



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA DEI MATERIALI

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

TESI DI LAUREA

**Studio di laterizi innovativi
comprendenti materiale riciclato**

Relatore: Ing. Enrico Bernardo

Correlatore: Dott. Francesco Stangherlin

Laureando: Moreno Rigo

ANNO ACCADEMICO 2011-2012

Indice

Abstract	1
1 Introduzione	3
1.1 Presentazione dell'azienda	3
1.2 I laterizi	3
1.2.1 La silice	4
1.2.2 I silicati	5
1.2.3 Caratteristiche delle miscele argillose per laterizi	6
1.2.4 Il processo di fabbricazione dei laterizi	8
1.3 Additivi per le miscele argillose	10
1.3.1 Il vetro CRT	10
1.3.1.1 Il riciclo del vetro	13
1.3.2 Lana di vetro	17
1.3.3 Fanghi ceramici	17
1.4 La ricerca scientifica: studi riportati in letteratura	18
1.4.1 Vetro CRT come additivo nei laterizi	18
1.4.2 Il vetro come agente flussante nei mattoni	19
1.4.3 Vetro CRT negli smalti ceramici	21
1.4.4 Vetro CRT nel grès porcellanato	22
1.4.5 Vetro CRT nelle malte cementizie	22
1.4.6 Vetro CRT in schiume vetrose	23
2 Procedura sperimentale	25
2.1 Le norme di riferimento	26
2.2 Metodologia di lavoro e strumenti utilizzati	27
2.2.1 Prova industriale su piccola scala: stampaggio manuale	28
2.2.2 Prova industriale su larga scala	29
2.2.3 Verifica del ritiro in fase di essiccazione	32
2.2.4 Determinazione dell'assorbimento d'acqua	33

2.2.5	Determinazione della resistenza meccanica	34
2.2.5.1	Determinazione della resistenza a compressione . . .	34
2.2.5.2	Determinazione della resistenza a flessione	35
2.2.6	Determinazione della resistenza all'abrasione	38
2.2.7	Prove esterne	39
2.2.7.1	Test di cessione	39
2.2.7.2	Analisi XRD	39
2.2.7.3	Analisi di porosità	41
2.2.7.4	Analisi di modulo elastico	44
3	Risultati e discussione	45
3.1	Caratterizzazione degli additivi	45
3.1.1	Composizione chimica	45
3.1.2	Individuazione del punto di rammollimento	47
3.1.3	Individuazione della granulometria ottimale	48
3.2	Prova industriale su piccola scala	49
3.2.1	Verifica del ritiro in fase di essiccazione	50
3.2.2	Determinazione dell'assorbimento d'acqua	52
3.2.3	Determinazione della resistenza meccanica	54
3.2.4	Determinazione della resistenza all'abrasione	56
3.3	Prova industriale su larga scala	57
3.3.1	Determinazione dell'assorbimento d'acqua	58
3.3.2	Determinazione della resistenza meccanica	60
3.3.2.1	Determinazione della resistenza a compressione . . .	60
3.3.2.2	Resistenza a compressione misurata all'Università . .	62
3.3.2.3	Determinazione della resistenza a flessione	63
3.3.2.4	Resistenza a flessione misurata all'Università	64
3.3.2.5	Approccio statistico di Weibull	65
3.3.3	Determinazione della resistenza all'abrasione	67
3.4	Prove esterne	68
3.4.1	Test di cessione	68
3.4.2	Analisi XRD	69
3.4.3	Analisi di porosità	75
3.4.4	Analisi di modulo elastico	76
4	Conclusioni	79
	Ringraziamenti	81

Abstract

Il presente elaborato riporta i risultati di uno studio effettuato in collaborazione con TERREAL ITALIA S.r.l. - San Marco Laterizi, riguardante la possibile introduzione di additivi nel ciclo di produzione dei laterizi, per la creazione di una nuova linea di prodotti che risponda agli attuali criteri di mercato nei riguardi di sostenibilità ed ecocompatibilità ambientale. Nel corso del lavoro si è testata l'aggiunta ad impasti argillosi di fibre di vetro, fanghi ceramici e vetro proveniente da tubi catodici, con particolare attenzione dedicata a quest'ultimo additivo. L'obiettivo del lavoro è molteplice: recuperare materiali di scarto di altre lavorazioni industriali per reintrodurli come materia prima secondaria in un nuovo ciclo produttivo, consentendo così un loro possibile riutilizzo ed evitando di destinarli allo smaltimento in discariche; testare nuovi impasti e valutare in che misura influiscono nelle caratteristiche del prodotto finito e nel processo produttivo, anche nell'ottica di un possibile miglioramento delle proprietà dei laterizi. Lo studio è stato mirato alla realizzazione di un prodotto che, comprendendo materiale riciclato al suo interno, abbia caratteristiche che risultino equivalenti o prossime a quelle dei mattoni prodotti nello stabilimento e che lo mantengano conforme agli standard di qualità e alle normative vigenti in materia ambientale in vista di una sua eventuale messa in produzione e commercializzazione. L'aspetto che è stato approfondito è quello tecnico-qualitativo, effettuando la caratterizzazione dei campioni in azienda mediante i test previsti dalle norme e con ulteriori prove eseguite nei laboratori dell'Università, a cui è seguita l'analisi dei risultati ottenuti.

