essere relativamente piccola; poiché la velocità è direttamente proporzionale al quadrato del diametro, si può calcolare un valore di diametro critico che non deve essere superato. Ci sono molte limitazioni alla validità della legge di Stokes: la limitata estensione del fluido in cui avviene la caduta, che provoca una riflessione di ritorno da parte delle pareti del contenitore, e le onde di flusso che si formano attorno alle particelle stesse in seguito al loro movimento; ne consegue un leggero difetto delle valutazioni delle dimensioni reali.

Tuttavia, la limitazione più significativa è connessa con i moti browniani delle particelle: quando queste sono sufficientemente piccole, le collisioni delle singole molecole con il fluido possono produrre significative deviazioni nel percorso di normale caduta verticale delle particelle stesse, determinando un movimento casuale che si oppone e si sovrappone a quello generato dalla forza di gravità. Gli spostamenti connessi con i moti browniani aumentano al diminuire delle dimensioni delle particelle, al contrario di quelli prodotti dalla forza di gravità, fino a divenire preponderanti per particelle di circa $1\mu\text{m}$. Un altro effetto non trascurabile è legato alla forma non sferica delle particelle nei campioni reali, dal momento che la velocità raggiunta da queste particelle dipende anche dal loro orientamento. Infine c'è da ricordare l'effetto delle interazioni fra le particelle stesse, che si manifesta in seguito all'unificazione delle onde di flusso di particelle vicine, come se esse costituissero un'unica particella più grossa che cade con velocità superiore; questo effetto si riduce per elevati valori di diluizione (concentrazione dello 0,5-1% m/V) **Error! Reference source not found.**

2.3.7 Analisi termiche

Questi metodi studiano l'effetto del calore su un campione per ricavarne informazioni analitiche quali e quantitative; queste analisi, utilizzate in svariate aree di interesse, studiano la variazione di una proprietà del campione in funzione del tempo o della temperatura, variata in maniera programmata e mantenendo il campione in atmosfera controllata [1]. Il notevole numero di proprietà di un campione che variano per effetto del calore, ha portato allo sviluppo di varie tecniche tra cui le più conosciute sono la termogravimetria (TGA), l'analisi termica differenziale (DTA), la calorimetria a scansione differenziale (DSC), la termodilatometria, la termomeccanometria, la termomicroscopia, la riduzione/ossidazione in temperatura programmata (TPR/TPO) [1][14].

Gli eventi termici si studiano normalmente registrando le modifiche delle proprietà termiche in seguito alla variazione di temperatura, per ottenere una “curva di analisi termica” o “termogramma”. Queste curve sono caratteristiche di un campione sia in senso qualitativo che quantitativo; i migliori risultati si ottengono dalla combinazione di più tecniche. Occorre specificare che i risultati di un’analisi termica dipendono sensibilmente dalle condizioni e dai parametri utilizzati nella misurazione, per esempio la storia di un campione, la sua massa, la velocità di riscaldamento o di raffreddamento, l’atmosfera circostante e la sua velocità di flusso [1].

Le analisi termiche utilizzate in questo lavoro di tesi sono essenzialmente l’analisi termogravimetrica (TGA) e l’analisi termica differenziale (DTA), utilizzate per la caratterizzazione dei caolini di partenza, per individuare l’intervallo utile di calcinazione per ogni polvere e per quantificare la percentuale di gibbsite eventualmente presente nei campioni crudi. TGA e DTA sono state inoltre utilizzate per la quantificazione dell’idrossido di calcio residuo, durante le prove di reattività dei meta-caolini dopo 3, 7, 14 e 28 giorni.

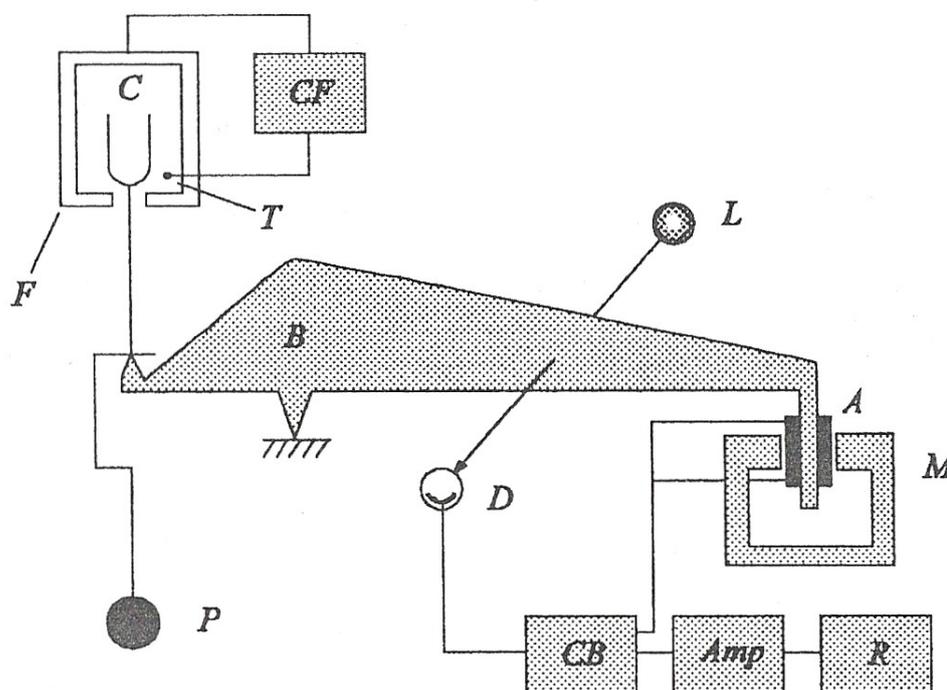


Figura 2.19 Schema di una termobilancia: F, fornello; C, campione; T, controllo di temperatura; CF, circuito di controllo del fornello; P, contrappeso; B, braccio della bilancia; A, avvolgimento; M magnete; L e D, lampada e fotodiode; CB, controllo del bilanciamento; Amp, circuito amplificatore; R, registratore **Error! Reference source not found.**

2.3.7.1 Termogravimetria

La TGA comporta la misura della massa di un campione al variare della sua temperatura, che generalmente viene aumentata; le variazioni di peso possono riferirsi semplicemente alla perdita di umidità o di acqua di cristallizzazione, oppure a reazioni chimiche più o meno complesse nelle quali ha luogo la liberazione di sostanze gassose o, in presenza di gas capaci di reagire con il campione, un aumento di peso dovuto alla reazione tra il gas ed il campione stesso. Le apparecchiature per termogravimetria (Fig. 2.19) permettono di regolare l'aumento di temperatura operando a differenti velocità; i grafici ottenuti vengono chiamati termogrammi e riportano la massa del campione in funzione della temperatura, permettendo di valutare la stabilità termica, le velocità di reazione, i processi di reazione e la composizione del campione **Error! Reference source not found.**[16].

2.3.7.2 Analisi termica differenziale

L'analisi termica differenziale, DTA, permette di rilevare se, variando la temperatura di un campione, hanno luogo trasformazioni chimiche o fisiche che comportano assorbimento o liberazione di calore, ossia variazioni del contenuto termico (ΔH). Questo si ottiene ponendo in un fornello il campione ed una sostanza di riferimento inerte, cioè una sostanza che nell'intervallo di temperatura investigato non subisca trasformazioni. Entrambi i provini sono contenuti in una capsula di alluminio, che si appoggia sulla giunzione di una termocoppia, mentre; una terza termocoppia misura la temperatura del forno e permette di regolarne il riscaldamento.

Una trasformazione del campione che comporti la liberazione o l'assorbimento del calore, causa un incremento o decremento della temperatura del campione rispetto all'andamento lineare e, conseguentemente, una differenza di temperatura (ΔT) tra il campione e la sostanza di riferimento. Il diagramma di un'analisi termica differenziale riporta la quantità di calore scambiato in funzione della temperatura; dalle aree dei picchi endo o esotermici può essere dedotta la quantità di calore adsorbita/emessa dalla massa di campione.

La forma e la posizione dei picchi della curva termodifferenziale, cioè la ripetibilità dell'analisi, dipende da numerosi fattori relativi alla preparazione del campione ed alle variabili strumentali. In particolare, il gradiente di incremento della temperatura, pur non avendo effetti notevoli sulle modifiche strutturali del campione, comporta significative conseguenze sulle variazioni che implicano perdita di peso, poiché si determina l'origine di un'atmosfera diversa nelle zone circostanti il campione, con l'accumulo di gas che devono essere dispersi per ristabilire le condizioni di partenza. Tra le variabili strumentali, si deve

Capitolo 2 - Materiali e metodi

considerare la forma e la natura del porta-campione, che influenzano sensibilmente le possibilità di trasferimento del calore.

La granulometria ed il grado di compattazione devono essere mantenuti il più possibile costanti, poiché influiscono sulla posizione e la forma dei picchi, ritardando la reazione all'interno dei granuli rispetto alle parti più esterne. I dati ottenuti dal grafico termodifferenziale possono essere utilizzati per studiare i calori di reazione, le cinetiche di reazione, le transizioni di fase, la stabilità termica, la composizione e la purezza dei campioni, i punti critici ed i diagrammi di fase **Error! Reference source not found.**[16].

2.4 Bibliografia

- [1] W.K. Lee, “Solid-Gel interactions in Geopolymer”, PhD Thesis, University of Melbourne, Australia, 2002. Ch.1;
- [2] F.W. Fifield, D. Kealey, “Chimica analitica - teoria e pratica”, 1st ed, Zanichelli, ISBN 9788808245847, 1999. Ch. 8;
- [3] H.H.Baur, G.D. Christian, J.E. O’Reilly, “Analisi strumentale”, 1985. Ch. 14;
- [4] B.Fabbri, C.Fiori, A Ravaglioli, “Materie prime ceramiche – Tecniche analitiche e indagini di laboratorio”, Biblioteca tecnica ceramica. Faenza Editrice, 1989. Ch. 7;
- [5] B.Fabbri, C.Fiori, A Ravaglioli, “Materie prime ceramiche – Tecniche analitiche e indagini di laboratorio”, Biblioteca tecnica ceramica. Faenza Editrice, 1989. Ch. 8;
- [6] ww2.unime.it/weblab/ita/bragg/bragg2.htm
- [7] M. Tonellato, “Introduzione alla spettroscopia NMR” da: www.pianetachimica.it;
- [8] P. Duxson, “The structure and thermal evolution of metakaolin geopolymers”, PhD Thesis, University of Melbourne, Australia, 2006, Ch.1;
- [9] D.A. Skoog, J.J. Leary. “Chimica analitica strumentale”, EdiSES, ISBN 88-7959-066-9, 1996;
- [10] E.O. Stejskal, J.D. Memory, “High resolution NMR in the solid state”, 1st ed, Oxford University Press, New York (USA), 1994, Ch. 2;
- [11] www.wikipedia.it
- [12] S.J. Sing, K.S.W. Sing, “Adsorption, surface area and porosity”, 2nd ed, Reihold, New York (USA), 1982;
- [13] P.A. Webb, C. Orr., Analytical Methods in Fine Particle Technology”, 1st ed;
- [14] H.P. Klug, L.E. Alexander, X-ray Diffraction Procedures, Wiley, New York (USA), 1974;
- [15] G.Saini, E. Mentasti, “Fondamenti di chimica analitica – Analisi chimica strumentale”, UTET, ISBN: 8877503017, 1995;
- [16] B.Fabbri, C.Fiori, A Ravaglioli, “Materie prime ceramiche – Tecniche analitiche e indagini di laboratorio”, Biblioteca tecnica ceramica. Faenza Editrice, 1989. Ch. 20.

3 Risultati e discussione

3.1 Introduzione

Il progetto era articolato in tre fasi principali: una prima, dedicata alla caratterizzazione completa di tre caolini commerciali attraverso analisi chimica, mineralogica, granulometrica, determinazione della superficie specifica e individuazione dell'intervallo di calcinazione tramite analisi termogravimetrica (TGA) e termica differenziale (DTA). Questi dati hanno evidenziato significative differenze tra le materie prime a disposizione, in particolare dal punto di vista della composizione mineralogica e della granulometria. I caolini sono stati poi calcinati a quattro diverse temperature (550, 650, 750 e 850 °C) ed ogni meta-caolino ottenuto è stato caratterizzato mediante analisi mineralogica, granulometrica e determinazione della superficie specifica.

La seconda fase si è incentrata sulla valutazione della reattività dei meta-caolini utilizzando un test di reattività basato sul consumo di idrossido di calcio nell'arco di quattro differenti periodi temporali: 3, 7, 14 e 28 giorni. Le fasi minerali che si formano durante la reazione pozzolanica si evolvono nell'arco di 28 giorni e dalla quantità di idrossido di calcio residuo, valutato tramite TGA, era possibile risalire alla reattività specifica di ogni materia prima. L'attività delle polveri così valutata, è stata successivamente confrontata con gli andamenti delle quantità di Al(V) presente in ogni meta-caolino, ricavabile dagli spettri NMR e, secondo la letteratura **Error! Reference source not found.**, correlabile alla reattività delle polveri. In particolare al tempo di consolidamento della miscela geopolimerica.

La terza fase si è focalizzata sulla produzione di materiali geopolimerici utilizzando i meta-caolini prodotti e soluzioni attivanti di silicato di sodio e di potassio in diversi rapporti, per verificare nuovamente la reattività dei meta-caolini ed in particolare la quantità di sali solubili che restano dopo la reazione.

Lo scopo principale di questo lavoro di tesi era l'utilizzazione nel restauro dei beni culturali, in particolare di ceramica. Nello studio di questi reperti archeologici è di uso comune la datazione basata sulla termoluminescenza, nella quale l'energia di termoluminescenza accumulata dal materiale a partire dalla sua fabbricazione è liberata per riscaldamento sopra i 90 °C [2]. Per evitare di alterare irrimediabilmente il manufatto durante il restauro con il geopolimero, quindi, non si deve superare tale temperatura. Per questa ragione e per le evidenti difficoltà tecniche legate al riscaldamento di oggetti di grandi dimensioni, si è scelto di consolidare i geopolimeri a temperatura ambiente.

3.2 Caolini

I tre caolini utilizzati sono stati denominati con le rispettive sigle commerciali: BS 4, BAL-CO e CAO 110. Le caratteristiche dei caolini utilizzati sono state indagate analizzando la loro composizione chimica e mineralogica, la granulometria, la superficie specifica, il comportamento termico (TGA e DTA). E' stato inoltre effettuato il calcolo razionale della composizione mineralogica. Il caolino BAL-CO, commercializzato in pellets di circa 2 cm, ha subito un trattamento preliminare di disaggregazione e setacciatura a 250 μm .

Il caolino BS 4 é di colore grigiastro, mentre il caolino CAO 110 tende più al bianco, entrambi si presentano come polveri estremamente fini; viceversa, il caolino BAL-CO presenta una colorazione più rosata.

3.2.1 Analisi chimica

La perdita di peso totale tra 20 e 1000 °C estrapolata dalle curve TGA non può essere considerato un valore di perdita al fuoco sufficientemente attendibile data la scarsa quantità di materiale utilizzato nell'analisi (circa 10 mg), che amplifica eventuali errori nella pesata, oltre a non garantire l'effettiva rappresentatività del campione.

Per questi motivi, la valutazione della perdita al fuoco è stata ottenuta seguendo la metodologia usuale per i materiali ceramici, calcinando circa 1,0 g di polvere di ogni caolino a 1000 °C per 3 h. In questo caso la rampa di temperatura non ha importanza poiché il tempo di permanenza alla temperatura massima è sufficiente ad eliminare tutte le sostanze volatili che si formano durante il riscaldamento.

CAOLINO	P.F. (%)
BS 4	16,98
BAL-CO	13,49
CAO 110	10,36

Tabella 3.1 Valori di perdita al fuoco dei caolini.

Le analisi chimiche sono state effettuate utilizzando la tecnica ICP. Per verificare l'attendibilità dei dati ottenuti, le analisi dei caolini BS 4 e BAL-CO sono state ripetute

utilizzando la tecnica XRF. I risultati normalizzati per entrambe le tecniche sono riportati in Tabella 3.2. I risultati sono sostanzialmente concordanti fra loro.

Poiché l'analisi ICP è più precisa rispetto all'XRF, in particolare per gli elementi presenti in percentuali molto basse, avendo da un limite di rilevabilità inferiore, nelle fasi successive sono stati presi in considerazione i dati risultanti dalle analisi effettuate tramite ICP.

Ossidi	BS 4		BAL-CO		CAO 110
	ICP	XRF	ICP	XRF	ICP
SiO ₂	43,02	42,57	46,55	46,05	54,25
Al ₂ O ₃	37,24	36,60	36,60	34,76	32,25
TiO ₂	1,00	1,61	1,23	2,53	0,86
Fe ₂ O ₃	0,96	1,20	1,26	1,81	0,55
MgO	0,11	0,20	0,18	0,39	0,16
CaO	0,11	0,14	0,28	0,47	0,00
Na ₂ O	0,03	0,20	0,01	0,39	0,14
K ₂ O	0,55	0,50	0,40	0,11	1,43
PF	16,98	16,98	13,49	13,49	10,36
Totale	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Tabella 3.2 Valori della composizione chimica normalizzata in ossidi (% in peso).

Le colorazioni delle polveri trovano giustificazione nell'analisi chimica: il caolino di colore più chiaro, CAO 110, presenta un basso contenuto di Fe₂O₃ (0,55%), ossido che invece si trova in elevata concentrazione nel caolino BAL-CO, di colorazione rosata. Anche le percentuali di SiO₂ variano ampiamente da campione a campione, dove questa è massima (CAO 110) è ipotizzabile una maggior concentrazione di quarzo. Sostanzialmente differente è anche il contenuto di Al₂O₃, la cui percentuale passa dal 32,25% (CAO 110) al 43,02% del BS 4, suggerendo la presenza di fasi apportatrici di Al nel BS 4, assenti invece in BAL-CO e CAO 110. La presenza di potassio in tutti i caolini è probabilmente dovuta alla presenza di feldspati e/o di illite.

3.2.2 Analisi diffrattometrica

Per una completa caratterizzazione del materiale oltre all'analisi della composizione, è necessaria anche quella della composizione mineralogica. Questo è particolarmente vero in

presenza di materiali di origine naturale, nei quali le fasi mineralogiche possono essere diverse sia come tipologia che come quantità.

Lo spettro XRD del caolino BS 4 (Fig. 3.1) mostra la presenza di quattro fasi principali: caolinite ($d = 7,17; 1,49 \text{ e } 3,58 \text{ \AA}$) [3], quarzo ($d = 3,34 \text{ e } 4,25 \text{ \AA}$) [4], illite ($d = 10,02 \text{ \AA}$) [5] e gibbsite ($d = 4,83 \text{ \AA}$) [6].

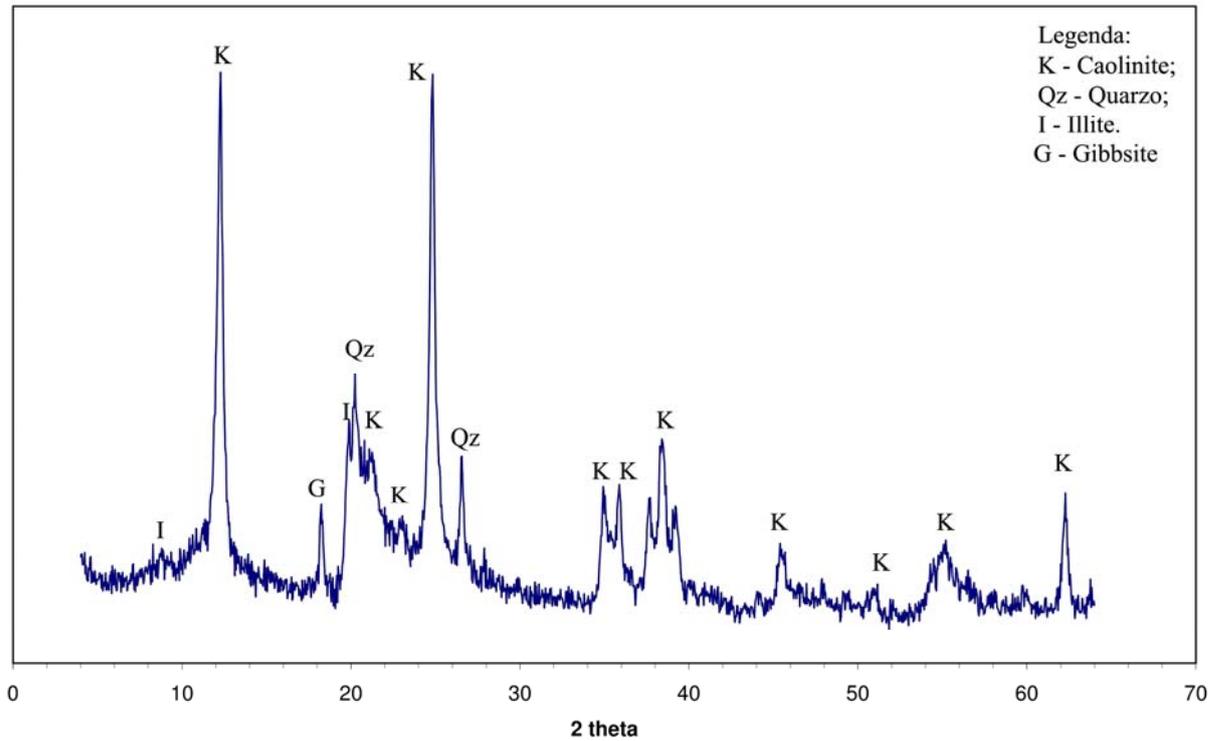


Figura 3.1 Spettro XRD del caolino BS 4.

Il caolino BAL-CO (Fig. 3.2) è composto principalmente da caolinite, quarzo ed illite, mentre lo spettro XRD del caolino CAO 110 (Fig. 3.3) presenta le stesse fasi presenti del caolino BAL-CO, anche se in differenti quantità relative.

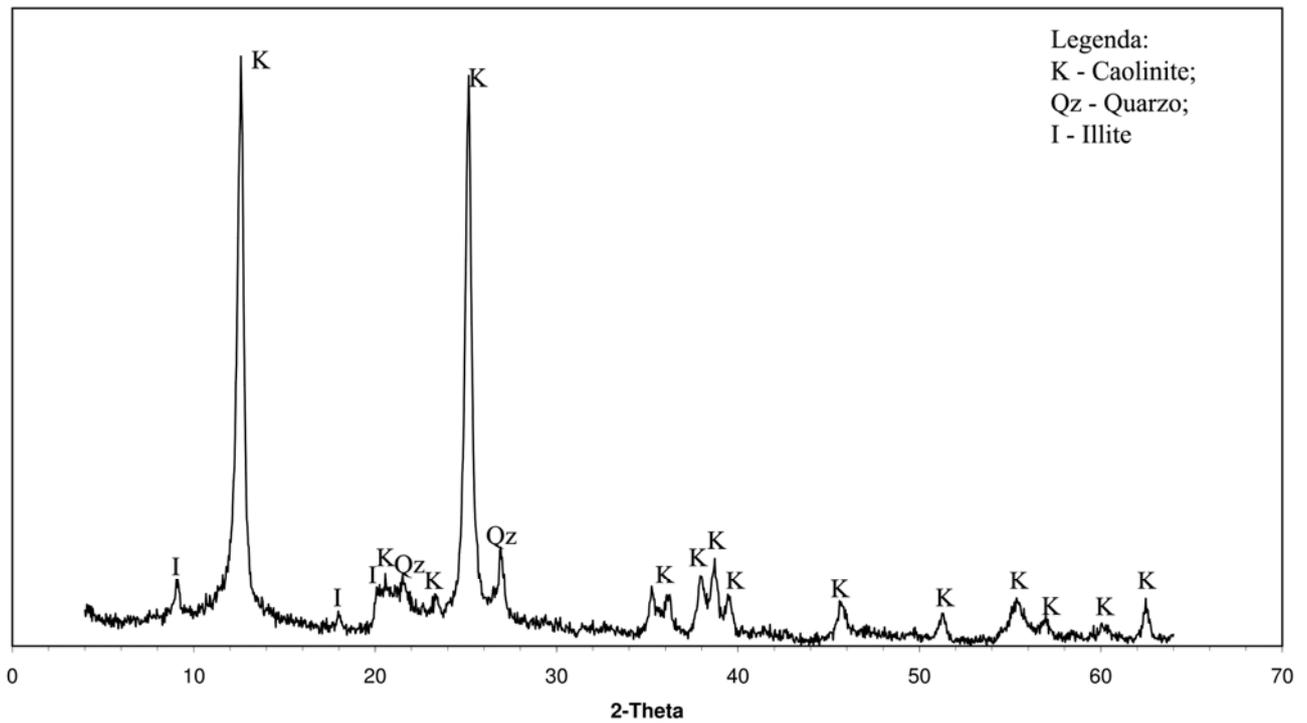


Figura 3.2 Spettro XRD del caolino BAL-CO.