1 Introduzione

1.1 Presentazione dell'azienda

La San Marco Laterizi, oggi inserita nel gruppo Terreal Italia s.r.l., è situata nel Comune di Noale (VE), dove è nata attorno al 1900. Negli anni a seguire ha sempre prodotto mattoni stampati e movimentati esclusivamente a mano, fino al 1972, quando viene realizzato il primo impianto in Italia per la produzione automatica di mattoni ad “impasto molle” utilizzando una tecnologia importata dall'Olanda. La produzione attualmente si articola su due linee produttive distinte:

- linea automatizzata per la produzione di formati Standard (mattoni pieni, faccia a vista, 25x12 UNI);
- linea di produzione semiautomatica per la produzione di pezzi speciali e forme particolari stampate esclusivamente a mano.

L'impianto comprende un essiccatoio discontinuo a camere con controllo di temperatura e umidità e un forno a tunnel lungo 120 m all'interno del quale scorrono appositi carri su cui viene caricato il materiale da cuocere. I mattoni faccia a vista che vengono prodotti risultano simili per aspetto e caratteristiche fisiche ai mattoni fatti a mano.

Attualmente la Terreal Italia consta di tre stabilimenti: quello storico di Noale (muratura faccia a vista e pezzi speciali), lo stabilimento di Castiglion Fiorentino (AR) (muratura e coperture) e quello di Valenza (AL) (coperture).

1.2 I laterizi

I mattoni faccia a vista sono mattoni pieni dotati di una finitura superficiale che conferisce loro caratteristiche estetiche adatte ad utilizzarli in murature prive di rivestimento. Questa caratteristica è un valore aggiunto che si affianca alla loro natura di elementi per muratura portante, che rientrano nella più grande famiglia dei laterizi. A loro volta i laterizi vengono classificati come materiali ceramici tradizionali:

materiali che utilizzano materie prime povere e allo stato grezzo. I laterizi sono caratterizzati da una struttura porosa, perché subiscono un processo di cottura a temperature relativamente basse (intorno ai 1000°C), alle quali non si ha formazione di sufficiente fase liquida che saturi i vuoti tra le particelle. La materia prima fondamentale dalla quale si ottengono i laterizi è l'argilla, mescolata con altre sostanze fondenti e smagranti. Più propriamente, anziché di argilla si dovrebbe parlare di miscele argillose, descrivibili dal punto di vista della composizione chimica come degli allumino silicati idrati.

1.2.1 La silice

La silice e i suoi composti sono tra le materie prime più diffuse e abbondanti, dato che la crosta terrestre è composta perlopiù da silicati. Nella silice il silicio si lega a 4 atomi di ossigeno a dare un legame ionico-covalente, determinando un'unità strutturale di base di forma tetraedrica (il tetraedro silicico SiO_4^{4-})[1] che si può collegare ad altre unità tetraedriche solo tramite i vertici. Nella silice pura i tetraedri si legano tra loro collegando tutti e 4 i vertici; ogni catione è quindi circondato da 4 anioni ossigeno, ma ogni anione è in realtà in compartecipazione tra 2 tetraedri: tali ossigeni in compartecipazione vengono definiti "*pontanti*", a indicare la funzione di collegamento da loro svolta. Il collegamento tra tetraedri può avvenire in diverse modalità, che determinano le varie forme di silice cristallina: quarzo, tridimite e cristobalite, ciascuna stabile in intervalli di temperatura diversi. Il passaggio da una forma all'altra avviene tramite una ristrutturazione dei collegamenti tra i tetraedri (immaginando di scollegarli e poi ricollegarli in una nuova configurazione): la cosiddetta trasformazione "*ricostruttiva*". Esistono poi più varianti di quarzo, tridimite e cristobalite, e in questo caso per passare da una variante all'altra si realizza una trasformazione "*dislocativa*", che comporta variazioni nell'orientamento dei tetraedri, mantenendone la connessione, e quando si verifica è accompagnata da una sensibile variazione volumetrica. Le trasformazioni ricostruttive sono alquanto lente nelle inversioni e difficili da realizzare, a differenza di quelle dislocative, caratterizzate da una maggior rapidità e reversibilità a causa di un'energia di attivazione piuttosto bassa. Il quarzo, che è stabile a temperatura ambiente nella forma quarzo α , a 573°C passa tramite trasformazione dislocativa alla variante quarzo β . Il passaggio a tridimite invece si verifica a 867°C con trasformazione ricostruttiva (anche se, data l'alta energia di attivazione, il passaggio avviene di solito a temperature più elevate). Tuttavia procedendo inversamente, cioè effettuando un raffreddamento, non si verifica nuovamente una trasformazione ricostruttiva, ma la tridimite passa spontaneamente da