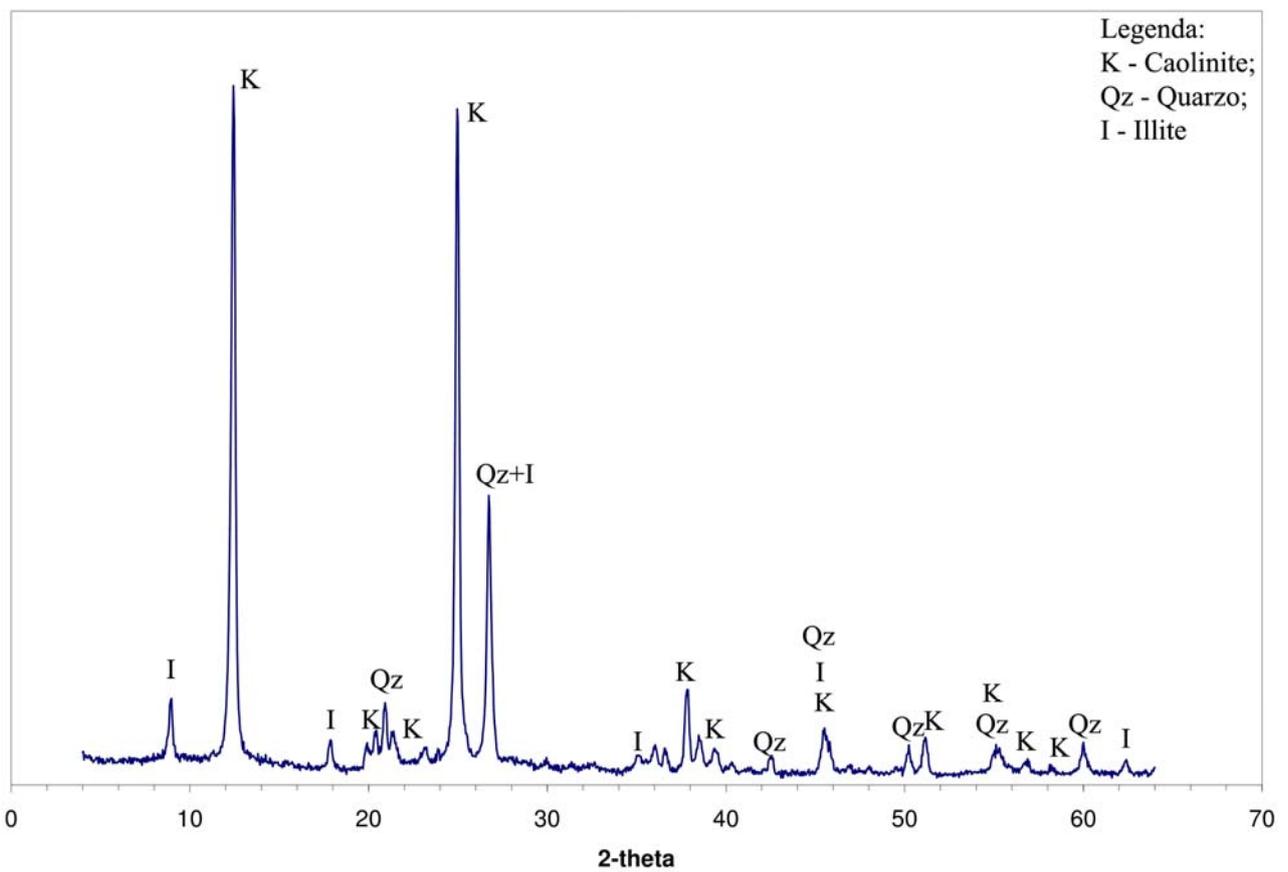


Figura 3.3 Spettro XRD del caolino CAO 110.

L'analisi semi-quantitativa delle fasi presenti è stata effettuata sulla base delle intensità dei picchi principali delle differenti fasi. Come riportato in Tabella 3.3, i caolini si differenziano non solo per il tipo di fasi presenti, ma anche per le loro percentuali relative. Il solo caolino BS 4 contiene gibbsite, in accordo con l'analisi chimica che evidenzia un valore di Al_2O_3 più elevato (37,24%) di quelli per il BAL-CO ed il CAO 110 (rispettivamente 36,60 e 32,25%). E' possibile inoltre assegnare principalmente il potassio alla presenza della fase illitica; inoltre è possibile correlare l'alto contenuto di SiO_2 del caolino CAO 110 (54,25%) alla presenza di una maggior quantità di quarzo rispetto agli altri due campioni. Infine, il caolino BAL-CO è quello che presenta la maggior quantità di caolinite.

	CAOLINO		
	BS 4	BAL-CO	CAO 110
CAOLINITE	+++++	++++++	+++++
QUARZO	+	+	++
ILLITE	+	+	+
GIBBSITE	+		

Tabella 3.3 Valutazione mineralogica semi-quantitativa dei caolini BS 4, BAL-CO e CAO 110.

Caolinite, gibbsite e quarzo sono minerali con composizione chimica ben definita e, sebbene la loro origine naturale comporti la possibile presenza di impurezze, si può con buona approssimazione utilizzare le seguenti formule chimiche: $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ per la caolinite, $Al(OH)_3$ per la gibbsite e SiO_2 per il quarzo. Lo stesso non si può fare per l'illite che, indicando un gruppo di minerali con diversa composizione, non è legata ad una formula chimica ben definita, ma solo ad una composizione indicativa quale $(K,H_3O)Al_2(Si_3Al)O_{10}(H_2O,OH)_2$ [7]. L'incertezza composizionale insita nella definizione del minerale è incrementata dalla presenza di impurezze legate al processo di formazione ed al procedimento estrattivo.

3.2.3 Granulometria e superficie specifica

I valori di granulometria e superficie specifica sono riportati assieme in quanto strettamente correlati ed entrambi legati alla morfologia delle particelle (Tabella 3.4).

CAOLINO	Φ_{50} (μm)	SS (m^2/g)
BS 4	1,25	18,0
BAL-CO	0,26	18,1
CAO 110	5,07	5,8

Tabella 3.4 Valori di granulometria (Φ_{50}) e superficie specifica (SS) dei caolini investigati.

Il caolino BAL-CO dopo disaggregazione presenta una dimensione media delle particelle estremamente bassa, $\Phi_{50} = 0,259 \mu\text{m}$, mentre il CAO 110 è caratterizzato da un diametro medio circa 20 volte superiore ($\Phi_{50} = 5,072 \mu\text{m}$) ed il BS 4 si colloca in posizione intermedia.

Generalmente, a parità di morfologia delle particelle, la granulometria e la superficie specifica sono inversamente proporzionali. Nel caso dei caolini in esame, invece, il BS 4 presenta lo stesso valore di superficie specifica del BAL-CO, anche se presenta un diametro medio delle particelle di un ordine di grandezza maggiore. Questa apparente anomalia è giustificata da una struttura “coral type” per il caolino BS 4, con la presenza di granuli con una porosità aperta in accordo con le micrografie SEM [8].

L'alto valore di diametro medio e la bassa superficie specifica del caolino CAO 110 sono giustificati dalla composizione mineralogica, con la presenza di una considerevole quantità di quarzo, che ha generalmente una granulometria assai più grossolana rispetto a quella dei minerali argillosi.

Dalla distribuzione granulometrica dei tre caolini riportata in figura 3.4, si nota come nel campione BS 4 circa il 9% delle particelle abbiano un diametro superiore a $20 \mu\text{m}$, mentre solo il 5% delle particelle del CAO 110 e meno dell'1% delle particelle del BAL-CO superino

questo valore dimensionale. La frazione inferiore a 2 μm , generalmente associata alla componente argillosa, è superiore all'85% per il caolino BAL-CO, intorno al 58% per il BS 4 ed inferiore al 37% per il CAO 110.

Il coefficiente di cernita è il parametro che definisce l'assortimento di un campione. Un breve possiamo dire che i tre caolini presentano una cernita differente. Il caolino CAO 110 ha una granulometria più concentrata attorno al valore medio, come indica l'andamento molto prossimo alla verticale della curva rappresentante la sua distribuzione granulometrica (Fig. 3.4). Gli altri due caolini, seppur di diversa finezza, sono poco cerniti e la loro curva granulometrica è più distesa.

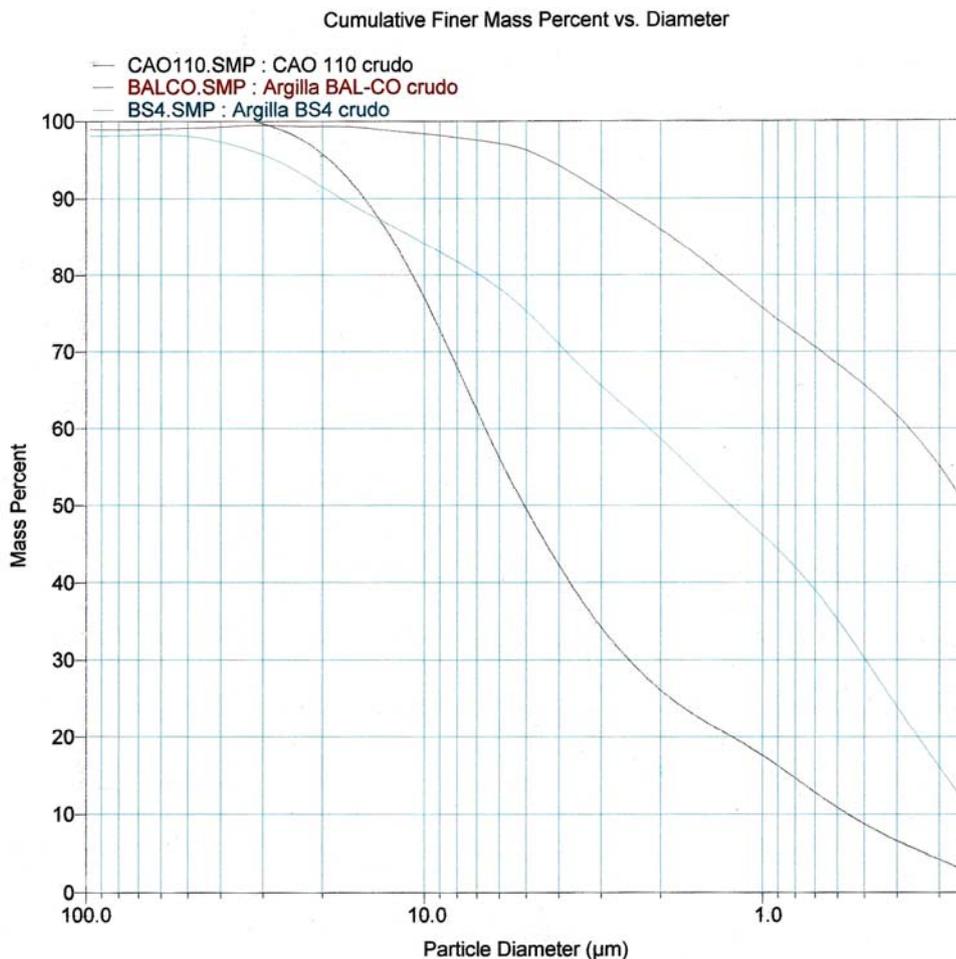


Figura 3.4 Distribuzione granulometrica dei caolini BS 4, BAL-CO e CAO 110.

3.2.4 Analisi termiche (TGA/DTA)

Le analisi termiche avevano lo scopo di integrare le analisi mineralogiche, consentendo la valutazione quantitativa della gibbsite nel caolino BS 4, di identificare la temperatura di deidrossilazione della caolinite e di valutare l'intervallo di calcinazione ottimale per ogni caolino.

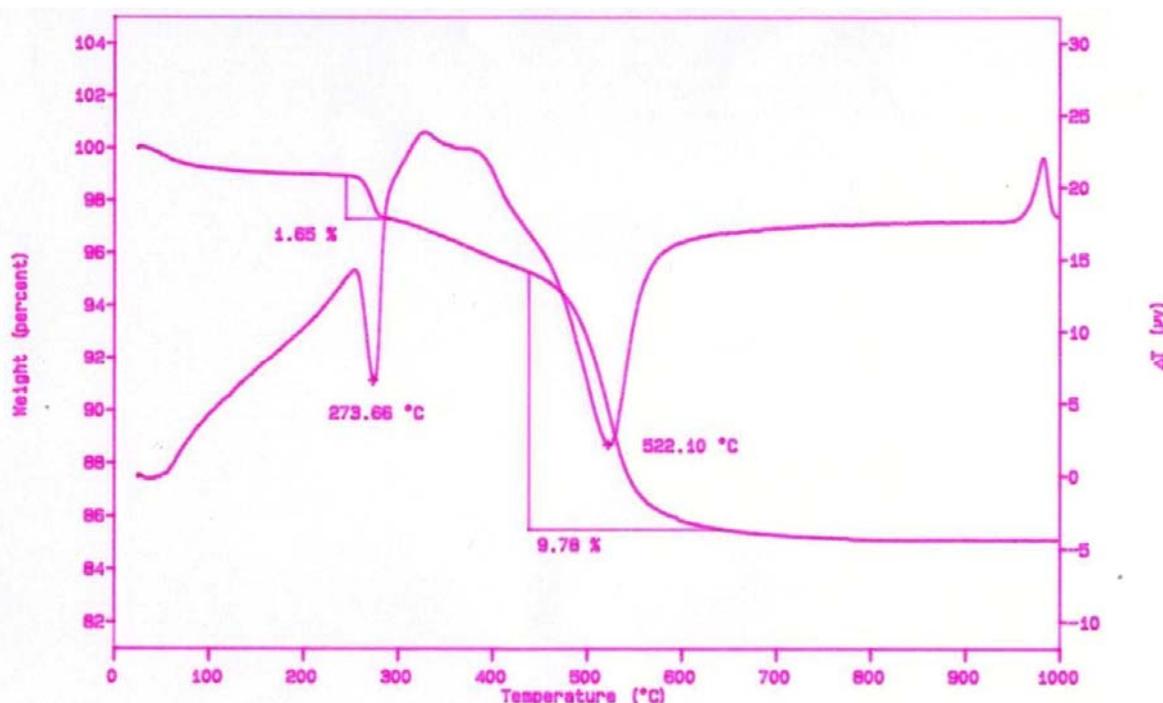


Figura 3.5 TG/DTA relativa al campione BS 4.

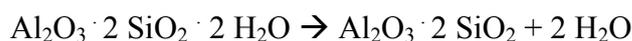
Il termogramma relativo al campione BS 4 (Fig. 3.5) mostra una perdita di peso sotto i 100 °C dello 0,50% circa, corrispondente al rilascio dell'acqua adsorbita nei pori e sulla superficie del campione [9]. Il picco endotermico a 274 °C, corrispondente ad una perdita in peso di 1,65%, è attribuibile alla deidrossilazione della gibbsite secondo la reazione:



Dalla perdita di peso percentuale e dalla stechiometria della reazione è possibile risalire alla percentuale in peso di gibbsite nel campione, essendo questo picco correlabile univocamente a questa reazione:

$$\begin{aligned} \text{PM Al(OH)}_3 \times 2 &= 77,98 \times 2 = 155,96; \text{PM H}_2\text{O} \times 3 = 18,00 \times 3 = 54,00 \\ 54,00 \times 100 / 155,96 &= 34,62\% \rightarrow 1,65 \times 100 / 34,62 = 4,77\% \end{aligned}$$

Il picco endotermico a 522 °C è essenzialmente attribuibile alla deidrossilazione della caolinite secondo la seguente reazione [10][11]:



con formazione di meta-caolinite ed una corrispondente perdita di peso del 9,78%. La reazione avviene nell'intervallo tra 430 e 600°C. La spalla visibile in questo picco non è attribuibile a nessuna delle fasi identificate nel campione e quindi probabilmente ancora ricollegabile alla deidrossilazione della caolinite. Contestualmente alla deidrossilazione della caolinite, si ha una

parziale deidrossilazione dell'illite presente nel campione, pertanto non è possibile in questo caso effettuare una quantificazione della fase caolinitica senza incorrere in una sovrastima del dato. E' tuttavia corretto considerare la perdita di peso tra 380 e 600 °C proporzionale al contenuto di minerali argillosi, che, come riportato in letteratura, perdono l'acqua di costituzione in questo intervallo di temperatura [9].

Al termine della reazione di deidrossilazione della caolinite, il materiale mantiene sostanzialmente stabile il peso fino al termine dell'analisi. A circa 980 °C è evidenziabile un picco esotermico che, in accordo con la letteratura [10][11][12], è correlabile alla formazione di diversi composti alternativi fra loro: γ -allumina, mullite e/o uno spinello cubico Si-Al. In ogni caso rimane della silice amorfa.

Nel caso del caolino BS 4, la formazione di γ -allumina è confermata dal diffrattogramma RX del campione trattato a 1000 °C (200°C/h e permanenza alla temperatura massima per 2 h (Fig. 3.6). Oltre all'ampia gobba attribuibile alla presenza di una fase amorfa meta-caolinitica, si osservano i picchi caratteristici di γ -allumina (1,97 e 2,39 Å) [13]. Sulla base dei risultati dell'analisi termica, pertanto, l'intervallo di temperatura utile per la calcinazione del caolino BS 4, compreso tra la temperatura di deidrossilazione della caolinite e quella di formazione della γ -allumina, è tra 520 e 950 °C circa.

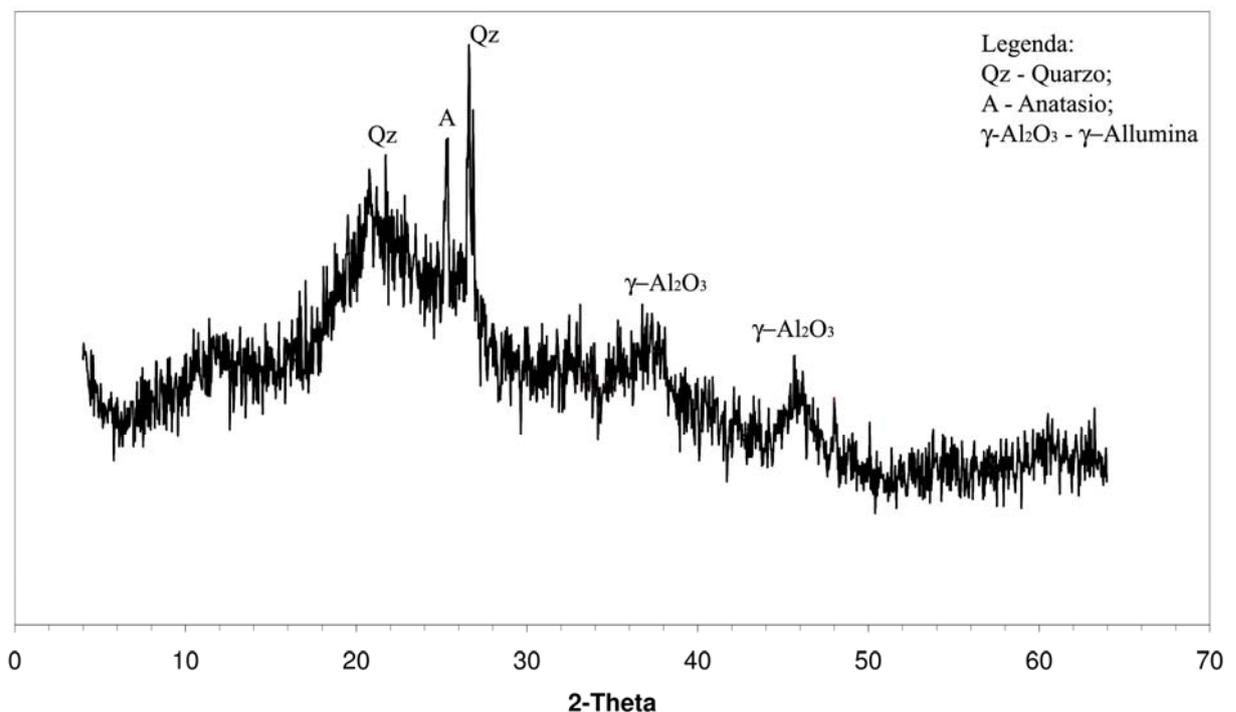


Figura 3.6 Spettro XRD del meta-caolino BS 4 trattato termicamente a 1000 °C.

Il termogramma relativo al campione BAL-CO (Fig. 3.7) presenta una perdita di peso di circa un punto percentuale dovuta all'eliminazione dell'acqua adsorbita. L'intervallo di temperatura tra 420 e 650 °C vede la deidrossilazione della caolinite, con il centro del picco endotermico a 525 °C ed una corrispondente perdita di peso del 10,60%. Anche in questo caso, la presenza di illite nel campione non permette l'esclusiva attribuzione di questo picco alla caolinite, con conseguente impossibilità di utilizzare la corrispondente perdita in peso per quantificare la caolinite. Come per il campione BS 4, anche nel caolino BAL-CO la trasformazione sopra i 900 °C corrisponde alla formazione di γ -allumina, i cui picchi caratteristici sono stati identificati nello spettro di diffrazione RX di questo campione calcinato a 1000 °C. L'intervallo di temperatura di esistenza della fase meta-caolinitica coincide con quello del campione BS 4, cioè 520-950 °C circa.

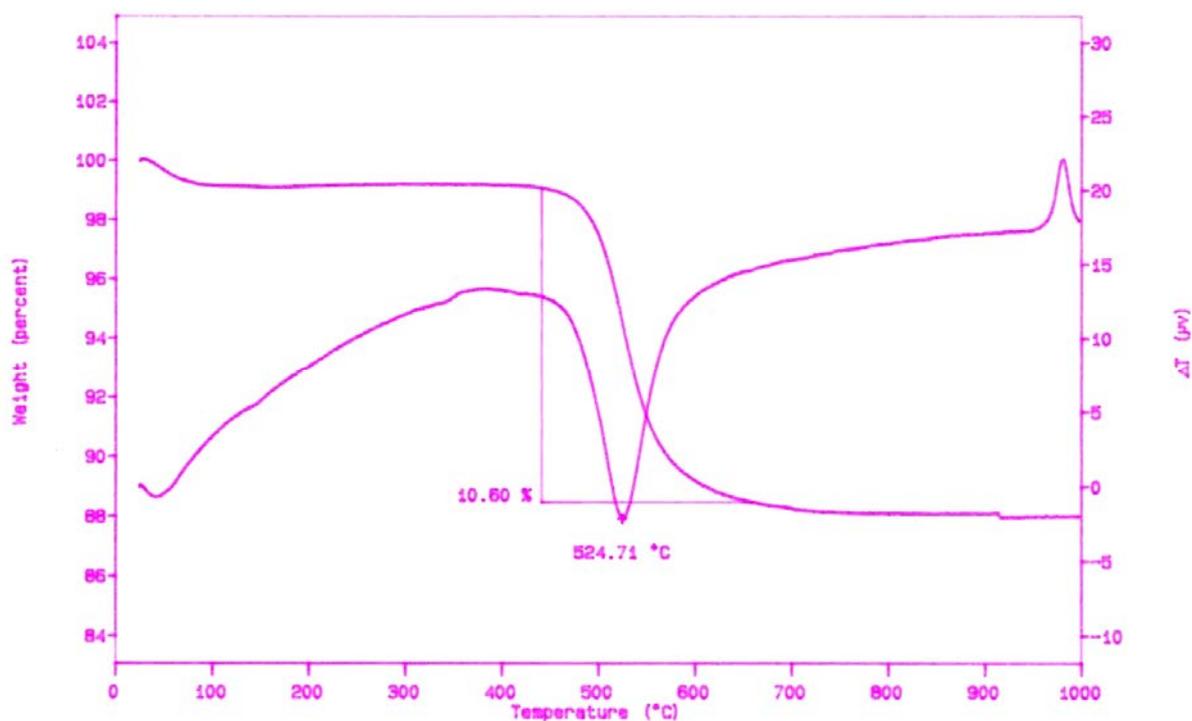


Figura 3.7 TG/DTA relativa al campione BAL-CO.

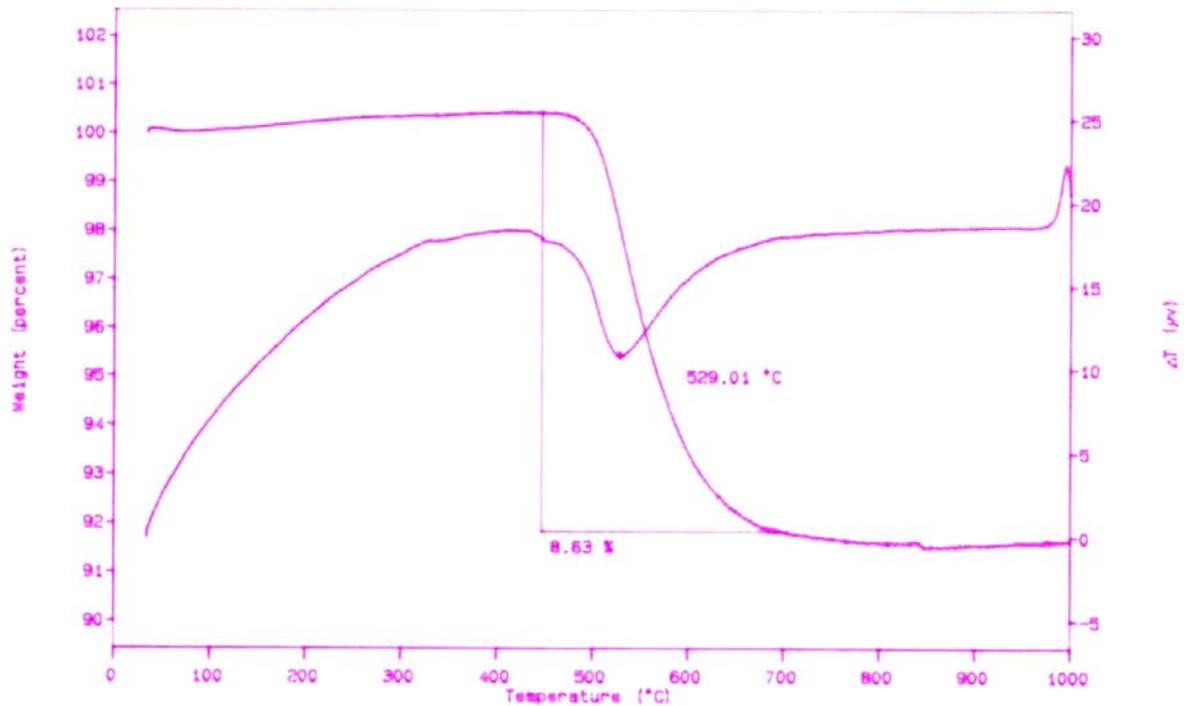


Figura 3.8 TG/DTA relativa al campione CAO 110.

L'analisi TG/DTA sul campione CAO 110 (Fig. 3.8) presenta una sola fase di perdita di peso di circa 8,63% tra 450 e 750 °C. Come per gli altri caolini, è possibile attribuire questa perdita, ed il picco endotermico associato, alla deidrossilazione della caolinite e dell'illite. Nel caolino CAO 110 il picco endotermico è sensibilmente più allargato rispetto a quelli degli altri campioni e la reazione di deidrossilazione termina attorno a 700 °C, con un comportamento forse attribuibile ad un più elevato contenuto di illite che, liberando vapor d'acqua durante la sua deidrossilazione rallenta il processo di meta-caolinizzazione [1]. A circa 990°C un picco esotermico segnala una trasformazione della struttura del materiale non accompagnata da perdite di peso; come per i campioni BS 4 e BAL-CO, l'analisi XRD sul campione calcinato a 1000 °C conferma la formazione di γ -allumina. Pertanto, per questo caolino l'intervallo utile di calcinazione è compreso tra 530 a 970 °C circa.

3.2.5 Analisi mineralogica razionale

Una quantificazione delle fasi minerali presenti in un materiale è possibile attraverso la metodologia Rietveld, che integra l'intensità dei picchi XRD con l'analisi chimica quantitativa. Tuttavia, questa tecnica presenta limitazioni per la maggior parte dei componenti delle materie prime ceramiche, e, in particolare, dei minerali argillosi. Le cause principali di queste limitazioni sono legate a:

- difficoltà nella preparazione di campioni casualmente orientati;

Capitolo 3 - Risultati e discussione

- variabilità della diffrazione, legata alle variazioni composizionali delle diverse tipologie di minerali argillosi;
- ampia sovrapposizione dei riflessi appartenenti a minerali argillosi diversi;
- stato di disordine strutturale di questi minerali;
- presenza di minerali argillosi interstratificati, con variabili tipologie e gradi di intercalazione.

Vista la semplicità dei sistemi in esame, nei quali le uniche fasi presenti sono caolinite, illite, quarzo e gibbsite, è stato possibile effettuare un'analisi mineralogica razionale. Questa metodica prevede il calcolo della quantità dei minerali partendo dall'analisi chimica. Per questo, ai minerali dei quali si vuole calcolare la quantità, viene attribuita una composizione chimica sulla base della loro formula teorica. Il calcolo si basa sul presupposto che ogni minerale presente abbia una sufficientemente precisa e prestabilita composizione chimica. Se questa composizione fosse veramente nota, il calcolo della quantità dei minerali sarebbe relativamente semplice, in quanto si tratterebbe di calcolare la quantità di ogni minerale in funzione della quantità presente di un elemento di sua esclusiva pertinenza, sottraendo alla quantità di partenza degli altri elementi quella impegnata nel minerale investigato. Pertanto, è necessario disporre sempre di un elemento contenuto in esclusiva in uno dei minerali da quantificare man mano che il calcolo procede; ne deriva che il numero dei componenti mineralogici da calcolare è necessariamente limitato e certamente non superiore al numero degli elementi chimici disponibili [14].

Caolinite, gibbsite e quarzo sono minerali con composizione chimica generalmente ben definita e sebbene la loro origine naturale implichi la presenza di impurezze, si può con buona approssimazione attribuire loro le seguenti formule:

- $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ per la caolinite;
- $\text{Al}(\text{OH})_3$ la gibbsite;
- SiO_2 il quarzo.

A queste formule corrispondono le composizioni percentuali in peso riportate in Tabella 3.6. Lo stesso non si può attuare per l'illite il cui nome indica un gruppo di minerali con differenti composizioni, non essendo associabile ad una formula chimica ben definita, ma solo ad una composizione indicativa: $(\text{K},\text{H}_3\text{O})\text{Al}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{H}_2\text{O},\text{OH})_2$ [7]. L'incertezza composizionale insita nella definizione del minerale è amplificata dalla presenza di impurezze legate al processo di formazione e pertanto, in questo caso, si è presa a riferimento la composizione media di tre campioni reali.

	SiO₂	Al₂O₃	K₂O	P.F.
Caolinite	46,5	39,5	0,0	14,0
Gibbsite	0,0	65,4	0,0	34,6
Quarzo	100,0	0,0	0,0	0,0
Illite	56,4	28,2	7,2	8,2

Tabella 3.5 Composizione percentuale in peso degli ossidi presenti nelle fasi minerali.

Le composizioni delle fasi minerali presenti nei caolini investigati evidenziano come il potassio, in linea prettamente teorica, venga apportato esclusivamente dall'illite, consentendo pertanto di valutare la percentuale di questo minerale in ogni campione. Si noti come nel caolino BS 4 siano presenti tre fonti di alluminio, anche se è possibile comunque distinguere i minerali argillosi dalla gibbsite sulla base dei risultati delle analisi termiche, in quanto essa ha un picco ben distinto a circa 270 °C.

In definitiva il calcolo razionale è stato realizzato con questa successione:

1. calcolo della gibbsite (per il solo BS 4) dalla perdita al fuoco data dalla TGA;
2. calcolo dell'illite dal dato chimico del potassio;
3. calcolo dell'allumina utilizzata per la gibbsite e l'illite e loro sottrazione al dato chimico complessivo;
4. calcolo della caolinite dal valore dell'allumina residua;
5. calcolo della silice utilizzata nell'illite e nella caolinite risultanti;
6. calcolo del quarzo come silice residua sottraendo al dato chimico complessivo quella utilizzata per illite e caolinite.

Le composizioni percentuali calcolate per i caolini studiati sono riportate nella Tabella 3.7. Il caolino BAL-CO ha il più elevato contenuto di minerali argillosi (caolinite ed illite), ed è anche quello con la maggior percentuale di caolinite (89%). La quantità di quarzo, estremamente bassa nei campioni BS 4 e BAL-CO, è massima (11%) nel campione CAO 110, che è anche quello più ricco di illite (20%).

	Caolinite (%)	Gibbsite (%)	Illite (%)	Quarzo (%)	Altri (%)
BS 4	82	5	8	2	3
BAL-CO	89	0	6	2	3
CAO 110	67	0	20	11	2

Tabella 3.6 Composizione mineralogica razionale dei caolini.

3.2.6 Conclusioni preliminari

Le caratteristiche dei tre caolini investigati rispondono alle esigenze della ricerca in oggetto, coprendo intervalli piuttosto ampi di composizione chimica, mineralogica, granulometria e superficie specifica. L'analisi dei risultati ottenuti con le varie tecniche di analisi si può così sintetizzare:

- la presenza di gibbsite (idrossido di alluminio) nel campione BS 4 è evidenziata dal picco caratteristico nello spettro XRD ($d = 4,83 \text{ \AA}$) e dal picco endotermico a 274 °C nel termogramma, dovuto alla deidrossilazione di questo composto; la corrispondente perdita di peso consente di effettuare una quantificazione sufficientemente precisa della quantità di gibbsite nel campione;
- la maggior percentuale di quarzo presente nel caolino CAO 110 è evidenziata dall'elevato valore di SiO_2 nell'analisi chimica, dalla modesta perdita di peso del campione durante l'analisi termica e dalla presenza del picco caratteristico nello spettro XRD ($d = 3,34 \text{ \AA}$);
- la presenza di illite in differenti percentuali in tutti i campioni è evidenziata dai picchi caratteristici nei diffrattogrammi RX ($d = 3,34$ e $2,00 \text{ \AA}$) e confermata dalla presenza di potassio;
- in tutti i campioni il picco esotermico tra 950 e 1000 °C , rilevato dal termogramma DTA, indica la formazione di γ -allumina come confermato dai diffrattogrammi RX ottenuti dai campioni calcinati a 1000°C ($d = 1,97$ e $2,39 \text{ \AA}$).

Il basso valore di perdita al fuoco per il caolino CAO 110 (10,36%) può essere correlato al più basso contenuto di minerali argillosi (caolinite ed illite); viceversa il valore più elevato (13,49%) mostrato dal caolino BAL-CO è in relazione al suo più elevato contenuto di minerali argillosi. Nel caolino BS 4, l'elevata perdita al fuoco percentuale (16,98%), è attribuibile alla presenza di gibbsite, assente negli altri campioni.

L'intervallo di temperatura per la deidrossilazione della caolinite è generalmente riportato in letteratura fra 450 [9] a 850 °C [15]; questo ampio intervallo trova giustificazione nel fatto che i caolini, materie prime di origine naturale, sono caratterizzati da differenti ordini strutturali e contenuti di impurezze che ne modificano la stabilità termica. Nel caso dei caolini in esame l'intervallo di deidrossilazione della caolinite, con conseguente formazione della meta-caolinite, non varia in maniera significativa, anche se si è evidenziato un leggero spostamento a temperature più elevate passando dal BS 4 al BAL-CO ed infine al CAO 110.

Per tutti i caolini il limite di temperatura utile di calcinazione, ovvero la temperatura massima di esistenza della meta-caolinite, supera i 900°C . Tuttavia, è evidente che a parità di

reattività della polvere, una minore temperatura di calcinazione porta a minori fenomeni di sinterizzazione ed a un minor costo del prodotto finale. Per questo sono stati di seguito caratterizzati i meta-caolini ottenuti a differenti temperature, per valutarne la reattività ed escludere temperature inutilmente elevate.

3.3 Caratterizzazione dei meta-caolini ottenuti per calcinazione

Le temperature sono state scelte all'interno dell'intervallo ottimale di calcinazione, ovvero quello di esistenza della meta-caolinite (Fig. 3.9); in particolare si è scelto di utilizzare come temperatura massima 550, 650, 750 e 850 °C.

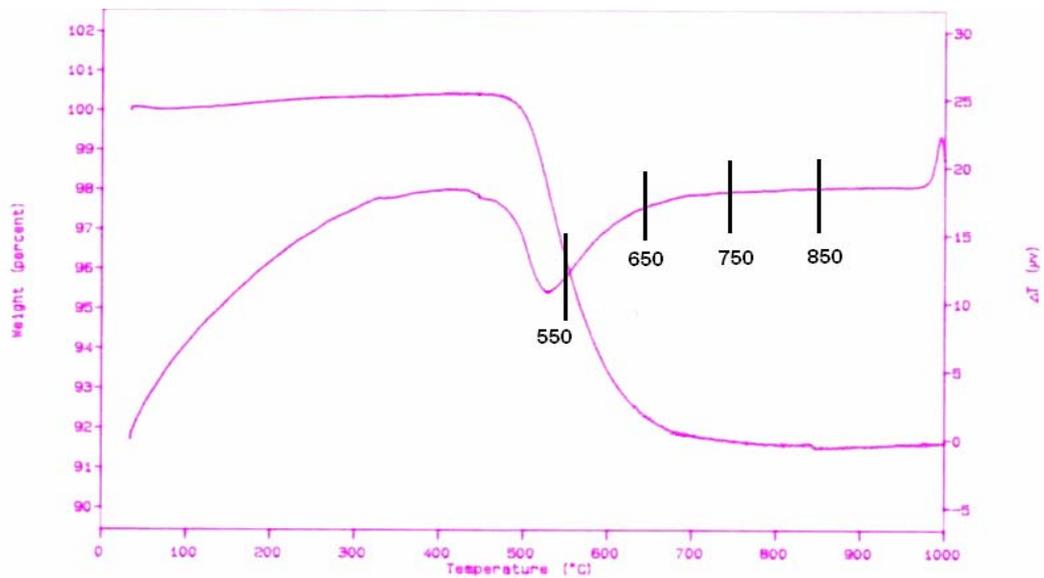


Figura 3.9 Termogramma del caolino CAO 110, con indicate le temperature di calcinazione applicate.

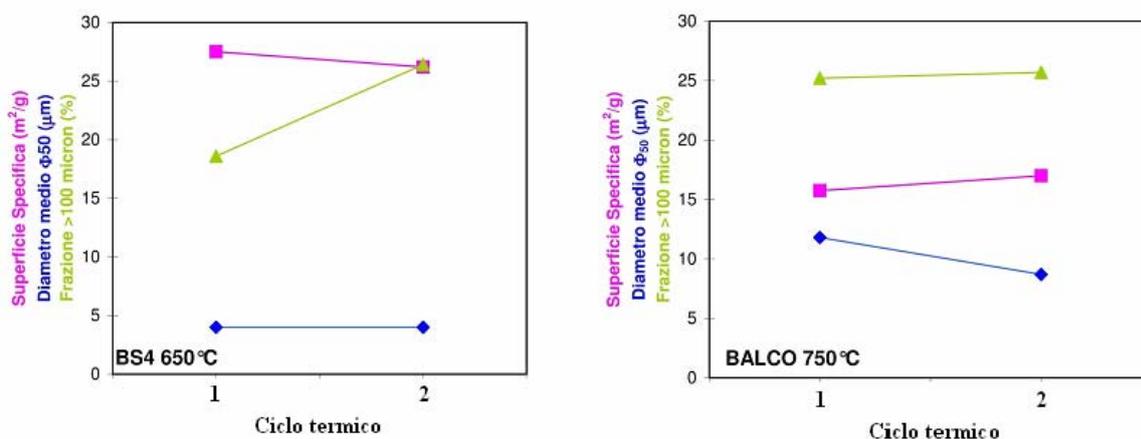


Figura 3.10 Proprietà dei meta-caolini ottenuti dal caolino BS4 calcinato a 650 °C o dal caolino BAL-CO calcinato a 750 °C, in funzione della procedura di calcinazione adottata.

Oltre alla temperatura massima nel processo di calcinazione, è necessario stabilire anche il gradiente di temperatura da applicare ed il tempo di permanenza alla temperatura massima; in letteratura [8] è riportato come un periodo di calcinazione dai 30 ai 60 min a 650 °C porti una deidrossilazione del 95% della caolinite presente in caolini con composizione mineralogica analoga a quella dei campioni studiati nel presente lavoro di tesi. Pertanto, considerando anche le procedure di calcinazione adottate in uno studio precedente [8], sono stati scelti due differenti trattamenti:

1. rampa di 100 °C/h e trattamento isoterma alla temperatura più elevata per 15 h;
2. rampa di 200 °C/h e trattamento isoterma alla temperatura più elevata per 2h.

Le due procedure sono state studiate preliminarmente nella calcinazione a 650 °C del caolino BS 4 ed a 750 °C del caolino BAL-CO. Dalle analisi di diffrazione RX, di granulometria e superficie specifica effettuate sui meta-caolini ottenuti non ci sono significative differenze tra le polveri ottenute in funzione della procedura adottata (Fig. 3.10). Pertanto, per tutti i campioni e tutte le temperature investigate si è adottata una procedura di calcinazione più rapida (200 °C/h e trattamento isoterma alla temperatura più elevata di 2 h), seguita da un raffreddamento di tipo naturale. Dopo cottura i meta-caolini sono stati caratterizzati mediante:

- Diffrazione RX: si possono ottenere indicazioni importanti sull'evoluzione delle fasi presenti nei caolini durante la calcinazione, in particolare la scomparsa dei picchi caratteristici della caolinite, in particolare di quello principale ($d = 7,15 \text{ \AA}$) correlato al piano (001), la cui scomparsa conferma l'avvenuta deidrossilazione [10]. Al procedere

della reazione di deidrossilazione, aumenta la caratteristica gobba tipica delle fasi amorphe, nel presente caso la meta-caolinite. Secondariamente è stata riscontrata la formazione di nuove fasi.

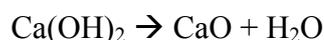
- Determinazione della granulometria e della superficie specifica: durante la calcinazione di un caolino avvengono generalmente tre fenomeni:
 - a) deidrossilazione della caolinite con un aumento della superficie specifica;
 - b) aggregazione delle particelle con formazione di granuli porosi più grossi;
 - c) sinterizzazione graduale delle particelle e conseguente diminuzione della superficie specifica.

L'evoluzione di questi tre processi determina la granulometria e la superficie specifica del materiale calcinato.

- Analisi MAS-NMR: durante la deidrossilazione della caolinite, dove l'alluminio si trova in coordinazione ottaedrica, si formano due specie distinte di alluminio: una pentacoordinata ed una tetraedrica. In letteratura [1] è riportato come il tempo di consolidamento di una pasta geopolimerica sia funzione del contenuto di Al(V) nella polvere alluminosilicatica; in particolare, con l'aumentare del contenuto di alluminio penta-coordinato, si riducono i tempi di indurimento del geopolimero. A circa 0 ppm si trova il picco caratteristico dell'Al(VI), a circa 30 ppm quello dell'Al(V) ed intorno a 50 ppm quello dell'Al(IV).
- Attività pozzolanica: come riportato in letteratura [9][15][16][17] è possibile valutare la reattività della polvere determinando il consumo di idrossido di calcio da parte della meta-caolinite per formare dei silicati idrati di calcio ed alluminio [9], secondo la generica reazione pozzolanica:



dove, secondo la nomenclatura dei cementi, C = CaO; S = SiO₂, A = Al₂O₃ ed infine H = H₂O. Il consumo di idrossido è direttamente proporzionale alla reattività del meta-caolino ottenuto per calcinazione ed è valutato a distanza di 3, 7, 14 e 28 giorni mediante TGA. L'idrossido di calcio residuo in funzione del tempo, durante l'analisi TGA subisce una trasformazione termica con liberazione di acqua secondo:



Dalla perdita di peso corrispondente alla perdita di quest'acqua è possibile, sulla base della stechiometria della reazione, risalire alla quantità di idrossido di calcio residuo.

Tutte le analisi effettuate hanno avuto come scopo di verificare l'andamento delle caratteristiche specifiche dei campioni all'aumentare della temperatura di calcinazione, cercare uno o più parametri in grado di definire univocamente la reattività dei campioni nella reazione di geosintesi ed infine di consentire una selezione far i dodici meta-caolini ottenuti, per proseguire lo studio su un numero inferiore di campioni.

3.3.1 Caratterizzazione dei meta-caolini ottenuti dal caolino BS 4

Gli spettri XRD dei meta-caolini ottenuti dal caolino BS 4 (Fig. 3.11) evidenziano la scomparsa già a 550 °C dei picchi attribuibili alla caolinite, evidenziando come le condizioni di calcinazione fino a 550 °C siano state sufficienti a permettere la deidrossilazione di tutta la caolinite presente nel campione. Durante la transizione della caolinite a meta-caolinite, il Ti, elemento vicariante dell'Al nello strato ottaedrico, è liberato con conseguente cristallizzazione come TiO₂ anatasio e conseguente comparsa del picco caratteristico di questa fase (3,52 Å) [18]. Si può notare, inoltre, la diminuzione dell'intensità dei picchi riconducibili all'illite, con un loro lieve spostamento verso angoli più grandi, indice di una modificazione della struttura illitica (perdita di acqua). Le modificazioni cristalline osservate durante la calcinazione non evidenziano variazioni significative in funzione della temperatura di calcinazione utilizzata (Tabella 3.7).

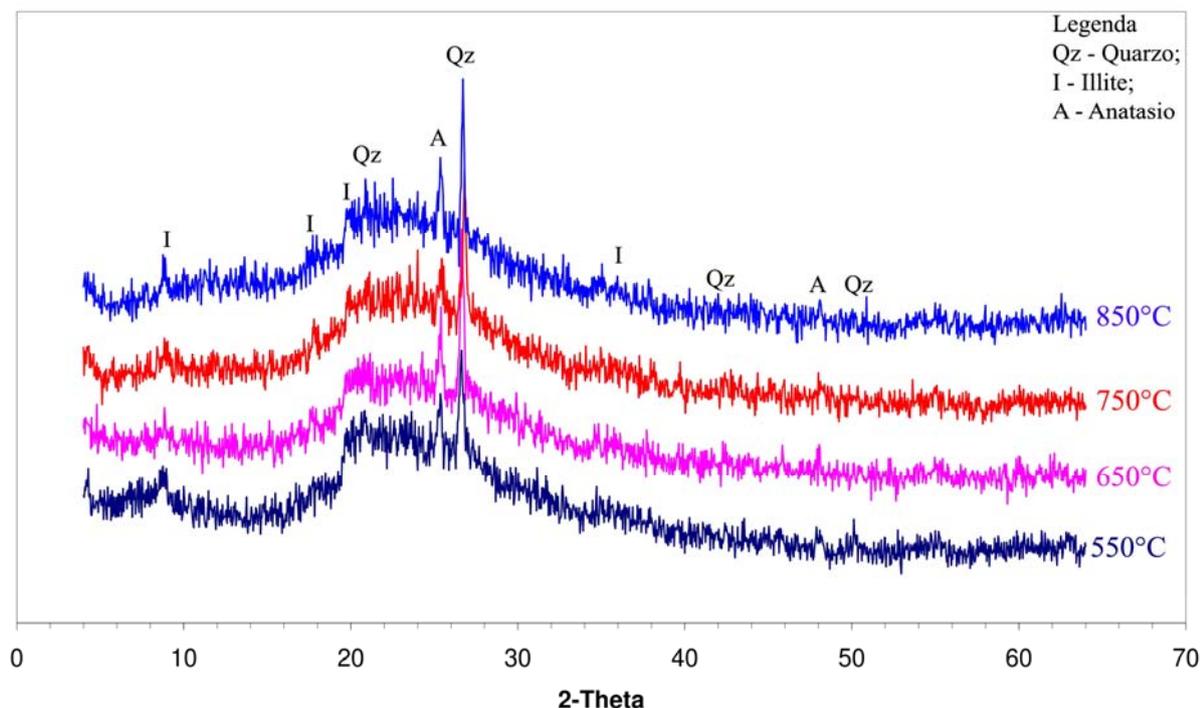


Figura 3.11 Spettri XRD dei meta-caolini ottenuti dal caolino BS4 per calcinazione a differenti temperature.

FASI	BS 4			
	550 °C	650 °C	750 °C	850 °C
ILLITE	+	+	+	+
QUARZO	++	++	++	++
ANATASIO	+	+	+	+
CAOLINITE	--	--	--	--

Tabella 3.7 Valutazione mineralogica semi-quantitativa dei meta-caolini ottenuti per calcinazione a differenti temperature del caolino BS 4.