una forma all'altra delle sue tre varianti. Similmente la cristobalite, che si ottiene per riscaldamento a 1460°C, al raffreddamento passa da una sua variante ad alta temperatura ad un'altra variante a bassa temperatura.

1.2.2 I silicati

Nei silicati la silice è combinata con altri ossidi (ad esempio MgO , CaO , Al_2O_3) e i tetraedri non sono più collegati tra di loro attraverso tutti i loro vertici. Vengono distinti diversi tipi di silicati:

- silicati a strati (*fillosilicati*): si tratta di fogli di tetraedri ottenuti dal concatenamento di 3 vertici; il vertice che in ogni tetraedro non è collegato ha una carica negativa, che serve per il collegamento con i cationi dell'altro ossido (ad es. Al^{3+});
- *metasilicati* a catena: i tetraedri impiegano 2 dei loro vertici per concatenarsi; i due vertici collegati sono allineati lungo una determinata direzione;
- *metasilicati* ad anello: i tetraedri impiegano 2 dei loro vertici per concatenarsi; i due vertici collegati contribuiscono a creare una struttura chiusa;
- *orto-* e *pirosilicati*: i tetraedri sono isolati (*orto-*), ovvero non c'è alcun ossigeno pontante, oppure sono collegati a due a due (*piro-*), attraverso 1 dei 4 vertici.

Le argille che si trovano in natura non sono altro che silicati a strati. Le argille sono rocce secondarie, che derivano da un'altra tipologia di rocce dette primarie (ad esempio il granito) in seguito alla degradazione per azione idrotermale dei feldspati in esse contenuti. Molti minerali che appartengono alla famiglia delle argille vengono utilizzati per realizzare impasti ceramici, tra cui la caolinite, l'illite, la montmorillonite, la clorite. I vari minerali si differenziano per le diverse modalità di impilaggio degli strati. Ad esempio la caolinite è identificata dalla sovrapposizione di diversi pacchetti costituiti da uno strato di silice (struttura planare a maglie esagonali, unità tetraedriche) e uno di allumina (maglie esagonali, unità ottaedriche), accoppiati quasi perfettamente compartecipando degli ossigeni; la sua formula generale è $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. Le molecole d'acqua sono presenti sottoforma di ossidrili OH^- collocati in alcuni vertici degli ottaedri, e costituiscono parte integrante del minerale prendendo il nome di acqua di costituzione[2]. La montmorillonite prevede invece una diversa modalità di impilaggio degli strati: due strati tetraedrici racchiudono uno strato ottaedrico, e tra i vari pacchetti si possono inserire un numero variabile di molecole d'acqua. In questo caso si parla di acqua di cristallizzazione, legata al

reticolo tramite legami a idrogeno, meno intensi delle forze che vincolano gli ossidrilici. Di conseguenza, quando il materiale viene riscaldato, già tra i 100°C e i 200°C fuoriesce l'acqua di cristallizzazione, mentre per eliminare l'acqua di costituzione bisogna arrivare a $600\div 700^{\circ}\text{C}$.