L'analisi della granulometria e della superficie specifica (Tabella 3.8 e Fig. 3.12) mostrano come nella calcinazione di una polvere con una struttura tipo "corallo" **Error! Reference source not found.** a 550 °C, le particelle si aggregano con un conseguente aumento del diametro medio, mentre la deidrossilazione della caolinite porta alla formazione di una porosità aperta, con un conseguente notevole aumento dell'area superficiale specifica. Tra 550 e 750 °C si osserva una sostanziale stabilità dei valori di Φ_{50} e di superficie specifica. Pertanto, si può ipotizzare che fino a 750 °C il processo di deidrossilazione dei minerali argillosi e quello di aggregazione delle particelle prevalgono sul processo di sinterizzazione. Ad 850 °C si rileva un netto aumento del diametro medio ed una corrispondente diminuzione della superficie specifica, evidenziando l'instaurarsi di fenomeni di sinterizzazione che portano all'aumento delle dimensioni delle particelle ed alla chiusura della porosità precedentemente formatasi.

Campione	Φ_{50} (μm)	SS (m^2/g)
BS 4	1,25	18,0
BS 4 550	4,15	25,5
BS 4 650	3,99	27,5
BS 4 750	3,70	28,1
BS 4 850	7,12	23,2

Tabella 3.8 Valori del diametro medio e della superficie specifica per il caolino BS 4 ed i meta-caolini da esso ottenuti per calcinazione a differenti temperature.

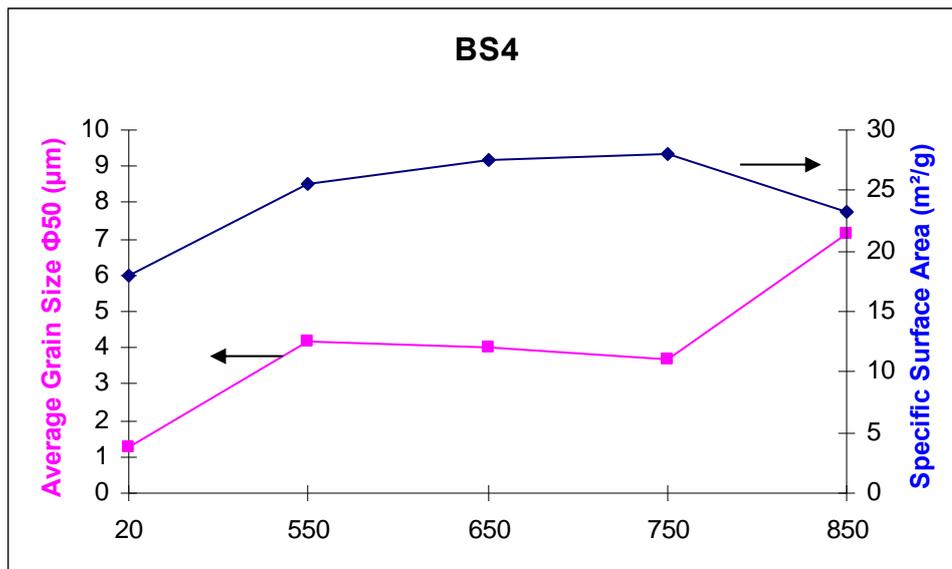


Figura 3.12 Valori del diametro medio e della superficie specifica per il caolino BS 4 ed i meta-caolini da esso ottenuti per calcinazione a differenti temperature.

Le curve di distribuzione granulometrica dei meta-caolini (Fig. 3.13) mostra una netta differenza tra il campione BS 4-850 e quelli ottenuti a temperature di calcinazione inferiori, con circa il 20% delle particelle con una dimensione superiore ai 100 µm, contro circa il 6% per il campione ottenuto a 750 °C e percentuali ancora inferiori per le temperature più basse.

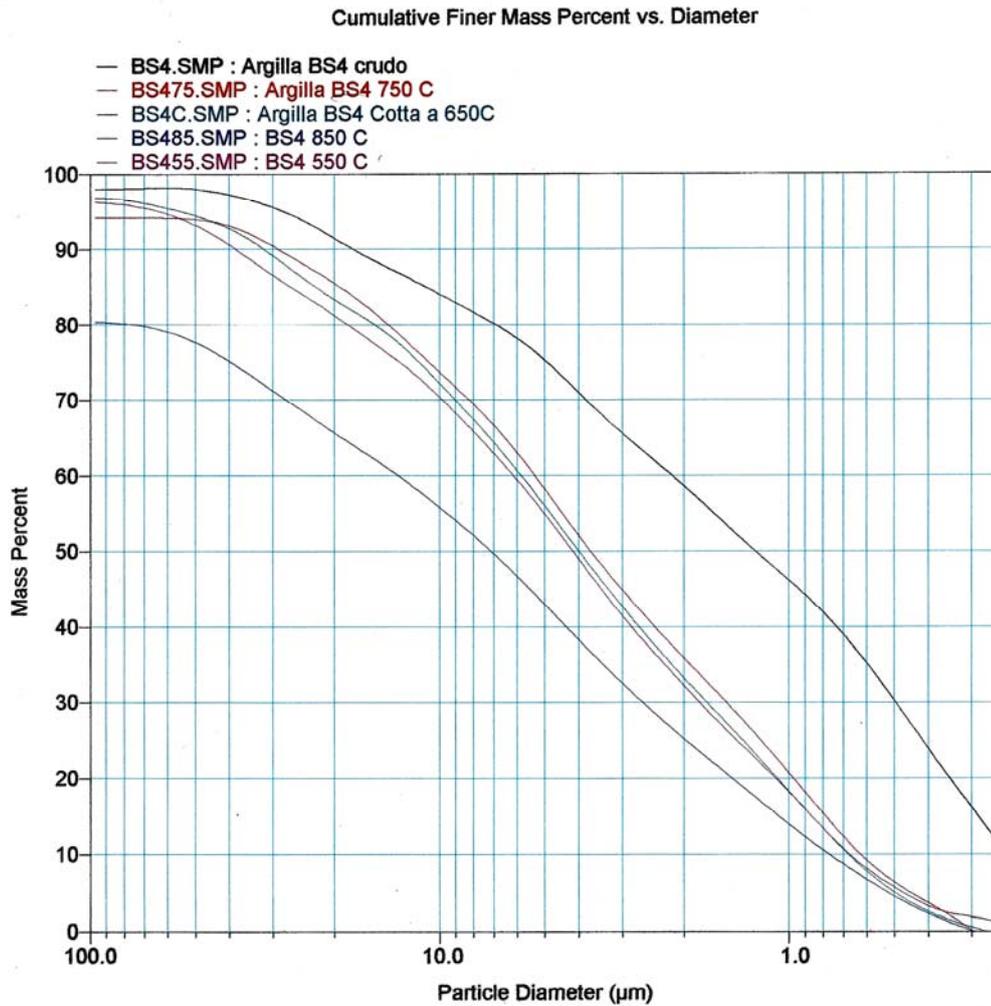


Figura 3.13 Curve di distribuzione granulometrica del caolino BS 4 e dei meta-caolini da esso ottenuti per calcinazione a differenti temperature.

Un parametro che permette di valutare la reattività dei meta-caolini è il rapporto tra la quantità di alluminio penta-coordinato e quella di alluminio ottaedrico [1]. Come prevedibile, il caolino BS 4 mostra solo il picco corrispondente all'alluminio ottaedrico tipico dello strato caolinitico. I meta-caolini ottenuti per calcinazione a 550 e 650 °C mostrano andamenti molto simili delle forme di Al con differenti coordinazione (Fig. 3.14); in entrambi i casi, il rapporto Al(V)/Al(VI) è inferiore a 1, con predominanza della una coordinazione ottaedrica. Nel caso del meta-caolino ottenuto per calcinazione a 750 °C, è invece evidente un incremento della coordinazione (V), che sembra comunque inferiore in percentuale alla coordinazione (VI). In tutti e tre i meta-caolini l'analisi MAS-NMR mostra rapporti tra l'Al penta e tetracoordinato costanti (circa 70%).

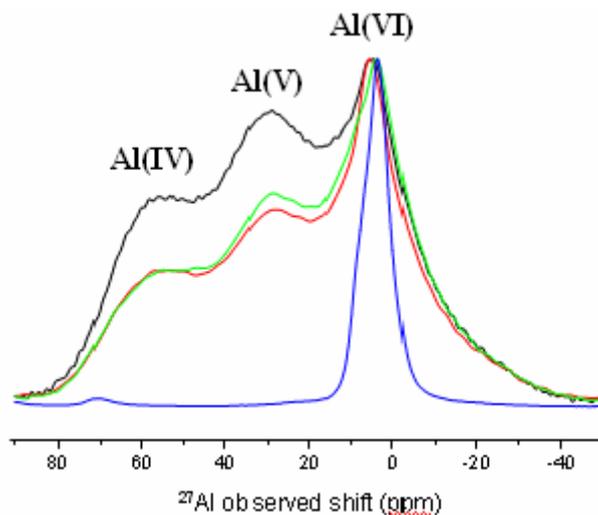


Figura 3.14 Spettri MAS-NMR per il caolino BS 4 (blu) ed i meta-caolini ottenuti a differenti temperature: BS 4-550 (verde), BS 4-650 (rosso) e BS 4-750 (nero).

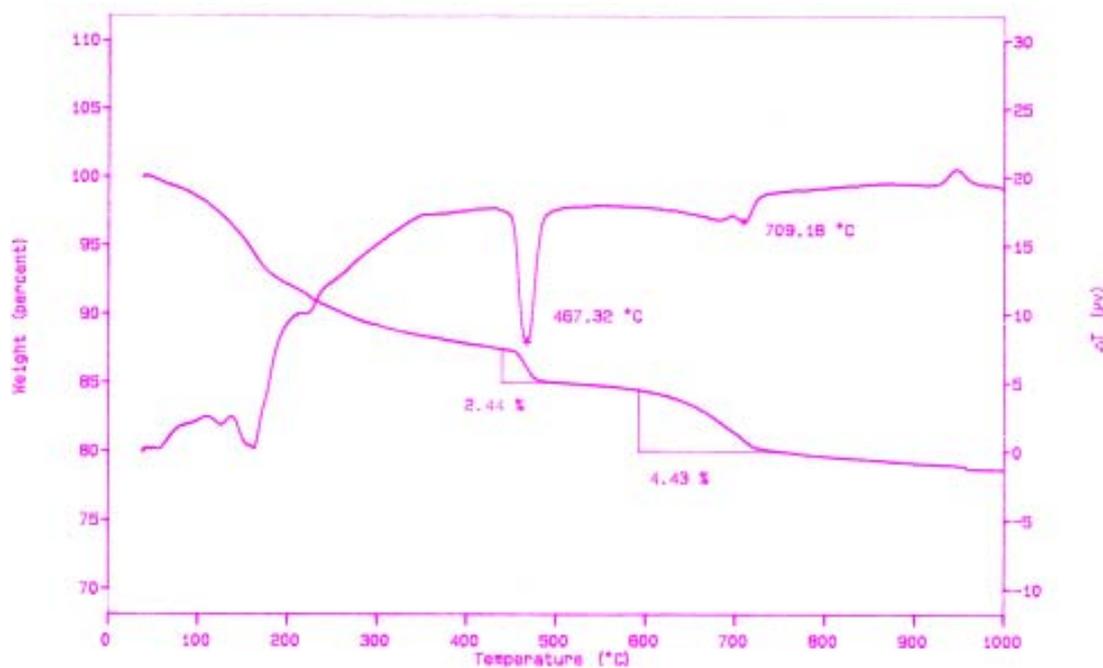
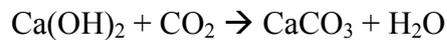


Figura 3.15 Termogramma del prodotto di reazione tra BS 4-550 e idrossido di calcio dopo 3 giorni.

Come già ricordato, l'attività pozzolanica è la capacità di una sostanza di reagire con l'idrossido di calcio. La quantificazione dell'idrossido di calcio non consumato durante tale reazione dà luogo ad un termogramma simile a quello riportato in figura 3.15. La curva DTA mostra una serie di picchi endotermici relativamente deboli a temperature inferiori a 250 $^{\circ}\text{C}$, dovuti alla disidratazione delle fasi formate durante la reazione pozzolanica. Il picco che indica la presenza di idrossido di calcio residuo si rileva a circa 470 $^{\circ}\text{C}$, mentre a circa 700 $^{\circ}\text{C}$ si osserva un picco endotermico allargato, attribuibile alla decomposizione del carbonato di calcio:



E' ipotizzabile che parte del carbonato rilevato dall'analisi termica fosse già presente nell'idrossido di calcio utilizzato, mentre un'altra parte si sia formata per carbonatazione atmosferica dello stesso idrossido durante le fasi di preparazione del campione, dando così luogo ad un nuovo carbonato a diversa granulometria. Pertanto, è giustificabile lo sdoppiamento del picco relativo alla decarbonatazione, poiché la temperatura di decomposizione è più bassa quando la granulometria è minore. Poiché le prove per tutti i meta-caolini sono state effettuate con lo stesso idrossido di calcio, si può ipotizzare un quantitativo analogo delle predette fasi, pertanto si è deciso di conteggiare nel calcolo della reattività tutto il carbonato di calcio come derivante dalla carbonatazione di idrossido di calcio non reagito:



Il picco esotermico a temperature superiori a 900 °C può essere attribuito alla formazione di γ -allumina, analogamente a quanto già evidenziato nei termogrammi relativi al caolino BS 4 (paragr. 3.2.4). Sulla base delle perdite di peso percentuali relative ai picchi a 470 e 700 °C, dalle stechiometrie delle reazioni è possibile calcolare la quantità di idrossido di calcio consumato, proporzionale alla reattività di ogni meta-caolino (Tabella 3.9).

Meta-caolino		Giorni			
		3	7	14	28
BS 4	550	65,1	95,4	93,1	90,6
	650	62,3	88,0	88,5	95,6
	750	58,2	91,5	88,3	94,9
	850	52,0	56,3	79,7	66,4

Tabella 3.9 Percentuale di idrossido di calcio consumato dai meta-caolini dopo 3, 7, 14 e 28 giorni.

E' evidente come il consumo di idrossido di calcio evolva fino a 7 giorni, per cui a 3 giorni la reazione è ancora incompleta. Oltre i 7 giorni di reazione, il consumo è praticamente stabilizzato pur presentando variazioni che sono il sintomo di un'evoluzione delle fasi formatesi, come confermato dai diffrattogrammi RX riportati in figura 3.16, pur in assenza di ulteriori reazioni con Ca(OH)_2 .

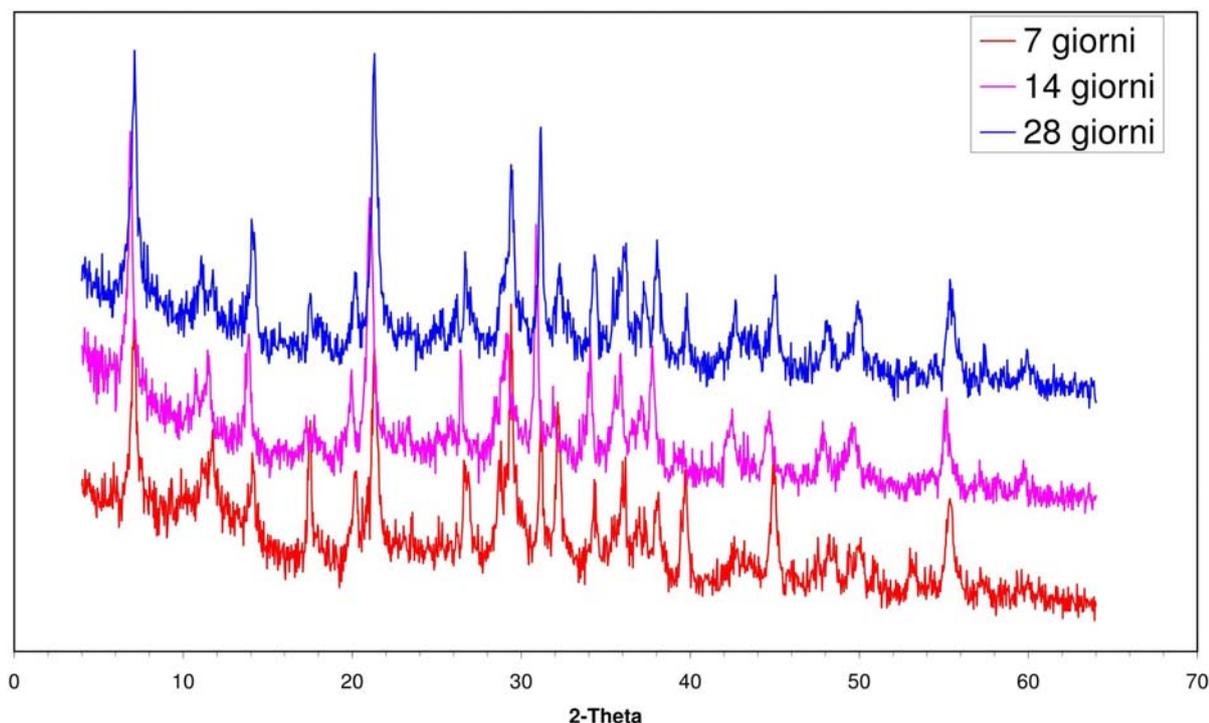


Figura 3.16 Diffattogrammi RX del meta-caolino BS 4-550 dopo reazione con idrossido di calcio per 7, 14 e 28 giorni.

Considerata la progressiva evoluzione del sistema in oggetto ed ipotizzata la stabilità oltre i 28 giorni, si è deciso di assumere, quali valutazioni della reattività, i valori di idrossido di calcio reagito dopo quattro settimane. Dopo 28 giorni, il meta-caolino BS 4-850 risulta quello con la minore reattività (66,4%), probabilmente a causa dei fenomeni di sinterizzazione che si manifestano questa temperatura: Il consumo di idrossido di calcio è invece massimo per i meta-caolini ottenuti per calcinazione a 650 e 750 °C (rispettivamente 95,6 e 94,9%). Tuttavia, nonostante la bassa temperatura di calcinazione, anche il meta-caolino BS 4-550 mostra una reattività considerevolmente elevata (90,6%).

3.3.2 Caratterizzazione dei meta-caolini ottenuti dal caolino BAL-CO

Analogamente a quanto già riportato per il caolino BS 4, la calcinazione a 550 °C è sufficiente per la completa deidrossilazione della caolinite, come evidenziato dalla scomparsa dei picchi relativi a questa fase nel relativo diffattogramma RX (Fig 3.17 e Tabella 3.10). Anche per il caolino BAL-CO, con la progressiva formazione di meta-caolinite, si libera Ti, con conseguente cristallizzazione di TiO₂ anatasio. La diminuzione dell'intensità dei picchi relativi all'illite nel meta-caolino calcinato a 850 °C evidenzia la pressoché completa deidrossilazione di questa fase. La mancata rilevazione dei picchi relativi alla γ -allumina e la permanenza della gobba tipica di una fase amorfa, indicano la stabilità della fase meta-

caolinitica in tutti i campioni esaminati, indipendentemente dalla temperatura di calcinazione. L'esistenza, nei campioni calcinati a 550, 650 e 850 °C, di alcuni picchi di bassa intensità può essere attribuita alla presenza di tracce delle fasi TiO₂ rutilo o feldspati, la cui bassa concentrazione ne rende difficoltosa, oltre che superflua, una precisa identificazione. Analogamente, la concentrazione al limite della rilevabilità può essere la causa della mancata rilevazione di questi picchi nel campione calcinato a 750 °C.

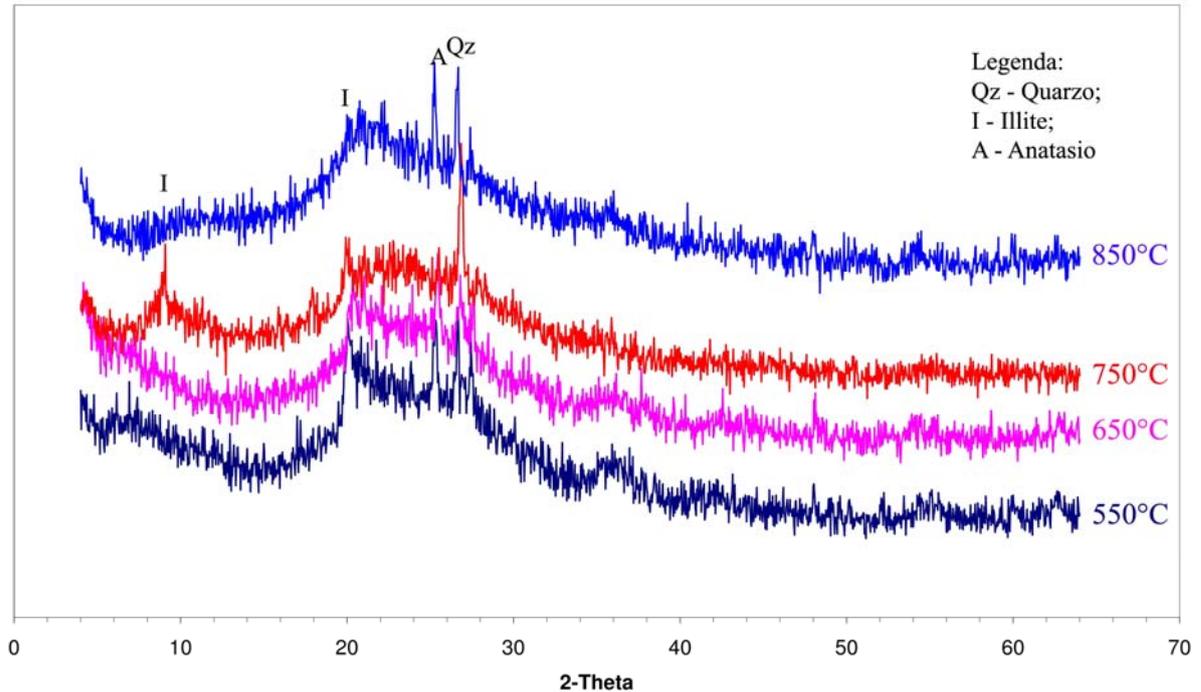


Figura 3.17 Diffratogrammi XRD dei meta-caolini ottenuti per calcinazione a differenti temperature dal caolino BAL-CO.

FASI	BAL-CO			
	550 °C	650 °C	750 °C	850 °C
ILLITE	+	+	+	tracce
QUARZO	+	+	++	+
ANATASIO	+	+	+	+
CAOLINITE	--	--	--	--
ALTRO	tracce	tracce	---	tracce

Tabella 3.10 Valutazione mineralogica semi-quantitativa dei meta-caolini ottenuti per calcinazione del caolino BAL-CO a differenti temperature.

Il caolino BAL-CO è caratterizzato da un diametro medio estremamente ridotto delle particelle, compatte ed a morfologia lamellare [8]. La calcinazione a 550 e 650 °C porta ad

una forte aggregazione delle particelle, con un significativo aumento del loro diametro medio, ma una ridotta diminuzione della superficie specifica. Oltre questa temperatura i valori si mantengono sostanzialmente stabili fino a 850 °C (Tabella 3.11 e Fig. 3.18), indicando una sostanziale assenza di processi di sinterizzazione. In questo caso non insorgono, alle temperature di calcinazione raggiunte, fenomeni di sinterizzazione della polvere.

Campione	Φ_{50} (μm)	SS (m^2/g)
BAL-CO	0,26	18,1
BAL-CO 550	7,20	16,0
BAL-CO 650	8,80	16,4
BAL-CO 750	8,70	17,0
BAL-CO 850	7,90	15,7

Tabella 3.11 Valori del diametro medio e della superficie specifica per il caolino BAL-CO ed i meta-caolini da esso ottenuti per calcinazione a differenti temperature.