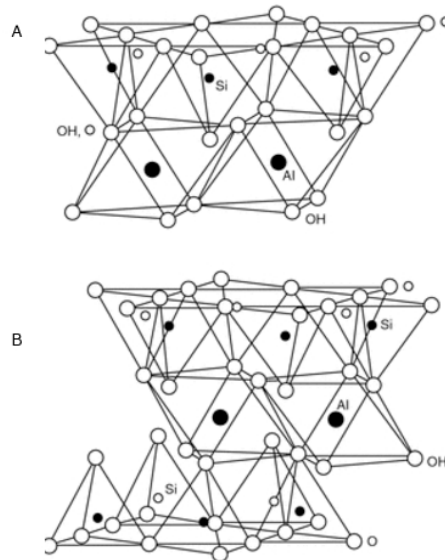


Figura 1.1: Rappresentazione schematica della struttura della caolinite (A) e della montmorillonite (B).

Degli alluminio-silicati molto importanti sono i feldspati, utilizzati come materie prime per materiali ceramici tradizionali. Si tratta di silicati a sviluppo tridimensionale, e la loro struttura è semplice, corrisponde a quella della silice cristallina, ma con alcuni ioni Al^{3+} al posto degli Si^{4+} in talune posizioni; la neutralità elettrica viene mantenuta in quanto altri ioni alcalini (Na^+ , K^+) o alcalino-terrosi (Ca^{2+} , Ba^{2+}) si vanno a sistemare in posizioni interstiziali.

1.2.3 Caratteristiche delle miscele argillose per laterizi

Le argille sono caratterizzate da due proprietà in particolare:

- la plasticità, vale a dire la capacità di assorbire acqua conferendo una buona modellabilità all'impasto, e di mantenere la forma dopo l'eliminazione dell'acqua;
- la possibilità di conferire una certa resistenza meccanica con il processo di cottura (associata alla perdita di plasticità).

Tra la formatura del manufatto e la sua cottura bisogna prevedere un certo tempo per l'essiccazione, una fase importante durante la quale viene eliminata l'umidità d'impasto e contemporaneamente il pezzo subisce un ritiro, che può essere anche di notevole entità. Tuttavia, se al pezzo essiccato si aggiunge nuovamente acqua, l'argilla torna ad acquisire plasticità (mentre in seguito alla cottura la plasticità viene persa definitivamente). Quel che succede è che le molecole d'acqua, quando giungono a contatto con l'argilla, vengono assorbite dalla superficie formando legami a idrogeno con gli ossigeni. Ciò determina una distribuzione ordinata del primo strato di molecole, che tende a seguire la geometria delle maglie del reticolo e può riproporsi nei successivi strati legati al primo, finché a una certa distanza dalla superficie del reticolo cesserà di esservi ordine nella distribuzione di molecole d'acqua[2]. Aggiungendo all'impasto la giusta quantità d'acqua, le molecole d'acqua si disporranno ordinatamente tra i vari "granelli" di argilla: è in questa situazione che l'argilla risulta essere plastica, e quindi lavorabile. Viceversa, con una maggior abbondanza d'acqua, solo i primi strati di molecole d'acqua saranno ordinati, mentre l'acqua in eccesso rimarrà in forma liquida, consentendo lo scorrimento delle particelle (e quindi l'incapacità a mantenere la forma da parte dell'argilla).

Le materie prime utilizzate per la realizzazione degli impasti devono assolvere a tre funzioni principali, la funzione di legante, di smagrante e di fondente. Il ruolo di legante consiste nella necessità di mantenere la forma assegnata al prodotto nelle fasi che precedono la cottura, ed è svolto dall'argilla, grazie alla sua caratteristica di plasticità. Il ruolo di smagrante mira a ridurre il ritiro in fase di essiccazione e diminuire la ritenzione idrica dell'impasto, ed è attribuito a tutti i minerali che non interagiscono con l'acqua; in particolare nei laterizi la funzione di smagrante è ottenuta introducendo una certa quantità di sabbia (quarzo) nell'impasto. Il ruolo di fondente è associato a materiali che creino una fase liquida nel processo di cottura, perciò presenti in quantità significative perlopiù nei prodotti a struttura compatta (non porosa come nei laterizi), tuttavia la presenza di una fase viscosa è utile per ogni classe di prodotto, dato che favorisce il processo di sinterizzazione.

Le miscele argillose utilizzate per realizzare i laterizi possono essere molto variabili nella loro composizione, a seconda della regione geografica di provenienza. In esse, la parte fondente è rappresentata dai carbonati e dagli ossidi di ferro. I carbonati presenti, tipicamente il calcare ($CaCO_3$) e la dolomite ($CaCO_3MgCO_3$), in fase di cottura liberano anidride carbonica, trasformandosi in ossidi (di calcio e magnesio) e inducendo così una certa porosità nel laterizio. Gli ossidi di ferro incidono invece maggiormente nella colorazione del prodotto, solitamente tendente al rosso-bruno in presenza di atmosfera ossidante; il colore ottenuto dipende comunque da vari pa-

rametri, tra cui la concentrazione di ossidi di ferro e di calce, e la temperatura che viene raggiunta in cottura. La parte inerte nelle miscele argillose è costituita dalla sabbia di quarzo assieme a feldspati e feldspatoidi (che invece risultano essere fondenti in prodotti ceramici cotti a temperature maggiori); gli inerti possono fungere da smagrante e influire sulle proprietà meccaniche del materiale.