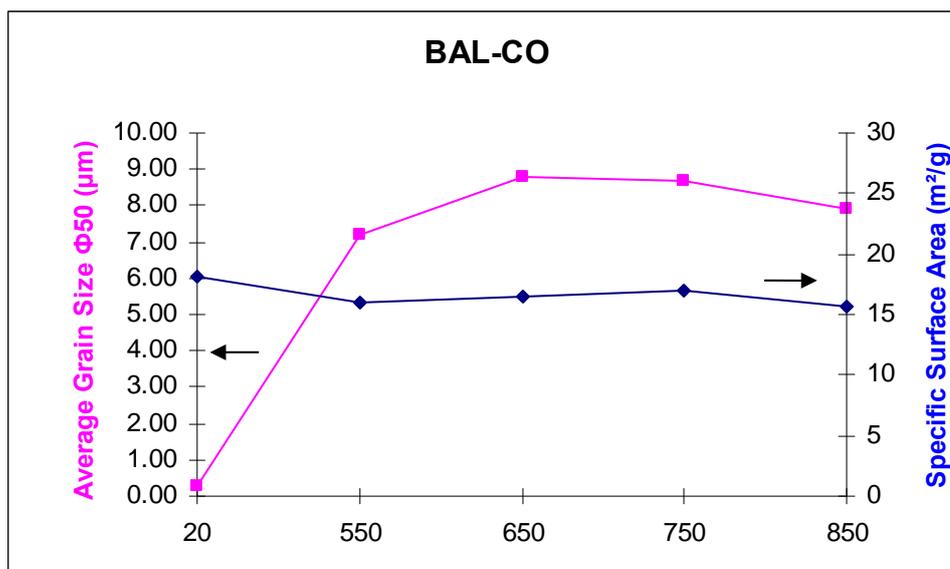


Figura 3.18 Valori del diametro medio e della superficie specifica per il caolino BAL-CO ed i meta-caolini da esso ottenuti per calcinazione a differenti temperature..

Le curve di distribuzione granulometrica (Fig. 3.19) evidenziano la forte differenza tra il caolino ed i meta-caolini, che mostrano un residuo a 100 μm tra il 20 ed il 30%, mentre la quasi totalità delle particelle del caolino BAL-CO sono caratterizzate da un diametro medio inferiore di un ordine di grandezza. Questa differenza si accentua ulteriormente considerando la frazione inferiore a 2 μm che passa dall'87% per il caolino originale a circa il 20% per i campioni calcinati, che evidenziano solo modeste differenze.

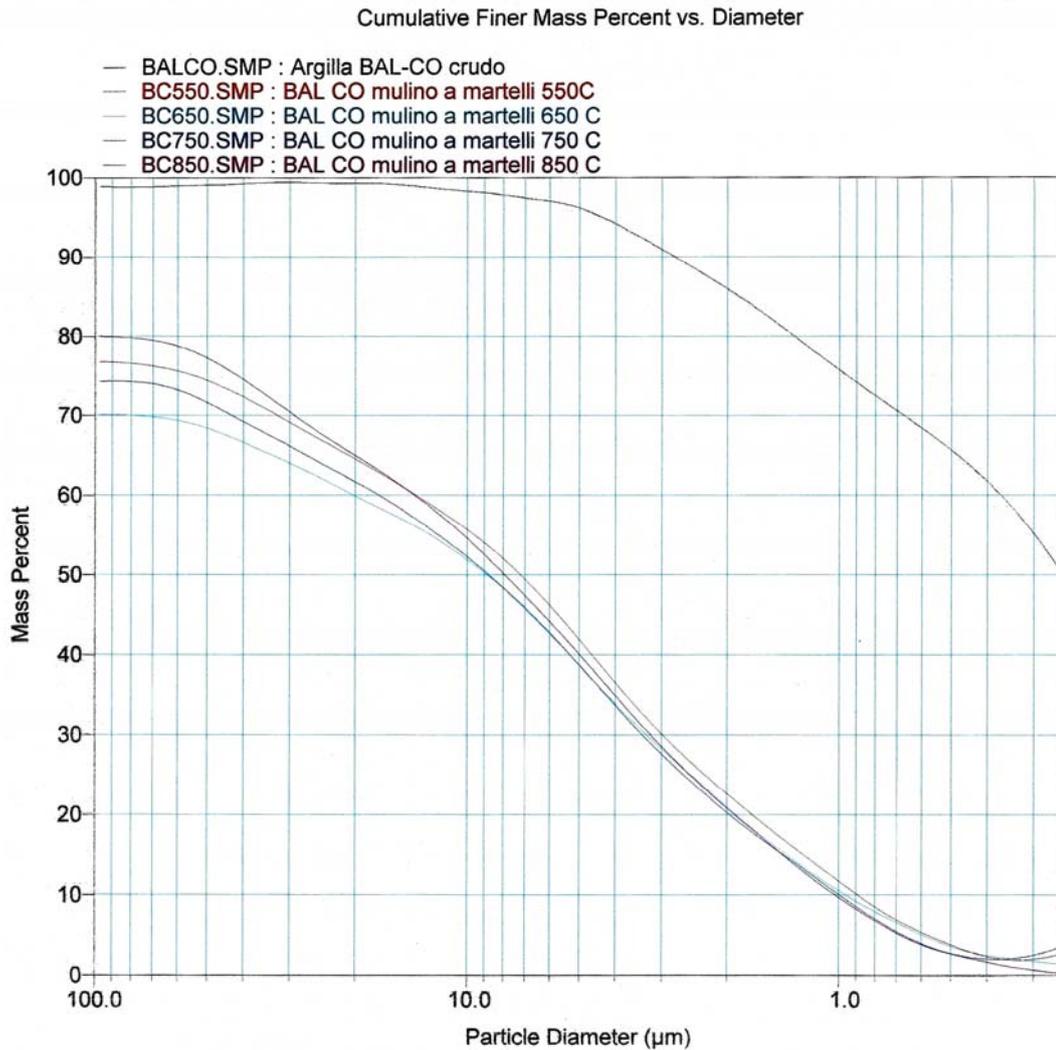


Figura 3.19 Curve di distribuzione granulometrica del caolino BAL-CO e dei meta-caolini ottenuti per sua calcinazione a differenti temperature.

Gli spettri NMR del caolino BAL-CO e dei meta-caolini ottenuti per calcinazione fino a 750 °C (Fig. 3.20) mostrano andamenti simili a quelli descritti per il campione BS 4. I meta-caolini BAL-CO-550 e BAL-CO-650 presentano spettri sovrapponibili, indicando come i due campioni siano caratterizzati dalle stesse quantità relative di Al(V) ed Al(VI), il cui rapporto è inferiore all'unità (circa 2:3). Il meta-caolino ottenuto a 750 °C presenta invece un contenuto di Al penta-coordinato superiore a quello dell'Al ottaedrico come evidenziato dalla maggiore intensità del picco a 30 ppm rispetto a quello a 0 ppm.

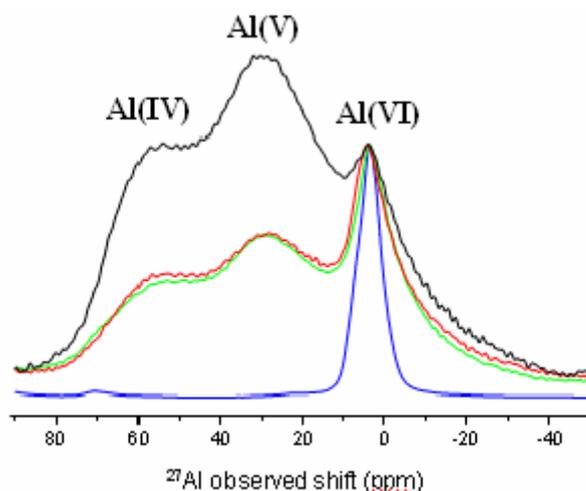


Figura 3.20 Spettri MAS-NMR per il caolino BAL-CO (blu) ed i meta-caolini ottenuti per sua calcinazione a differenti temperature: BAL-CO-550 (verde), BAL-CO-650 (rosso) e BAL-CO-750 (nero).

Meta-caolino		Giorni			
		3	7	14	28
BAL-CO	550	46,19	86,50	79,11	80,16
	650	47,28	82,30	77,34	83,33
	750	48,43	86,82	81,45	85,98
	850	43,02	61,37	56,19	66,83

Tabella 3.12 Percentuale di idrossido di calcio consumato dopo di 3, 7, 14 e 28 giorni dai meta-caolini prodotti per calcinazione del caolino BAL-CO.

In accordo con la letteratura [1], i dati precedenti fanno ipotizzare reattività simili per i meta-caolini calcinati a 550 e 650 °C ed una maggior reattività per il meta-caolino calcinato a 750 °C, associata ad un minor tempo di consolidamento per i geopolimeri ottenuti da esso. Tuttavia, un andamento della reattività differente si evidenzia dalla valutazione dell'attività pozzolanica (Tabella 3.12): il basso valore registrato dopo 3 giorni tende a stabilizzarsi dopo 7 giorni, pur conservando un andamento oscillante. Ipotizzando, in analogia a quanto riportato per il campione BS 4, che queste oscillazioni dipendano dall'evoluzione delle fasi cristalline e supponendo che queste fasi si stabilizzino oltre i 28 giorni, è stato deciso di considerare i valori di idrossido di calcio consumato dopo 28 giorni. Da questi dati emerge la bassa reattività del caolino calcinato a 850 °C (66,83%) non giustificabile sulla base di fenomeni di sinterizzazione poiché i valori di granulometria e di superficie specifica (Fig. 3.18) non differiscono sostanzialmente da quelli misurati per gli altri meta-caolini; si può pertanto ipotizzare la formazione di una porosità piccola, non accessibile alle molecole della soluzione reattiva. I valori di idrossido di calcio reagito per i meta-caolini prodotti a 550, 650 e 750 °C,

presentano oscillazioni limitate, con un leggero aumento della reattività all'aumentare della temperatura di calcinazione.

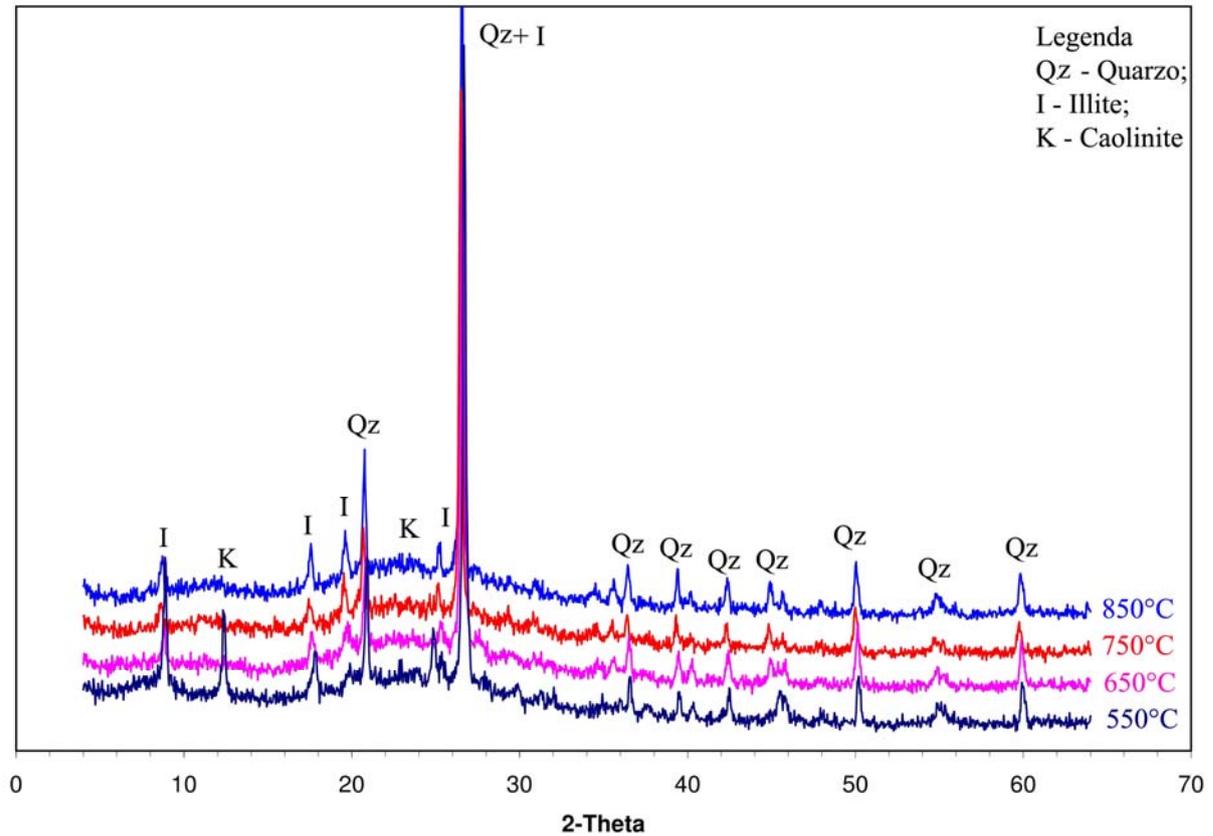


Figura 3.21 Diffratogrammi RX per i meta-caolini ottenuti per calcinazione a differenti temperature del caolino CAO 110.

3.3.3 Caratterizzazione dei meta-caolini ottenuti dal caolino CAO 110

I diffratogrammi RX dei meta-caolini ottenuti per calcinazione del caolino CAO 110 (Fig. 3.21) presentano numerosi picchi ben definiti, evidenziando come l'elevato contenuto di quarzo nel caolino di partenza conduca a materiali con un maggior grado di cristallinità complessivo dopo calcinazione, con formazione già a 750 °C di quelle fasi minerali presenti solo in tracce e di difficile identificazione (rutilo o feldspati) nei precedenti caolini. Come evidenziato dal termogramma del caolino CAO 110 (paragrafo 3.2.4), la reazione di deidrossilazione si protrae fino a temperature più elevate rispetto a quelle degli altri due caolini investigati, con la presenza dei picchi relativi a caolinite ed illite nel diffratogramma RX del campione calcinato a 550 °C. Oltre questa temperatura si completa la deidrossilazione della caolinite, come evidenziato dalla scomparsa dei picchi ad essa associati, e si completa la trasformazione della fase illitica i cui picchi mantengono un'intensità stabile. Nonostante il

basso contenuto di titanio (0,86%), sono visibili i picchi relativi all'anatasio che si forma in seguito alla deidrossilazione della caolinite.

FASI	CAO 110			
	550 °C	650 °C	750 °C	850 °C
ILLITE	+++	+	+	+
QUARZO	++++	++++	++++	++++
ANATASIO	+	+	+	+
CAOLINITE	+	--	--	--

Tabella 3.13 Valutazione mineralogica semi-quantitativa dei meta-caolini ottenuti per calcinazione a differenti temperature del caolino CAO 110.

Campioni	Φ_{50} (μm)	SS (m^2/g)
CAO 110	5,07	5,8
CAO 110 550	6,38	5,1
CAO 110 650	6,35	5,3
CAO 110 750	6,81	5,5
CAO 110 850	7,14	5,4

Tabella 3.14 Valori di diametro medio e della superficie specifica per il caolino CAO 110 ed i meta-caolini ottenuti per sua calcinazione a differenti temperature.

La calcinazione comporta un incremento, seppur ridotto, del diametro medio delle particelle (Tabella 3.14 e Fig. 3.22), valore che aumenta progressivamente all'aumentare della temperatura di calcinazione, mentre si osserva una sostanziale stabilità della superficie specifica. I bassi valori di superficie specifica sono attribuibili alla scarsa porosità delle particelle componenti la polvere e la stabilità di tali numeri con l'aumentare della temperatura di calcinazione, suggerisce la prevalenza del processo di agglomerazione delle particelle su quello di deidrossilazione della caolinite, forse dovuto anche allo scarso contenuto di questo minerale nel caolino di partenza. Anche per questo caolino, non insorgono fenomeni di sinterizzazione delle particelle alle temperature di calcinazione raggiunte.

Le curve di distribuzione granulometrica (Fig. 3.23) non riportano sostanziali differenze tra il caolino crudo ed i meta-caolini da esso derivanti. In particolare, si deve osservare come, indipendentemente dalla temperatura di calcinazione, la quasi totalità delle particelle mantenga un diametro inferiore ai 40 μm , evidenziando come l'aumento del diametro medio osservato

all'aumentare della temperatura di calcinazione dipenda principalmente dall'aggregazione di particelle fini.

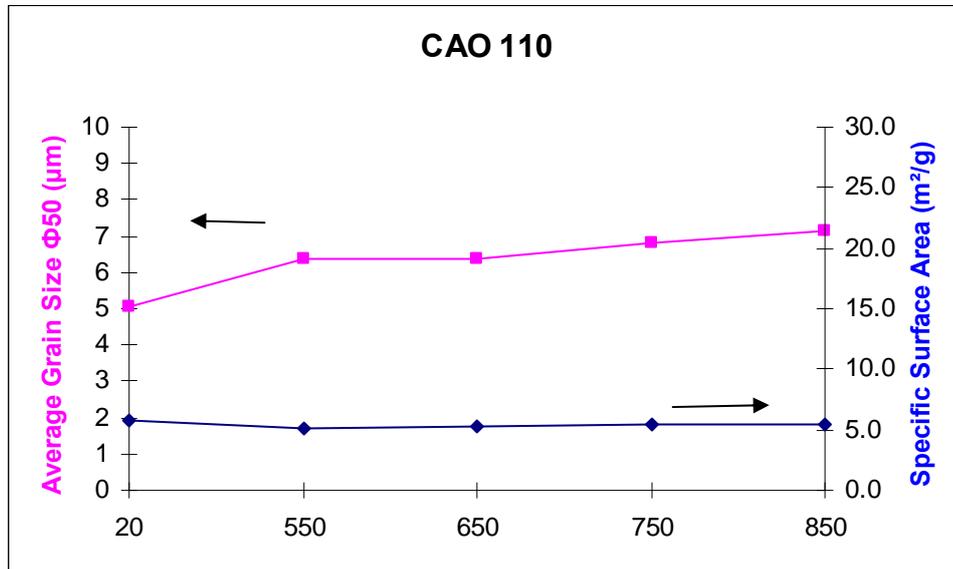


Figura 3.22 Valori di diametro medio e superficie specifica per il caolino CAO 110 ed i meta-caolini da esso derivati.

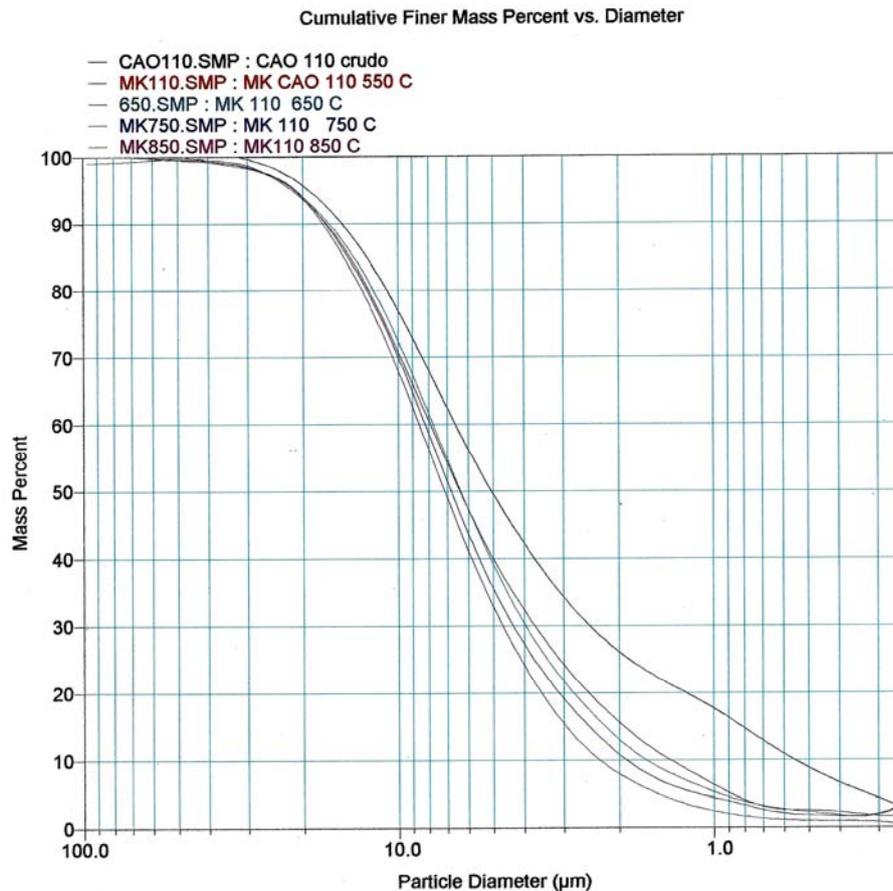


Figura 3.23 Curve di distribuzione granulometrica del caolino CAO 110 e dei meta-caolini ottenuti per sua calcinazione a differenti temperature.

In accordo con il diffrattogramma RX del campione CAO 110-550 (Fig. 3.21) dove si evidenziava una residua quantità di caolinite, il contenuto di Al(IV) ed Al(V) in questo campione è sensibilmente inferiore rispetto a quello dei meta-caolini ottenuti per calcinazione a temperature più alte. In questo caso, quindi, è lecito prevedere un tempo di consolidamento maggiore per il prodotto geopolimerico formato dal meta-caolino CAO 110-550 rispetto a quelli richiesti per i geopolimeri prodotti dai campioni ottenuti per calcinazione a 650 e 750 °C, per i quali si mantengono costanti i rapporti Al(IV)/Al(V), corrispondenti a circa 2/3, mentre varia il rapporto Al(V)/Al(VI), che, già superiore ad 1 a 750 °C, aumenta con l'incremento della temperatura.

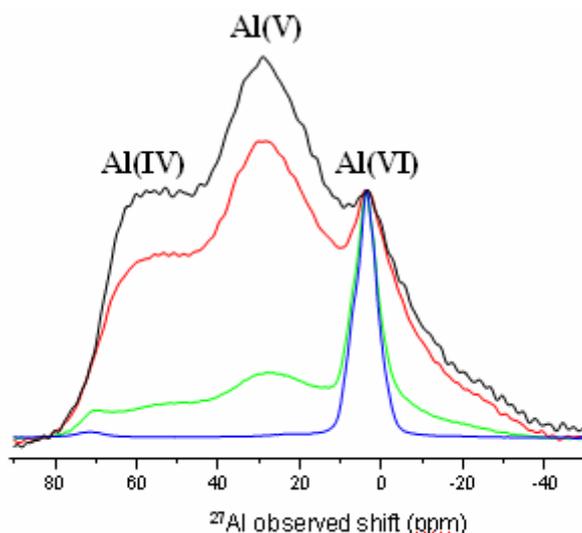


Figura 3.24 Spettri MAS-NMR per i campioni CAO 110 crudo (blu), CAO 110-550 (verde), CAO 110-650 (rosso) e CAO 110-750 (nero).

Nella reazione pozzolanica, l'evoluzione delle fasi cristalline durante l'intero periodo di reazione (Fig. 3.25), ha spinto a considerare esclusivamente i valori di idrossido di calcio consumato dai vari meta-caolini dopo 28 giorni (Tabella 3.15).

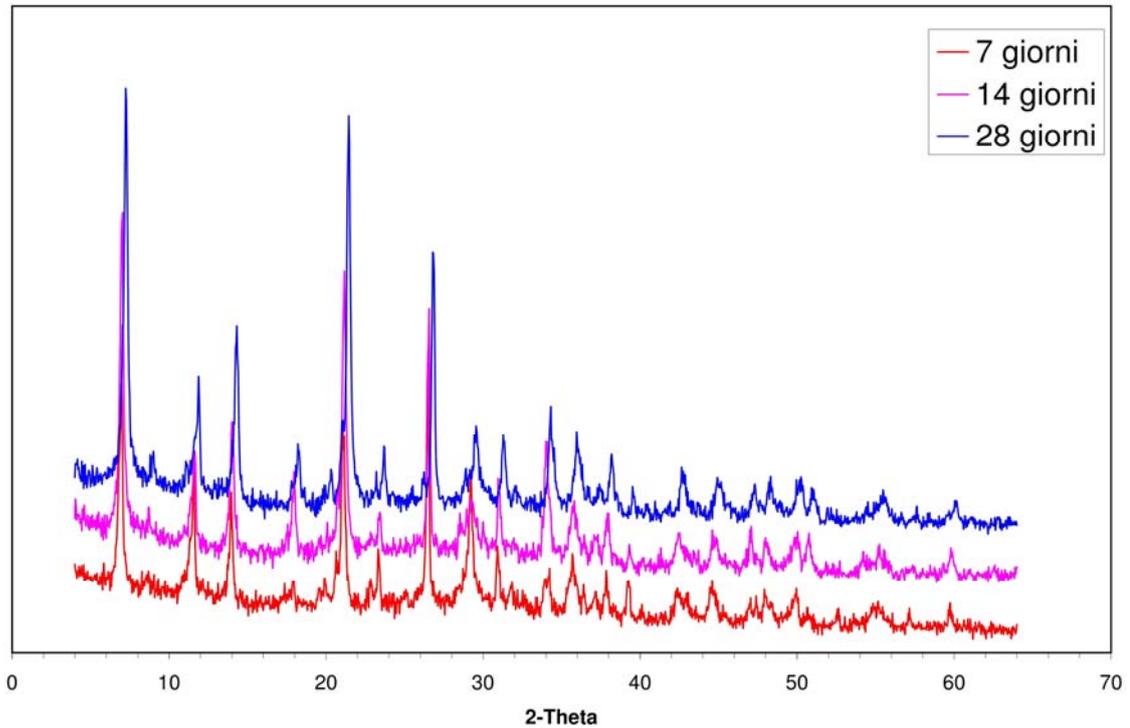


Figura 3.25 Diffattorgrammi RX relativi al meta-caolino CAO 110-650 dopo reazione con reagito con idrossido di calcio dopo 7, 14 e 28 giorni.

Meta-caolini		Giorni			
		3	7	14	28
CAO 110	550	47,84	83,42	80,73	81,39
	650	45,97	87,31	82,72	87,21
	750	52,92	86,31	81,88	87,47
	850	51,28	88,74	85,03	85,98

Tabella 3.15 Percentuale di idrossido di calcio consumato dai meta-caolini ottenuti i per calcinazione del caolino CAO 110 a differenti temperature, dopo 3, 7, 14 e 28 giorni.

Dopo 28 giorni di reazione i caolini calcinati a 650, 750 e 850 °C mostrano una maggiore reattività (86-87%). Seppur non completamente deidrossilato, anche il meta-caolino CAO 110-550 presenta una reattività significativa, paragonabile a quella dei campioni calcinati a temperature superiori (circa 81%).

3.3.4 Conclusioni preliminari

Sulla base dei dati raccolti, è possibile affermare che per i caolini BS 4 e BAL-CO la temperatura di calcinazione inferiore (550 °C) è sufficiente per la completa deidrossilazione di tutta la caolinite presente, mentre il diffrattogramma RX del caolino CAO 110 calcinato alla stessa temperatura presenta ancora picchi attribuibili a caolinite ed illite, evidenze di una significativa presenza di minerali argillosi. La calcinazione di tutti i caolini porta anche alla formazione di anatasio e di altre fasi minerali in tracce, di difficile identificazione. In nessun meta-caolino prodotto si è osservata la formazione di γ -allumina, confermando la stabilità della fase meta-caolinitica fino a 850 °C.

Il processo di calcinazione porta per tutti i caolini investigati alla formazione di granuli con diametro medio più grande a seguito di un processo di agglomerazione (Fig. 3.26) la cui entità si è dimostrata inversamente proporzionale alla granulometria di partenza. Nei tre caolini, i processi caratteristici della calcinazione (deidrossilazione della caolinite, agglomerazione delle particelle e inizio di sinterizzazione) portano a significative differenze dei valori di superficie specifica: il caolino CAO 110 non mostra significative variazioni di questo valore con la calcinazione, mentre i caolini BS 4 e BAL-CO presentano rispettivamente un aumento ed una diminuzione della superficie specifica. Con l'aumento della temperatura di calcinazione non si evidenziano sostanziali variazioni dei valori dei due parametri fino a 850 °C per i meta-caolini BAL-CO e CAO 110, mentre il meta-caolino BS 4-850 mostra un netto aumento del valore di Φ_{50} , con una corrispondente diminuzione del valore di superficie specifica.

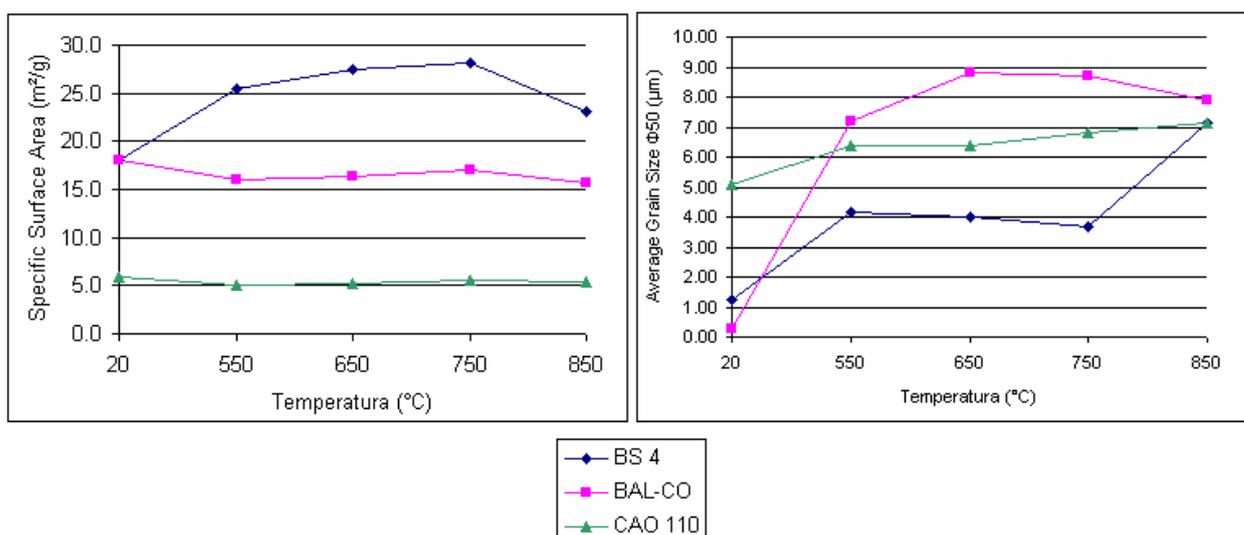


Figura 3.26 Confronto fra i valori di diametro medio e superficie specifica per i caolini ed i rispettivi meta-caolini.

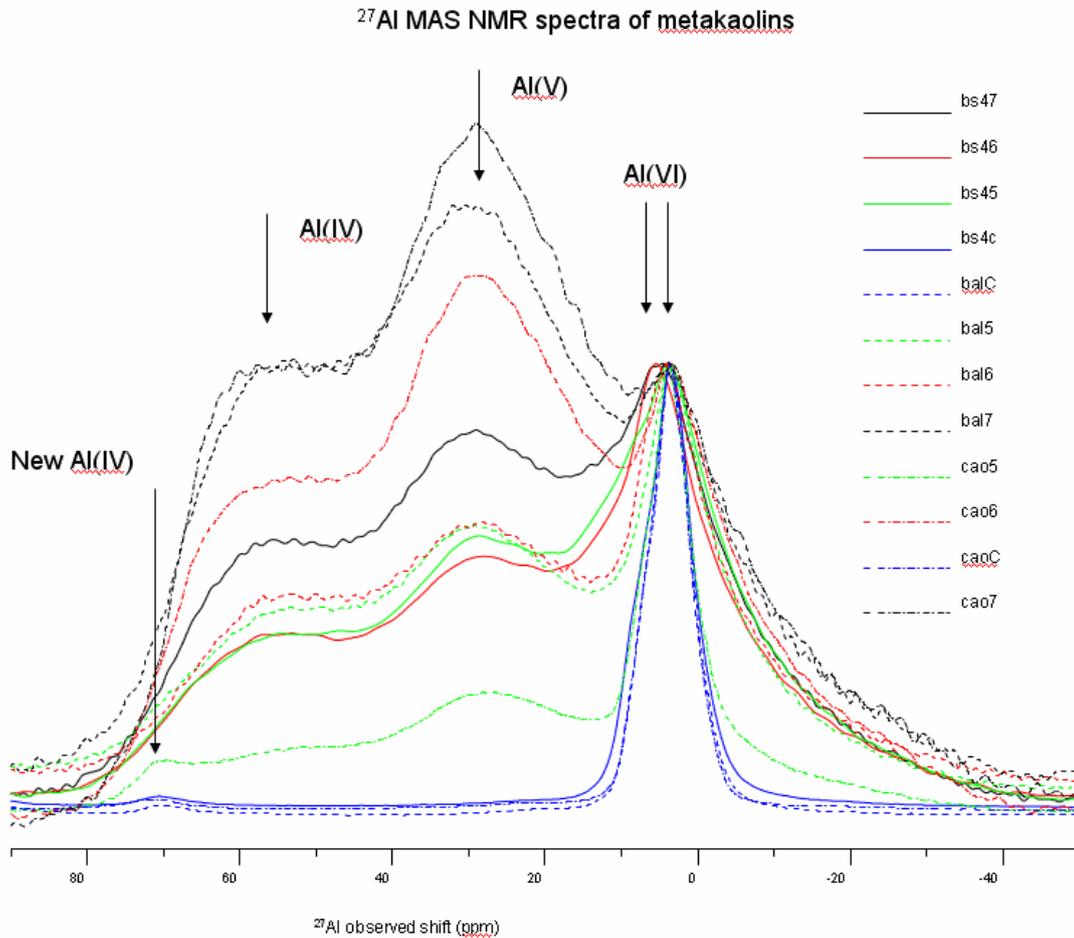


Figura 3.27 Spettri MAS-NMR per i campioni BS 4, BAL-CO e CAO 110 ed i rispettivi meta-caolini ottenuti per calcinazione a 550, 650 e 750 °C.

Confrontando gli andamenti del contenuto di Al(V) per ogni serie di meta-caolini con quelli dei caolini di partenza (Fig. 3.27), si osserva come, in tutti i campioni, il contenuto di Al tetraedrico e Al penta-coordinato aumenti con la temperatura di calcinazione, anche se il rapporto tra le due specie rimane praticamente costante (circa 0,7:1). In funzione della temperatura di calcinazione, il rapporto Al(V)/Al(VI) (Fig. 3.28) mostra andamenti simili per BS 4 e BAL-CO, dove i valori sono simili per le due temperature inferiori di calcinazione (mediamente 0,62) con un successivo aumento a 750 °C, maggiormente marcato per il BAL-CO. Il caolino CAO 110 mostra, invece, un aumento costante al crescere della temperatura di calcinazione; il valore inferiore di questo rapporto a 550 °C (0,28) è attribuibile alla presenza di caolinite (ottaedrica) residua, mentre l'elevato valore a 650 °C (1,30) può essere giustificato sulla base dell'elevato contenuto di illite nel campione, che potrebbe influenzare una più rapida evoluzione della coordinazione (V). I più elevati valori sono stati osservati per i meta-caolini CAO 110 e BAL-CO calcinati a 750 °C. Complessivamente, i meta-caolini ottenuti per calcinazione del caolino BS 4 presentano i più bassi contenuti di Al(V), mentre i meta-caolini

ottenuti dal caolino CAO 110 oltre i 650 °C, presentano valori del rapporto Al(V)/Al(VI) superiori all'unità.

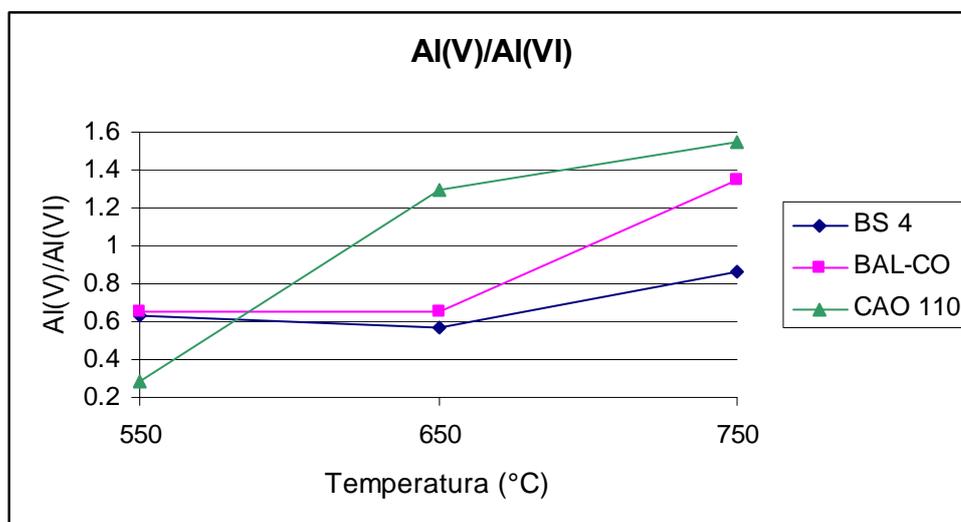


Figura 3.28 Andamento del rapporto Al(V)/Al(VI) in funzione della temperatura di calcinazione per i diversi caolini investigati ed i relativi meta-caolini ottenuti per calcinazione.

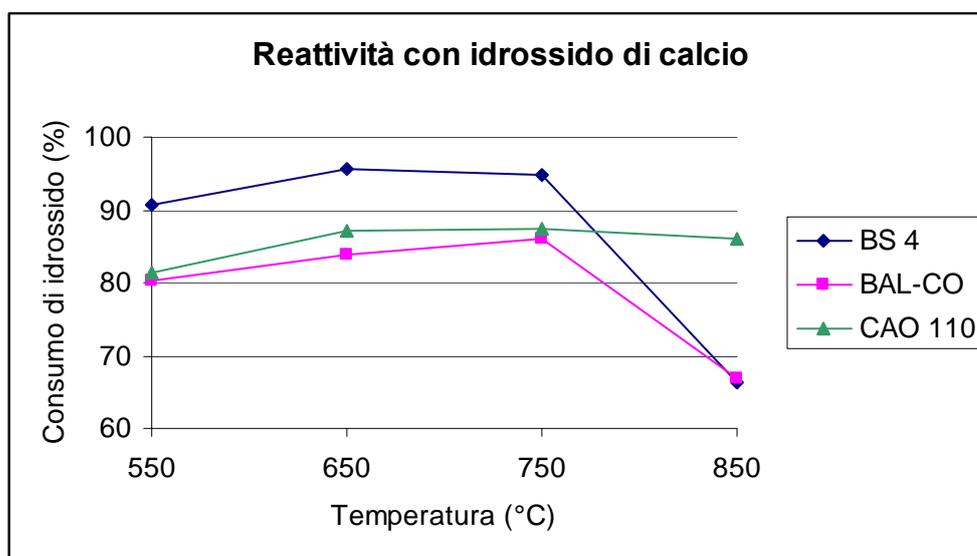


Figura 3.29 Andamento del consumo di idrossido di calcio dopo 28 giorni nei vari meta-caolini in funzione della temperatura di calcinazione.

La reattività, valutata come consumo di idrossido di calcio dopo 28 giorni, mostra andamenti simili per i meta-caolini studiati in questo lavoro di tesi (Fig. 3.29): per tutti i caolini studiati, la reattività è massima dopo calcinazione a 650 e 750 °C, mentre a 850 °C il BS 4 ed il BAL-CO mostrano una netta diminuzione, giustificata da una riduzione della superficie specifica per il primo meta-caolino e da una porosità di piccole dimensioni, non accessibile per la soluzione reattiva, per il secondo. La maggiore reattività è stata osservata per

i meta-caolini ottenuti dal BS 4, mentre quelli ottenuti dal BAL-CO e dal CAO 110 presentano valori simili di idrossido consumato fino a 750 °C, con una stabilità del valore a 850 °C per il secondo caolino.

		% Minerali argillosi	Φ_{50} (μm)	SS (m^2/g)	Al(V)/Al(VI)	%Ca(OH) ₂ a 28 giorni
BS 4	550	90	4,15	25,5	0,63	90,59
	650		3,99	27,5	0,57	95,56
	750		3,70	28,1	0,86	94,88
	850		7,12	23,2	/	66,38
BAL-CO	550	95	7,20	16,1	0,65	80,16
	650		8,80	16,4	0,65	83,33
	750		8,70	17,0	1,35	85,98
	850		7,90	15,7	/	66,83
CAO 110	550	87	6,38	5,1	0,28	81,39
	650		6,35	5,3	1,30	87,21
	750		6,81	5,5	1,55	87,47
	850		7,14	5,4	/	85,98

Tabella 3.16 Valori dei parametri caratteristici secondo cui è valutata la reattività delle polveri durante la geosintesi.

Le variabili che regolano la reazione di geopolimerizzazione sono numerose e, a tuttoggi, non ancora completamente chiarite. I parametri caratteristici secondo i quali viene generalmente valutata la reattività di una polvere nell'ambito della produzione di geopolimeri sono:

- il contenuto percentuale di minerali argillosi nel caolino di partenza;
- il diametro medio delle particelle e la superficie specifica;
- il contenuto di alluminio penta-coordinato.

Affiancando ai valori registrati per queste grandezze, quelli di idrossido consumato nella reazione pozzolanica (Tabella 3.16) è possibile osservare come quest'ultimo non sia correlato univocamente a nessuno dei suddetti parametri. Al massimo è possibile mettere in evidenza una relazione inversamente proporzionale tra l'attività pozzolanica e il diametro medio delle particelle: all'aumentare di questo parametro diminuisce la reattività della polvere nei confronti dell'idrossido di calcio, facendo ipotizzare che la superficie specifica dei meta-

caolini sia principalmente legata alla presenza di una porosità aperta di piccole dimensioni, tali da non essere accessibile alla soluzione reattiva di idrossido, con un conseguentemente attacco chimico solo sulla superficie esterna delle particelle.

Più difficile risulta invece trovare una correlazione tra il contenuto di minerali argillosi e l'attività pozzolanica poiché, in accordo con la letteratura [19], quest'ultima dipende dall'ordine strutturale del minerale di partenza: per esempio, una caolinite più ordinata si trasforma in una meta-caolinite meno reattiva. Per i campioni studiati non si è evidenziato nessun tipo di correlazione tra il contenuto di Al penta-coordinato e l'attività pozzolanica delle polveri.

Per lo stadio successivo del progetto di ricerca, le scelte fra i meta-caolini sono state effettuate sulla base dei risultati ottenuti nella determinazione dell'attività pozzolanica; in particolare, sono state selezionate due temperature di calcinazione per ogni caolino, sulla base di specifiche considerazioni in merito:

- per il caolino BS 4 è stata scelta la temperatura di calcinazione di 650 °C, poiché è quella che dopo 28 giorni presenta la maggiore reattività. E' stata inoltre selezionata il campione calcinato a 550 °C, in relazione all'elevata reattività, nonostante la bassa temperatura di trattamento;
- per il caolino BAL-CO è scelta la temperatura di calcinazione che ne massimizza la reattività (750 °C), mentre si è seguito un criterio opposto per la scelta della seconda temperatura di calcinazione: il meta-caolino BAL-CO-850 presenta infatti un'attività pozzolanica estremamente bassa, caratteristica interessante per poter correlare l'attività pozzolanica al comportamento durante la geopolimerizzazione;
- per il caolino CAO 110 sono state scelte le due temperature che ne massimizzano la reattività dopo 28 giorni (650 e 750 °C).

3.4 Valutazione dell'attività nella geopolimerizzazione

Come descritto nel paragrafo 1.6.3, i prodotti geopolimerici sono sostanzialmente inerti e presentano una solubilità in acqua molto ridotta ($K_2O < 0,015\%$ dopo 180 giorni); valori di lisciviazione superiori possono essere dovuti a:

- separazione della soluzione attivante di silicato legata ad un suo utilizzo in eccesso;
- non completa reazione tra i componenti utilizzati.

Nel presente lavoro di tesi, i valori relativamente bassi del rapporto SiO_2/Al_2O_3 corrispondono ad un basso quantitativo di soluzione attivante di silicato, facendo ipotizzare che la causa principale della solubilità dei campioni sia una non completa reazione tra i componenti. Si è quindi deciso di effettuare una prova di solubilità dei campioni geopolimerici ottenuti per valutare il grado di sintesi tra il meta-caolino e la soluzione di silicato.. Si è così valutata la reattività dei meta-caolini in funzione del rapporto SiO_2/Al_2O_3 e del catione alcalino utilizzato. Contemporaneamente si è verificata l'esistenza di una correlazione tra l'attività pozzolanica e quella geopolimerica.

La misura della solubilità descritta nel paragrafo 2.2, permetteva di ottenere i seguenti dati:

- residuo percentuale relativo alla componente insolubile del materiale analizzato (raffinato);
- percentuale relativa alla frazione solubilizzata in acqua dopo essiccamento (estratto).

Tenendo presente il maggiore errore nel recupero di un solido rispetto a quello di un liquido, l'attività nella geopolimerizzazione è stata valutata sulla frazione solubilizzata portata a secchezza (estratto secco o R_s). L'analisi XRD (Fig. 3.30) evidenzia la scarsa cristallinità del solido così ottenuto, identificato come una miscela di sodio carbonato silicato e sodio carbonato. Nella valutazione della reattività dei meta-caolini con il silicato, poiché non è possibile, dai dati ottenuti quantificare la carbonatazione del silicato, essa è stata trascurata, ipotizzando che tutto l'estratto essiccato fosse dovuto al silicato non reagito.

Esprimendo la reattività come percentuale, essa può essere assunta uguale a 0% quando la percentuale di estratto essiccato R_s corrisponde al contenuto, espresso come solido secco, della soluzione alcalina aggiunta (P_s) mentre la reattività è pari al 100% nel caso in cui non si abbia un residuo secco nell'estratto acquoso. La figura 3.31 evidenzia come l'andamento della reattività (y) sia rappresentata dall'equazione:

$$y = (1 - R_s/P_s) * 100$$

Capitolo 3 - Risultati e discussione

R_s = percentuale di estratto essiccato del campione geopolimerico;

P_s = percentuale, espressa come solido essiccato, della soluzione di silicato aggiunta.

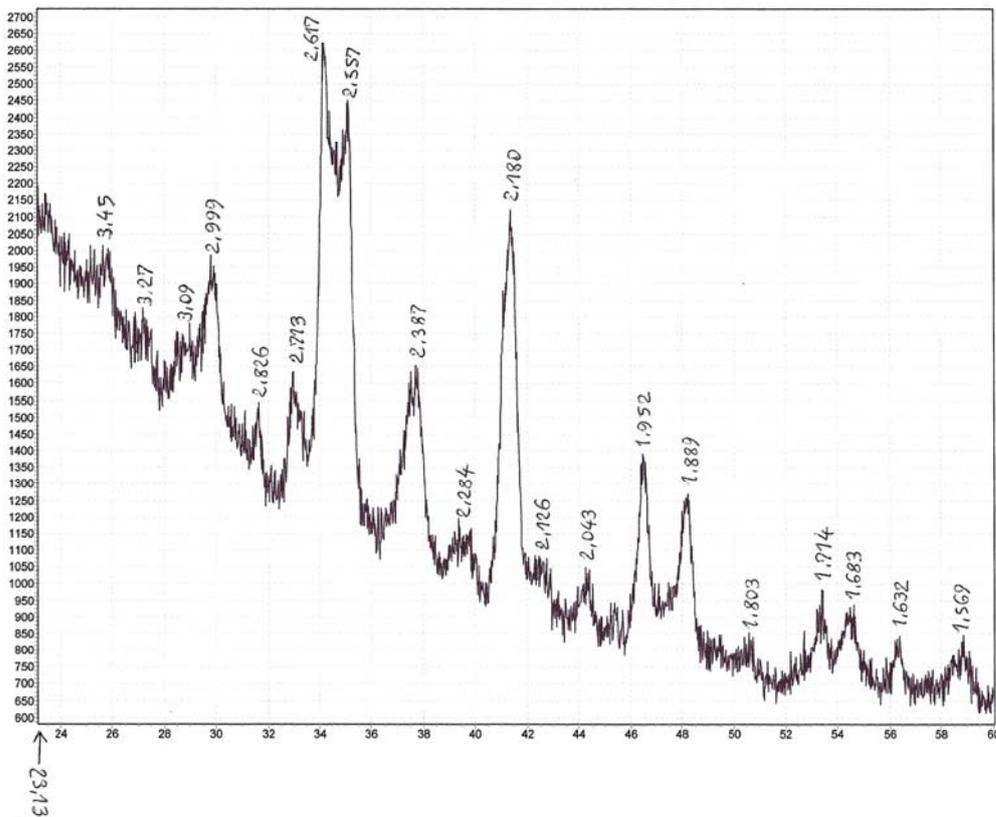


Figura 3.30 Diffratogramma RX dell'estratto essiccato del campione BS 4 – 550-Na (rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,6$).

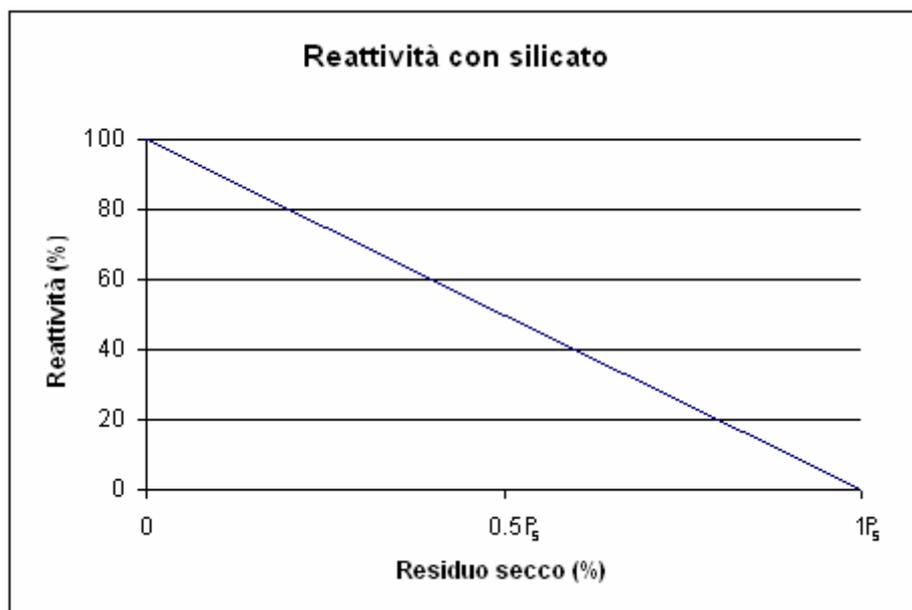


Figura 3.31 Reattività percentuale in funzione del quantitativo di estratto essiccato.

3.4.1 Preparazione dei campioni geopolimerici

La preparazione dei campioni geopolimerici (Fig. 3.22) dai meta-caolini studiati, in funzione del tipo di silicato (Na o K) utilizzato, è stata effettuata adottando i seguenti criteri:

- il rapporto molare $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ nell'ipotesi di una completa geopolimerizzazione è stato fissato come 3,6 o 4,0, calcolando su questa base per ogni caolino le quantità di reagenti;
- il quantitativo di acqua da aggiunto alla miscela di reazione, per migliorare la lavorabilità della sospensione geopolimerica e consentirne la formatura per colaggio, è stata limitata alla minore quantità possibile;
- la miscelazione della sospensione geopolimerica è stata effettuata utilizzando un miscelatore fino ad incipiente indurimento della miscela di reazione, comunque per un massimo di 5 min;
- per la formatura sono stati utilizzati stampi cilindrici di plastica ($\varnothing \sim 3$ cm; $h \sim 0,5$ cm) aperti sul lato superiore;
- il consolidamento è avvenuto a temperatura ambiente;
- per garantire una buona rappresentatività, metà del campione ottenuto è stato macinato per le successive analisi.



Figura 3.32 Fasi della preparazione di campioni geopolimerici.

Rapporto molare	Silicato di sodio (g/100 g di meta-caolino)	Silicato di potassio (g/100 g di meta-caolino)
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,6$	131,57	138,60
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,0$	163,64	172,40

Tabella 3.17 Quantità teoriche di silicato alcalino da aggiungere a 100 g di meta-caolino ottenuto dal caolino BS 4.

Meta-caolino	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ teorico (mol/mol)	Catione alcalino	Soluzione	
			Silicato (g/10g di meta- caolino)	Acqua (g)
BS 4-550	3,6	Na	13,19	0,69
	4,0	Na	16,34	0,45
	3,6	K	13,89	2,33
	4,0	K	17,27	1,57
BS 4-650	3,6	Na	13,15	1,58
	4,0	Na	16,37	--
	3,6	K	13,88	1,36
	4,0	K	17,27	0,90

Tabella 3.18 Quantità utilizzate per la produzione dei campioni geopolimerici in funzione del meta-caolino ottenuto per calcinazione a differente temperatura del caolino BS 4.

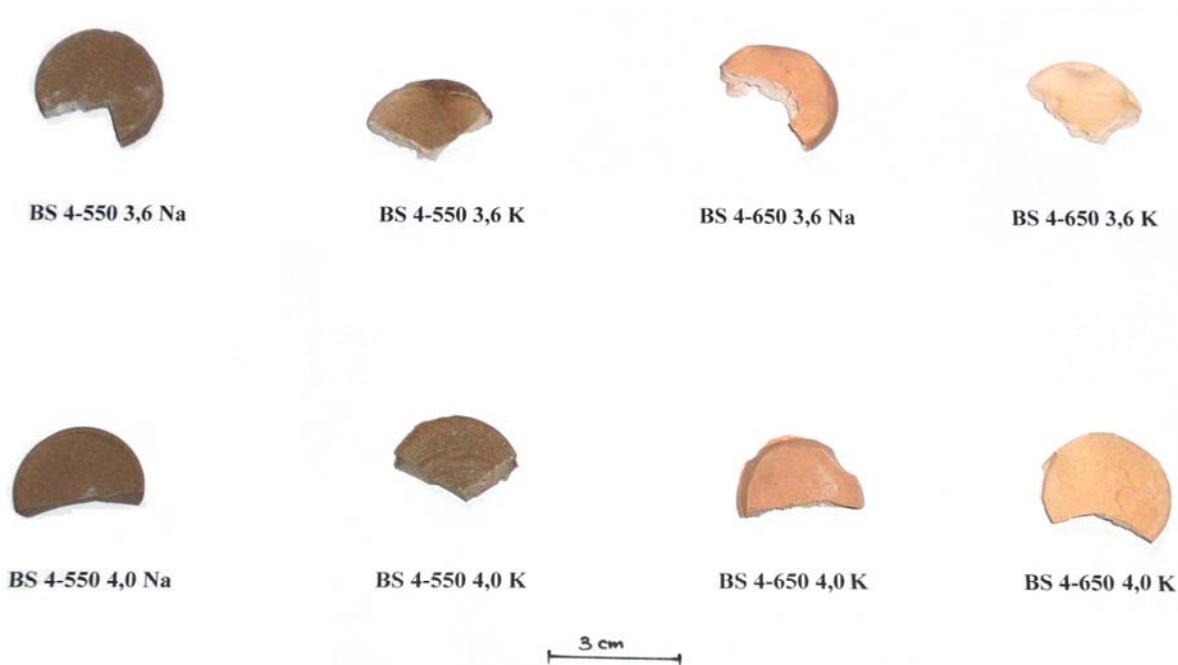


Figura 3.33 Campioni geopolimerici ottenuti dai meta-caolini ricavati per calcinazione a differente temperatura del caolino BS 4.

Il caolino BS 4 è caratterizzato da un rapporto molare silice/allumina uguale a 1,69; le quantità teoriche di silicato da utilizzare con i meta-caolini da esso ottenuti per raggiungere i valori previsti del rapporto molare silice/allumina sono riportate in Tabella 3.17, mentre quelle realmente aggiunte per ogni campione geopolimerico sono riportate in Tabella 3.18. I prodotti ottenuti (Fig. 3.33) mostrano differenze di colore, ritiro e deformazione. Dal meta-caolino BS

4-550, caratterizzato da una colorazione grigiastra sono state ottenute campioni geopolimerici con la stessa colorazione, attribuibile alla presenza di modeste quantità un ossido di ferro di e/o trivalente. Per temperature di calcinazione superiori a 600 °C, la formazione di ematite (Fe₂O₃) porta a una colorazione rosata, caratteristica dei geopolimeri prodotti dal meta-caolino ottenuto a 650 °C nei quali è inoltre evidente una colorazione più scura per la faccia superiore del provino. Tutti i campioni si presentano compatti con un'elevata resistenza alla macinazione e un evidente ritiro, con conseguente deformazione strutturale.

Rapporto molare	Silicato di sodio (g/100 g di meta-caolino)	Silicato di potassio (g/100 g di meta-caolino)
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 3,6	113,66	119,74
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 4,0	145,19	152,96

Tabella 3.19 Quantità teoriche di silicato da aggiungere a 100 g di meta-caolino ottenuto per calcinazione del caolino BAL-CO.

Meta-caolino	SiO₂/Al₂O₃ teorico (mol/mol)	Catione alcalino	Soluzione	
			Silicato (g/10g di meta-caolino)	Acqua (g)
BAL-CO-750	3,6	Na	11,37	1,62
	4,0	Na	14,51	1,15
	3,6	K	11,99	1,95
	4,0	K	15,34	0,46
BAL-CO-850	3,6	Na	11,36	0,78
	4,0	Na	14,51	--
	3,6	K	12,01	0,53
	4,0	K	15,32	--

Tabella 3.20 Quantità utilizzate per la produzione dei campioni geopolimerici in funzione del meta-caolino ottenuto per calcinazione a differente temperatura del caolino BAL-CO.

Il caolino BAL-CO possiede un valore del rapporto molare silice/allumina uguale a 1,90, richiedendo pertanto una quantità minore di silicato (Tabelle 3.19 e 3.20) rispetto al caolino BS 4.

I campioni geopolimerici prodotti dal caolino calcinato a 850 °C hanno bisogno di una quantità di acqua inferiore a quella dei campioni preparati dal meta-caolino ottenuto a 750 °C;

probabilmente in relazione alla presenza di una maggiore quantità di particelle sinterizzate nel meta-caolino ottenuto a 850 °C, riducendo così la quantità di liquido necessaria a bagnare la polvere. I campioni geopolimerici ottenuti (Fig. 3.34) sono caratterizzati da un modesto ritiro e da una buona resistenza alla macinazione, mentre non si evidenziano significative differenze di colore tra il bulk e la superficie dei provini.

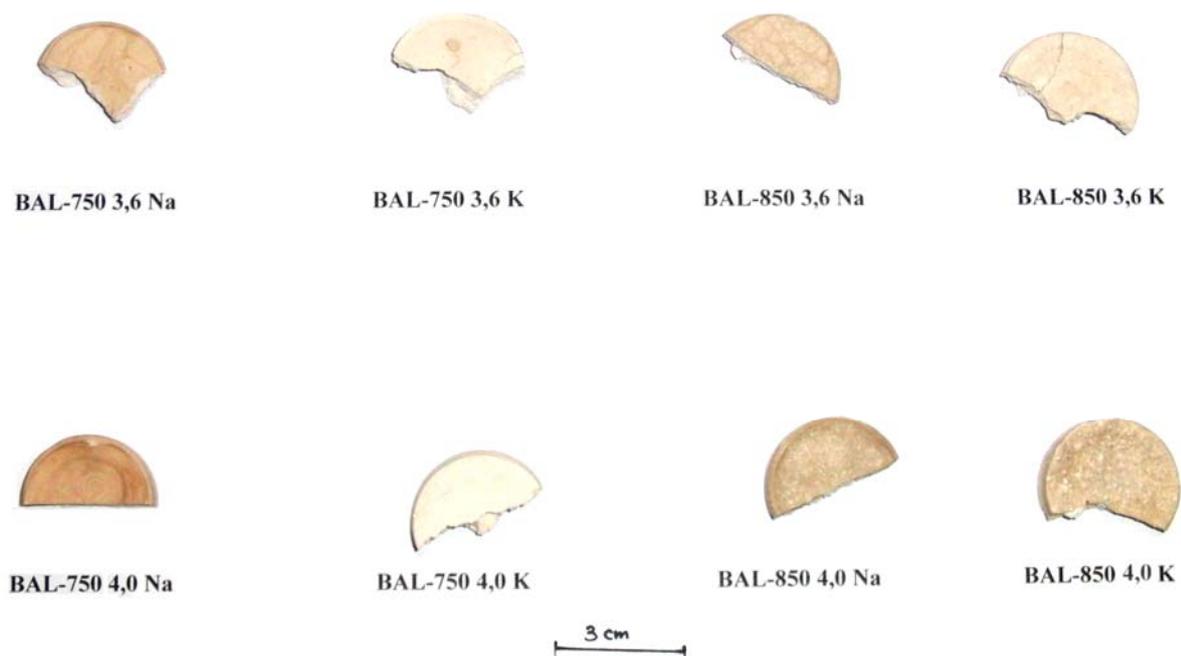


Figura 3.34 Campioni geopolimerici ottenuti dai meta-caolini ricavati per calcinazione a differente temperatura del caolino BAL-CO.

Per tutti i campioni preparati dai meta-caolini ottenuti sia dal caolino BS 4 che dal caolino BAL-CO, sono necessari circa 2 giorni per raggiungere una consistenza adatta alla manipolazione del provino.

L'ulteriore aumento del rapporto molare silice/allumina nel caolino CAO 110 (2,52), porta ad una diminuzione della quantità di silicato presente nella miscela di reazione (Tabelle 3.21 e 3.22), che comporta due principali effetti:

- riduzione dell'apporto del catione alcalino legato alla soluzione attivante;
- aumento della quantità di acqua da aggiungere alla miscela di reazione, con una diminuzione del pH e ad conseguente incremento dei tempi di consolidamento.

Rapporto molare	Silicato di sodio (g/100 g di meta-caolino)	Silicato di potassio (g/100 g di meta-caolino)
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 3,6	51,76	54,53
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 4,0	79,54	83,79

Tabella 3.21 Quantità teorica di silicato da aggiungere a 100 g di meta-caolino ottenuto per calcinazione del caolino CAO 110.

Meta-caolino	SiO₂/Al₂O₃ teorico (mol/mol)	Catione alcalino	Soluzione	
			Silicato (g/10g di meta-caolino)	Acqua (g)
CAO 110-650	3,6	Na	5,20	7,27
	4,0	Na	7,93	4,33
	3,6	K	5,47	6,15
	4,0	K	8,38	4,90
CAO 110-750	3,6	Na	5,17	6,00
	4,0	Na	7,94	4,04
	3,6	K	5,46	6,85
	4,0	K	8,40	4,52

Tabella 3.22 Quantità utilizzate per la produzione dei campioni geopolimerici in funzione del meta-caolino ottenuto per calcinazione a differente temperatura del caolino CAO 110.

I campioni prodotti con i meta-caolini ottenuti per calcinazione del caolino CAO 110 (Fig. 3.35) mostrano un colore bianco ed una consistenza al tatto polverosa. Nella rimozione dallo stampo, molti provini subiscono danneggiamenti o rotture, evidenze di una modesta resistenza meccanica. Parte delle rotture interessano il corpo del provino, probabilmente a causa di una segregazione della miscela di reazione, confermata dalla colorazione più intensa della superficie dei provini.

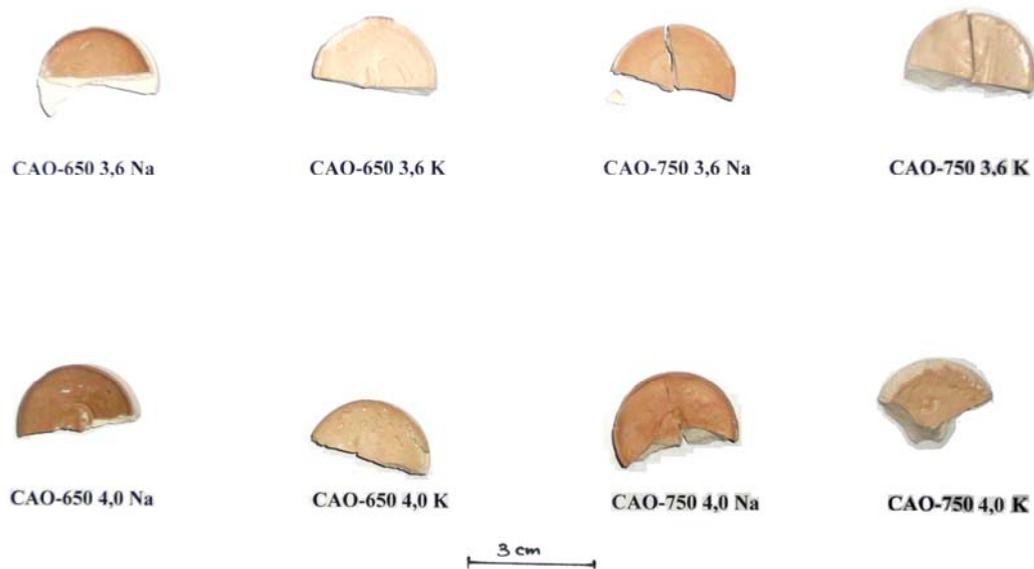


Figura 3.35 Campioni geopolimerici ottenuti dai meta-caolini ricavati per calcinazione a differente temperatura del caolino CAO 110.

3.4.2 Determinazione dell'attività nella reazione di geopolimerizzazione

La Tabella 3.23 e la figure 3.36 riportano i valori dell'attività percentuale nella reazione di geopolimerizzazione utilizzando il silicato di sodio (paragrafo 3.4).

Campione	P_s	R_s	Reattività (%)
BS 4-550 3,6 Na	32,2	25,3	21,2
BS 4-650 3,6 Na	32,1	22,25	30,2
BS 4-550 4,0 Na	37,0	31,9	13,6
BS 4-650 4,0 Na	37,0	28,5	22,9
BAL-CO-750 3,6 Na	29,0	16,7	42,2
BAL-CO-850 3,6 Na	29,0	18,2	35,1
BAL-CO-750 4,0 Na	34,2	25,5	25,4
BAL-CO-850 4,0 Na	34,2	25,2	26,3
CAO 110-650 3,6 Na	15,7	15,6	0,6
CAO 110-750 3,6 Na	15,7	13,2	15,5
CAO 110-650 4,0 Na	22,2	15,8	29,0
CAO 110-750 4,0 Na	22,2	19,4	12,7

Tabella 3.23 Reattività percentuale con il silicato di sodio dei differenti meta-caolini.

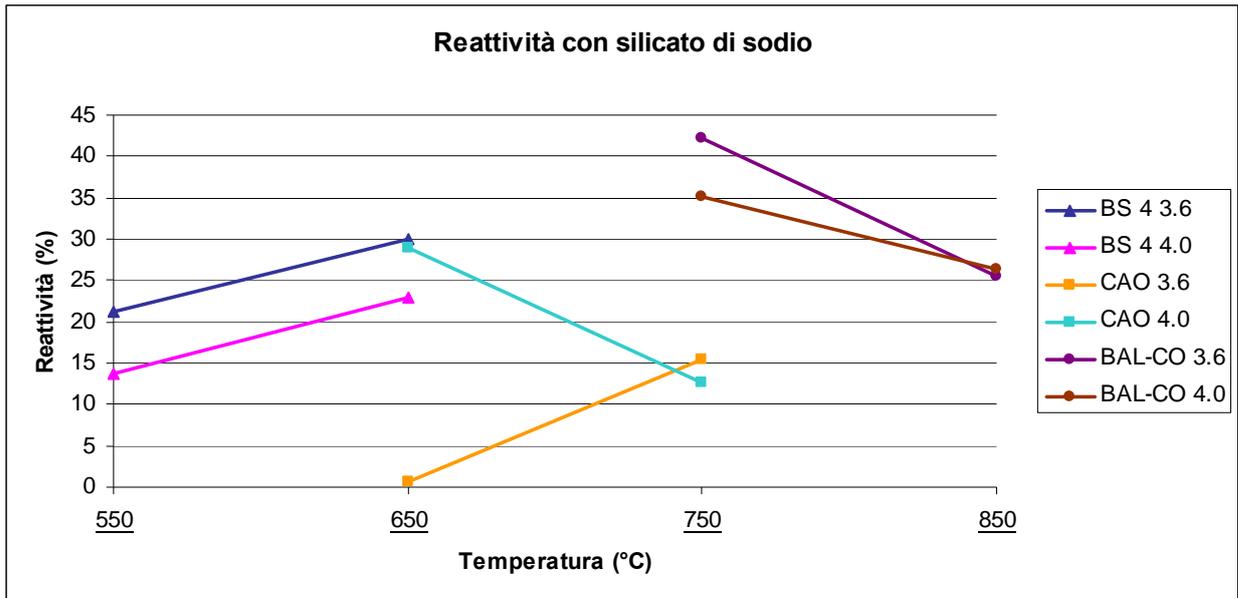


Figura 3.36 Reattività percentuale con il silicato di sodio dei differenti meta-caolini, in funzione della temperatura di calcinazione del caolino di partenza.

Nei campioni ottenuti utilizzando silicato di sodio ed i meta-caolini ottenuti per calcinazione dei caolini BS 4 e BAL-CO, la reattività più elevata si osserva per il rapporto molare $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ uguale a 3,6, evidenziando come un rapporto maggiore comporti una quantità di silicato in eccesso che non reagisce ed è poi solubilizzata. Viceversa, per i meta-caolini ottenuti per calcinazione del caolino CAO 110, caratterizzato da un valore più elevato del rapporto molare silice/allumina, la reattività maggiore si osserva per un valore del rapporto molare uguale a 4,0. Questo risultato può essere attribuito sia al minor quantitativo di acqua da aggiungere per ottenere un buona lavorabilità della pasta geopolimerica (anche se la minor diluizione comporta una differenza di pH pari solo a circa 0,5 unità, che non appare molto rilevante dal punto di vista dell'attacco alcalino sulla polvere di meta-caolino) sia all'aumento del contenuto di catione alcalino, che incrementa il valore del rapporto $\text{M}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Come nella reattività con l'idrossido di calcio, anche in questo caso è possibile osservare come le temperature di calcinazione dei caolini più idonee per massimizzare il valore della reattività sono 650 e 750 °C, anche se risulta arduo un confronto diretto tra i meta-caolini in relazione alle differenti temperature di calcinazione utilizzate e quantità di soluzione di silicato aggiunte.

Utilizzando il silicato di potassio (Tabella 3.24 e Fig. 3.37), risultano meno evidenti le differenze tra i due rapporti molari utilizzati, evidenziandosi una reattività inferiore per il rapporto 4,0 solo per i meta-caolini ottenuti dal caolino BS 4. Con il silicato di potassio si attenuano anche le differenze in funzione della temperatura di calcinazione, anche se (con l'esclusione dei prodotti geopolimerici ottenuti utilizzando i meta-caolini derivanti dal caolino

CAO 110) si conferma una reattività leggermente superiore per i meta-caolini ottenuti per calcinazione a 650 e 750 °C. Per il rapporto Si/Al inferiore (3,6) la reattività è massima per i meta-caolini ottenuti dal caolino BS 4 e diminuisce sensibilmente per quelli ottenuti dai caolini BAL-CO e CAO 110; operando invece con il rapporto più elevato (4,0) la reattività è paragonabile per i meta-caolini ottenuti dai caolini BAL-CO e CAO 110, con valori mediamente superiori a quelli ottenuti con i meta-caolini derivanti dal caolino BS 4.

Campione	P _s	R _s	Reattività (%)
BS 4-550 3,6 K	34,6	23,8	31,2
BS 4-650 3,6 K	34,6	21,4	38,1
BS 4-550 4,0 K	39,7	30,1	24,1
BS 4-650 4,0 K	39,7	30,6	22,9
BAL-CO-750 3,6 K	31,4	22,2	29,3
BAL-CO-850 3,6 K	31,4	21,5	31,5
BAL-CO-750 4,0 K	36,9	24,8	32,8
BAL-CO-850 4,0 K	36,9	28,4	23,0
CAO 110-650 3,6 K	17,2	13,9	19,1
CAO 110-750 3,6 K	17,2	12,5	27,3
CAO 110-650 4,0 K	24,2	15,6	35,7
CAO 110-750 4,0 K	24,2	18,6	23,1

Tabella 3.24 Valori di reattività percentuale dei geopolimeri con silicato di potassio.

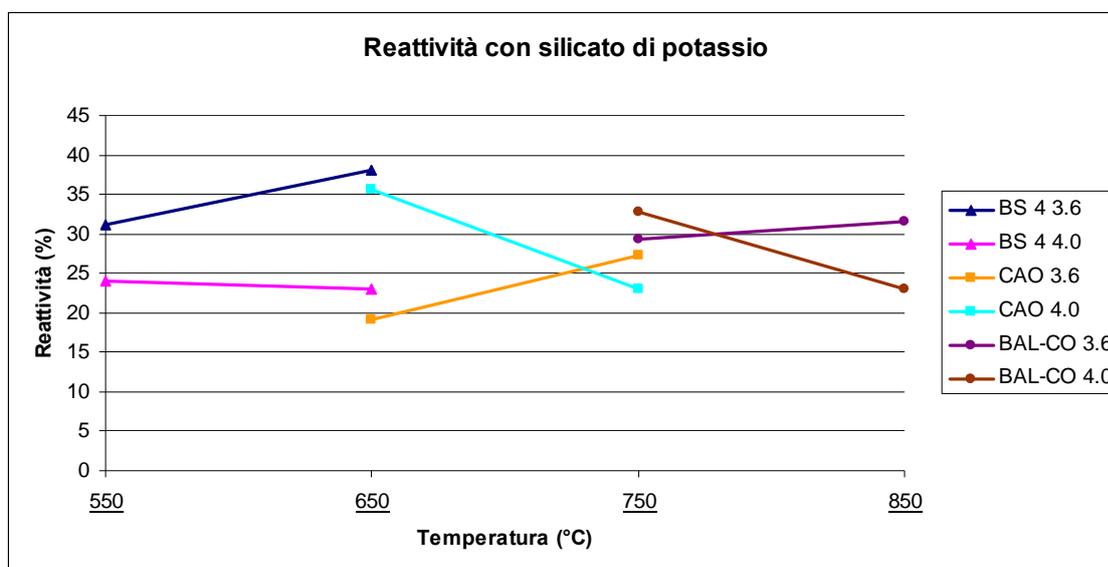


Figura 3.37 Reattività dei geopolimeri con silicato di potassio in funzione della temperatura.

3.4.2 Conclusioni preliminari

Confrontando la reattività con l'idrossido di calcio (Tabella 3.16) o con il silicato di Na o K (Tabelle 3.23 e 3.24), i valori sostanzialmente differenti suggeriscono come i diversi reagenti comportino meccanismi e prodotti di reazione dissimili, evidenziando l'impossibilità di una correlazione diretta. Per esempio, i meta-caolini ottenuti per calcinazione del caolino BAL-CO mostrano la più bassa attività pozzolanica, mentre esibiscono la migliore attività nella sintesi geopolimerica. Al contrario, i meta-caolini CAO 110 presentano una discreta attività pozzolanica, mentre esibiscono valori decisamente bassi di reattività nella sintesi geopolimerica, in particolare con il rapporto molare silice/allumina uguale a 4,0.

In particolare, non è possibile correlare la reattività nella reazione di geopolimerizzazione con una soluzione di silicato (Na o K) con i singoli parametri investigati, evidenziando come la suddetta reattività sia funzione di un insieme di variabili, caratteristico per ogni meta-caolino. In alcuni casi appare rilevante il ruolo del rapporto acqua/silicato, che comporta sia una variazione di pH della soluzione attivante che della quantità di catione alcalino aggiunto (Fig. 3.38 - 3.40).

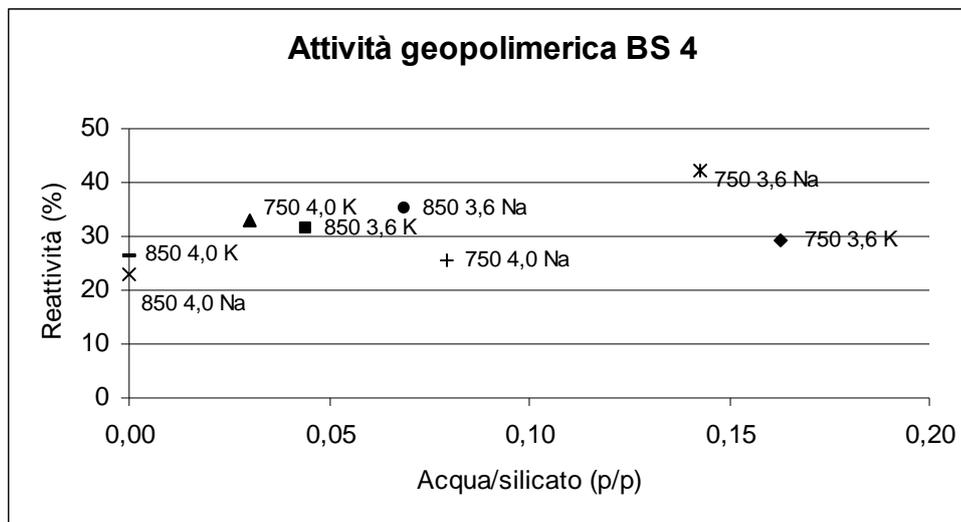


Figura 3.38 Reattività nella sintesi geopolimerica in funzione del rapporto acqua/silicato (Na o K) per i meta-caolini ottenuti per calcinazione del caolino BS 4.

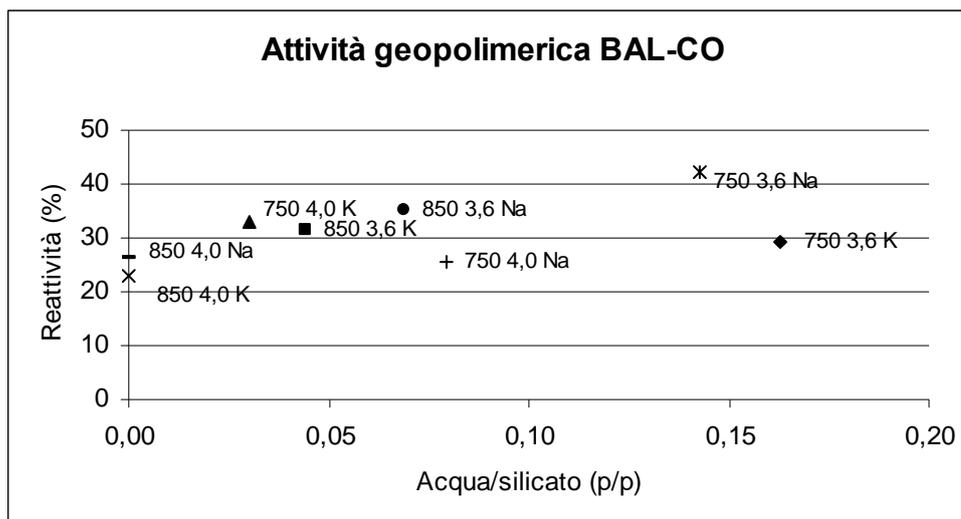


Figura 3.39 Reattività nella sintesi geopolimerica in funzione del rapporto acqua/silicato (Na o K) per i meta-caolini ottenuti per calcinazione del caolino BAL-CO.

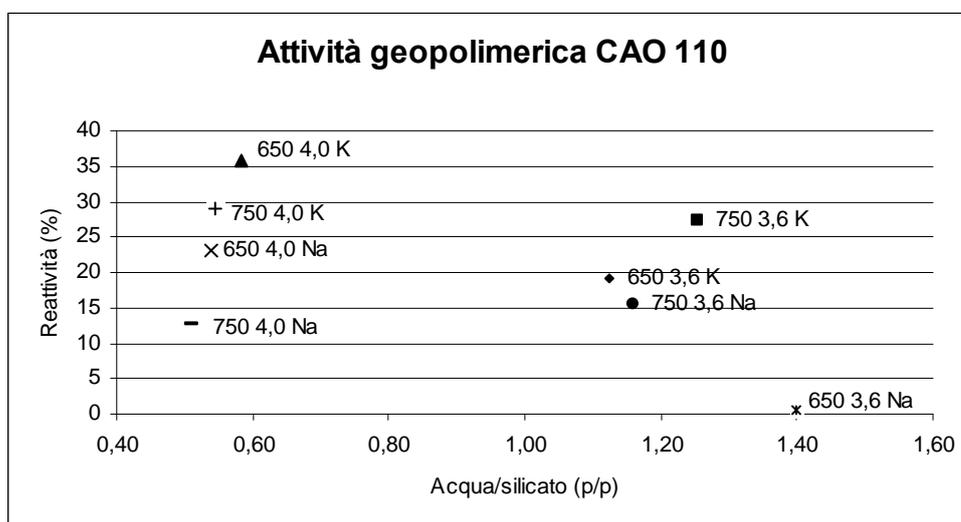


Figura 3.40 Reattività nella sintesi geopolimerica in funzione del rapporto acqua/silicato (Na o K) per i meta-caolini ottenuti per calcinazione del caolino CAO 110.

I campioni geopolimerici ottenuti impiegando i meta-caolini preparati dai caolini BS 4 e BAL-CO presentano modeste variazioni del rapporto acqua/silicato (da 0,0 a 0,2 circa). Le variazioni di reattività in funzione del catione utilizzato, mostrano valori leggermente più elevati con il silicato di potassio per i meta-caolini ottenuti dal caolino BS 4 e con il silicato di sodio per quelli ottenuti dal caolino i BAL-CO. Indipendentemente dalla temperatura di calcinazione, i campioni ottenuti dal caolino BAL-CO si dimostrano più reattivi (con valori compresi fra 25,4 e 42,2) rispetto ad una variazione compresa tra il 13,6 ed il 38,1 per quelli ottenuti dal caolino BS 4.

Per i meta-caolini ottenuti dal caolino CAO 110 (Fig. 3.40) occorre innanzi tutto notare come i valori significativamente più elevati del rapporto acqua/silicato impediscano confronti

diretti con i dati precedenti. Si può tuttavia osservare come in questo caso il rapporto molare silice/allumina più elevato (4,0), al quale corrisponde un minor quantitativo di acqua, porti ad una maggiore reattività. Inoltre, per uguali valori del rapporto acqua/silicato e della temperatura di calcinazione, la soluzione di silicato di potassio comporta una maggiore reattività rispetto a quella di silicato di sodio.

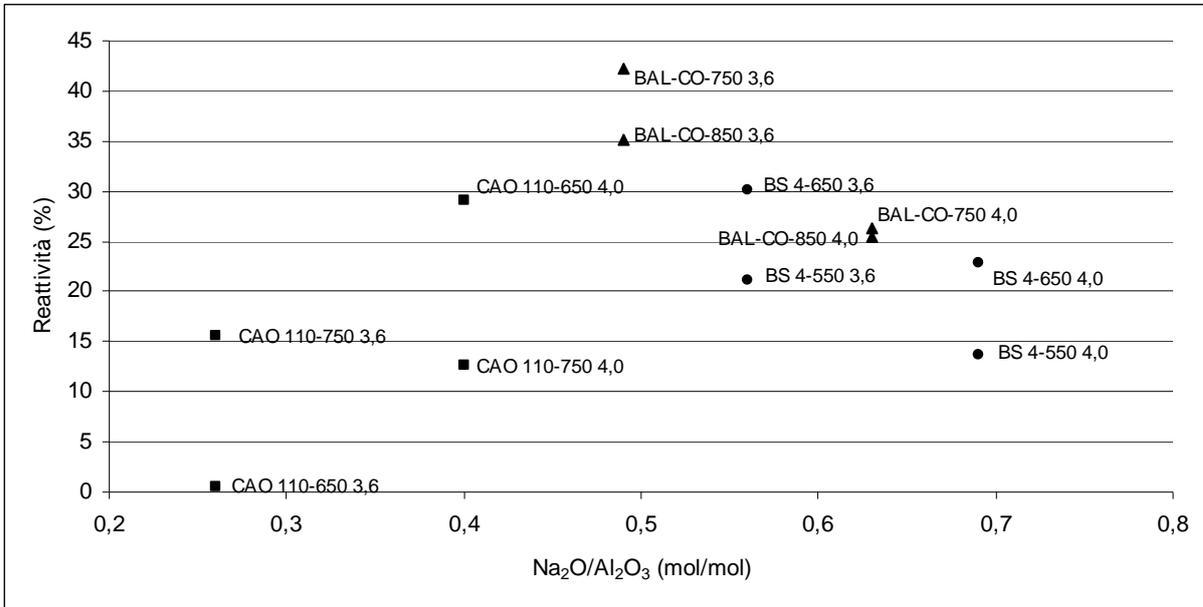


Figura 3.41 Reattività percentuale in funzione del rapporto Na₂O/Al₂O₃ per i meta-caolini investigati.

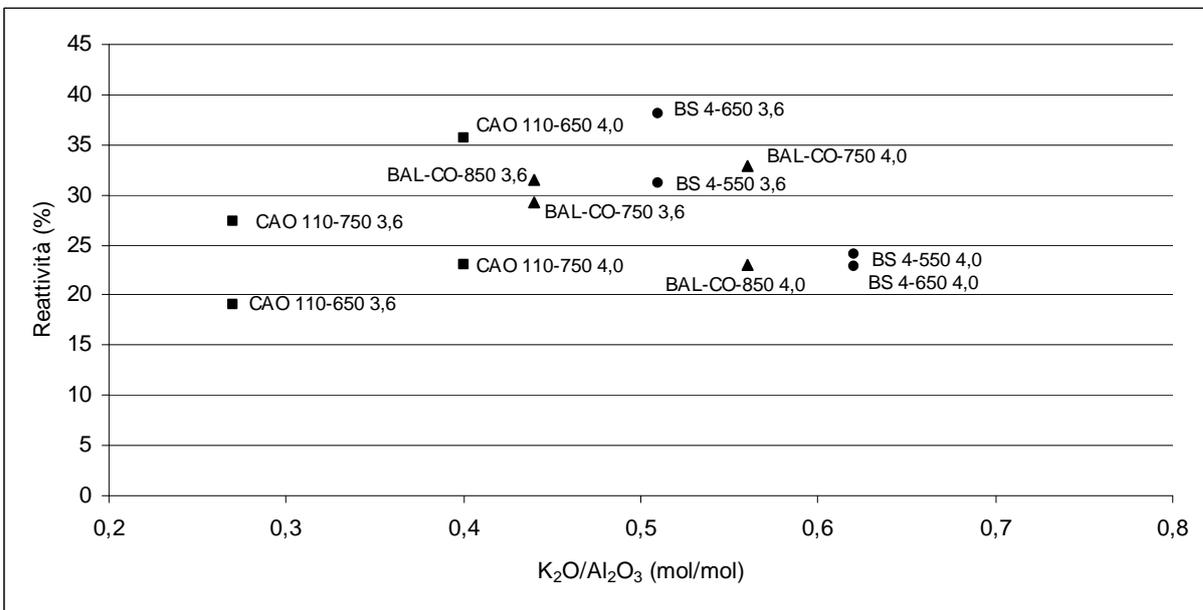


Figura 3.42 Reattività percentuale in funzione del rapporto K₂O/Al₂O₃ per i meta-caolini investigati.

Occorre notare come ai diversi valori del rapporto molare SiO₂/Al₂O₃ (3,6 o 4,0) corrispondano anche valori differenti del rapporto ossido alcalino/allumina, la cui influenza è evidenziata nella figura 3.41 per il sodio e nella figura 3.42 per il potassio. In entrambi i casi si

osservano valori più elevati di reattività per valori intermedi intorno a 0,5. Questo dato dipende significativamente dalle caratteristiche dei meta-caolini e, di conseguenza, dei caolini di partenza, con valori inferiori per meta-caolini ottenuti per calcinazione del caolino CAO 110. Si può pertanto ipotizzare che le condizioni sperimentate non consentano di ottimizzare reattività, probabilmente a causa di:

1. un rapporto ossido alcalino/alluminio troppo basso;
2. una soluzione attivante non ottimale;
3. un pH della miscela troppo basso, in particolare con il rapporto silice/allumina pari a 3,6.

Per verificare queste ipotesi è stata condotta un'ulteriore prova con il meta-caolino CAO 110-750 aggiungendo quantitativi di silicato di sodio e di KOH 7,6 M tali da ottenere i seguenti rapporti molari: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,0$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,4$ e $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$, osservando un notevole incremento della reattività (da 15 a 89 % circa), anche se non si può escludere un significativo contributo dovuto ad effetti sinergici legati alla presenza contemporanea di Na e K nella soluzione attivante.

3.5 Bibliografia

- [1] J. Davidovits, *Geopolymer Chemistry & Applications*, Institut Géopolymère (Geopolymer Institute), Saint-Quentin, France, ISBN 2-951-14820-1-9. Ch.8;
- [2] M.Martini, E. Sabilia, S.Croci M. Cremaschi, *Journal of Cultural Heritage* **2** (2001) 179-190;
- [3] 14-0164;
- [4] 86-1630;
- [5] 26-0911;
- [6] 76-1782;
- [7] The official IMA-CNMNC List of Mineral Names;
- [8] S. Fabbri, “Sviluppo di Leganti Geopolimerici per la Produzione di Rivestimenti Ceramici Refrattari”, Tesi di Laurea Magistrale, ALMA MATER STUDIORUM – Università di Bologna, Facoltà di Chimica Industriale, 2009;
- [9] G.Kakali, T.Perraki, S.Tsivilis, E. Badogiannis, *Applied Clay Science* **20** (2001) 73-80;
- [10] Z.Zhang, X.Yao, H.Zhu, S.Hua, Y.Chen. *J. Of Wuhan University of Technology – Mater. Sci.* **24** (2009) DOI: 10.1007/s11595-009-1132-6;
- [11] P.Ptáček, D.Kubátová, J.Havlica, J.Brandstetr, F.Soukal, T.Opravil, *Termochimica Acta* **501** (2010) 24-29;
- [12] H. de Souza Santos, T. Wagner Campos, P. de Souza Santos, P.K. Kiyohara, *Ceramics International* **31** (2005) 1077-1084;
- [13] 10-0425;
- [14] B.Fabbri, C.Fiori, A Ravaglioli, “Materie prime ceramiche – Tecniche analitiche e indagini di laboratorio”, Biblioteca tecnica ceramica. Faenza Editrice, 1989. Ch. 19;
- [15] Ch. Bich, J.Ambroise, J.Péra, *Applied Clay Science* **44** (2009) 194-200;
- [16] J.Péra, A.Amrouz., *Advn Cem Bas Mat* **7** (1998) 49-56;
- [17] Th.Perraki, G.Kakali, E.Kontori, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **82** (2005) 109-113;
- [18] 21-1272
- [19] A. Shvarzman, K. Kovler, G.S. Grader, G.E.Shter, *Cement and Concrete Research* **33** (2003) 405-416;

4 Conclusioni

L'obiettivo di questo lavoro di tesi era uno studio preliminare dei principali fattori coinvolti nella sintesi di nuovi materiali geopolimerici applicabili nel restauro dei beni culturali, utilizzando differenti meta-caolini ed un silicato alcalino come reagenti, con il consolidamento a temperatura ambiente. A questo scopo sono state indagate le caratteristiche delle materie prime alluminosilicatiche (caolini) ed individuati i pre-trattamenti adatti per la loro attivazione, valutando successivamente l'attività pozzolanica e quella nella sintesi geopolimerica della polvere di meta-caolino ottenuta. Sono stati indagati tre caolini, differenti per composizione chimico-mineralogica, granulometria e superficie specifica, che risultavano potenzialmente utilizzabili avendo un'elevata presenza di caolinite (> 67%), con minori quantità di quarzo, illite e gibbsite.

I meta-caolini sono stati ottenuti per calcinazione dei caolini, definendo per ognuno di essi la temperatura ottimale, sufficiente a permettere la deidrossilazione della caolinite, evitando però l'instaurarsi di processi di sinterizzazione della polvere. La composizione mineralogica, la granulometria e la superficie specifica dipendono dalla temperatura di calcinazione utilizzata. Il contenuto di Al(V) aumenta nei meta-caolini all'aumentare della temperatura di calcinazione; mentre l'intervallo termico ottimale per la calcinazione dipende dal grado di cristallinità della caolinite presente nelle materie prime. Già a 600 °C si osserva la deidrossilazione completa della fase caolinitica, mentre la temperatura massima è di circa 800 °C, anche se caolini calcinati a temperature superiori possono essere utilizzati nell'assenza di fenomeni di sinterizzazione della polvere. Tuttavia, a parità di reattività delle materie prime, risulta conveniente utilizzare la temperatura di calcinazione più bassa possibile, con un conseguente risparmio energetico.

L'attività pozzolanica dei meta-caolini, ovvero la reattività con l'idrossido di calcio, evidenzia come la reattività di tutti i campioni sia massima tra 650 e 750 °C. In particolare, si osserva un leggero aumento della reattività tra 550 e 650 °C per tutti i meta-caolini studiati, con una netta diminuzione della reattività per i meta-caolini ottenuti per calcinazione a 850 °C evidente nel caso dei caolini BS 4 e BAL-CO. I valori inferiori della reattività dei meta-caolini ottenuti alla temperatura più elevata di calcinazione, possono essere giustificati assumendo l'insorgenza di fenomeni di sinterizzazione mentre non si evidenziano correlazioni tra l'attività pozzolanica ed il contenuto di Al(V).

L'attività nella sintesi geopolimerica è stata determinata valutando il grado di reazione di ogni meta-caolino con una soluzione di silicato, di Na o K, aggiunta in quantità sufficiente ad

ottenere un rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ nella pasta geopolimerica pari a 3,6 o 4,0. Tutti i meta-caolini investigati sono attivi nella reazione di geopolimerizzazione, con valori di reattività che sembrano dipendere maggiormente dalle condizioni utilizzate nella reazione che dalle caratteristiche dei meta-caolini e, di conseguenza, dei caolini di partenza.

Come nella reazione pozzolanica, anche nella sintesi geopolimerica le temperature di calcinazione che danno i valori più elevati di reattività sono 650 e 750 °C, mentre a parità di temperatura di calcinazione e rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, il silicato di potassio è tendenzialmente più reattivo del sodio. La maggiore influenza sul grado di geopolimerizzazione sembra legata alla quantità di soluzione di silicato alcalino aggiunta e, di conseguenza, al rapporto molare $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Nel caso dei meta-caolini analizzati, i migliori risultati sono stati ottenuti con un valore uguale a 3,6 per i meta-caolini BS 4 e BAL-CO, per i quali la quantità di soluzione di silicato aggiunta consente la miscelazione senza l'aggiunta di acqua. L'aumento della quantità di silicato (cioè un rapporto uguale a 4,0) apporta un eccesso di soluzione di silicato che, non reagendo, è poi lisciviata.

Viceversa, il valore più elevato del rapporto molare $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ è richiesto per i meta-caolini ottenuti dal caolino CAO 110, che, possedendo un suo valore più elevato del rapporto molare $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, richiede una quantità inferiore di soluzione silicatica, con il doppio svantaggio di una diminuzione (modesta) del pH e del quantitativo di catione alcalino. L'aggiunta di KOH alla miscela meta-caolino/silicato di sodio aumenta la reattività da meno del 15% a quasi il 90%, anche se non si può escludere un effetto sinergico legato alla contemporanea presenza di sodio e potassio.

Sulla base dei risultati riportati in questo lavoro di tesi, nello sviluppo della ricerca si potrà facilmente identificare per ogni caolino le condizioni ottimali per l'ottenimento del corrispondente meta-caolino, mentre un'ulteriore attività appare necessaria per definire le migliori condizioni di reazione, trascurando l'attività pozzolanica e focalizzando l'attenzione sulla reattività nella sintesi dei prodotti geopolimerici.

Di questi due anni davvero intensi, l'ultimo l'ho passato quasi interamente all'ISTEC-CNR dedicandomi alla tesi. È qui che concludo un percorso e da qui voglio iniziare i ringraziamenti:

all'ISTEC-CNR quindi, per avermi accolto mettendomi a disposizione forze e mezzi per la stesura di questo lavoro di tesi.

Al Dr. Fabbri e alla Dr.ssa Gualtieri, che hanno stuzzicato la mia infinita curiosità permettendomi di entrare nel mondo della ricerca con i tempi di cui avevo bisogno;

Al Dr. Macchiarola, Giancarlo Celotti e Guida, per l'impareggiabile esperienza e l'infinita cortesia.

A Jiri Dedecek e l'Heyrowsky Institute di Praga, per le analisi MAS-NMR ed il prezioso supporto scientifico.

Al Prof. Vaccari, qui le parole si sprecherebbero, ma dato che negli ultimi mesi non ha fatto altro che ripetermi di essere più concisa, lo ringrazierò solo per aver fatto il suo lavoro con infinito amore. Mi auguro, un giorno, di essere per qualcuno quello che lui è stato per me.

Ai compagni vecchi e nuovi: Diletta e Rodolfo, insostituibili nel supporto pratico e morale; Salvo, per ogni parola che mi ha ridato la carica nei momenti d'incertezza. A loro devo concedere buona parte del merito, ma niente ha il valore della sincera amicizia che mi hanno sempre dimostrato.

A chi praticamente mi ha permesso di studiare, badando Giulia durante le mie maratone sui libri o sulla tesi.

Alla mia "vecchia" famiglia: i miei genitori, Davide, Annalisa e Niels. Mi hanno sempre insegnato parlando poco e dimostrando molto e la cosa più importante che ho imparato in questi ultimi due anni è che condividere è meglio che dividere e rende tutti più ricchi.

Alla mia "nuova" famiglia: a Mattia, perché è riuscito a non farsi sorprendere dagli imprevisti, mi ha permesso di finire di studiare mettendo spesso da parte le sue esigenze e caricandosi di tutte le responsabilità. A Giulietta, perché la sua crescita ha scandito il tempo tra un esame e l'altro, finendo con il sedersi in silenzio accanto a me a colorare mentre studiavo per l'esame più duro. A volte saper parlare non è indispensabile.

Ed infine grazie chi oggi avrebbe voluto essermi accanto e, per qualche motivo, non ha potuto. A chi non c'è e a chi non c'è...ancora.

Grazie infinite a tutti.