1.2.4 Il processo di fabbricazione dei laterizi

Il processo di fabbricazione dei mattoni prevede una prima fase di prelaborazione, nella quale si perseguono alcuni obiettivi basilari: l'ottenimento di una certa uniformità di composizione della miscela argillosa, la sua suddivisione in parti minute e un'umidificazione uniforme e adeguata. In questa prima fase il numero, la tipologia e la sequenza dei trattamenti eseguiti variano a seconda delle caratteristiche della materia prima e dello stato in cui essa si trova dopo la sua estrazione. Nello stabilimento di Noale l'argilla attraversa prima un rotofiltro, che scarta le parti più grossolane ed eventuali corpi estranei, e poi in sequenza un laminatoio sgrossatore ed uno finitore che provvedono alla sua laminazione e all'eliminazione di eventuali impurità. L'argilla passa poi attraverso un setaccio, e il trattamento si conclude con l'umidificazione dell'impasto.

La fase che segue è quella della formatura a macchina in pasta molle, nella quale gli stampi, dopo essere stati lavati e cosparsi di materiale distaccante (solitamente è sabbia, serve per favorire il distaccamento del mattone dallo stampo) vengono riempiti di argilla con un meccanismo di pressaggio, e infine ribaltati per consentire l'estrazione dei mattoni.

Segue l'essiccazione, la fase più critica del processo di fabbricazione, che ha lo specifico obiettivo di eliminare l'acqua. Man mano che questa evapora, il pezzo manifesta un certo ritiro; i rischi che si corrono in questa fase sono che si generino contrazioni differenziali nel pezzo, perciò è importante che il processo avvenga omogeneamente in tutta la massa, in modo da equilibrare la velocità di apporto d'acqua dal cuore alla superficie con la velocità di evaporazione superficiale. In base a queste premesse, si effettua un accurato controllo dell'umidità e della temperatura per tutta la durata del processo, che in linea di massima inizia in atmosfera satura di umidità e vede un progressivo e graduale aumento della temperatura accompagnato da una diminuzione dell'umidità. La durata del trattamento può essere variabile, all'incirca dalle 20 alle 60 ore.

Quando è stata eliminata tutta l'acqua e il pezzo è essiccato (è ritenuto tale anche se in realtà può contenere ancora una piccola percentuale residua d'acqua), esso è pron-

to per la cottura, la fase finale. La cottura trasforma il materiale in un prodotto con caratteristiche fisiche e meccaniche che lo rendono adatto all'utilizzo come materiale da costruzione. In cottura avvengono diversi fenomeni che intervengono a definire le caratteristiche finali del prodotto: il processo principale è la sinterizzazione, che trasforma un aggregato di particelle in un solido denso e resistente. A temperature inferiori ai 100°C avviene l'eliminazione della rimanente umidità residua e, intorno ai 600÷700°C viene espulsa anche l'acqua di costituzione. Si verifica poi la dissociazione dei carbonati di calcio e di magnesio presenti: essi si scindono nei rispettivi ossidi di calcio e di magnesio che rimangono nel prodotto, e in anidride carbonica che fuoriesce dalla massa, con la conseguente creazione di porosità. Non si individua una temperatura definita di dissociazione dei carbonati, ma il fenomeno avviene in un intervallo dell'ordine di 100÷150 gradi: la maggior velocità di dissociazione del carbonato di calcio si manifesta intorno alla temperatura di 850°C, mentre quella relativa al carbonato di magnesio già a 550°C. La cottura avviene in un forno a tunnel, in cui il materiale è caricato su appositi carri che si spostano progressivamente attraversandolo in tutta la sua lunghezza (120 metri). Nel forno si distinguono tre zone principali: una di preriscaldamento, una di cottura e una di raffreddamento. Le temperature di cottura variano in relazione all'impasto; per i mattoni si cuoce tra 950°C e 1050°C (temperature minime per assicurare la decomposizione dei carbonati e la formazione di silicati stabili che determinano la solidità del prodotto).

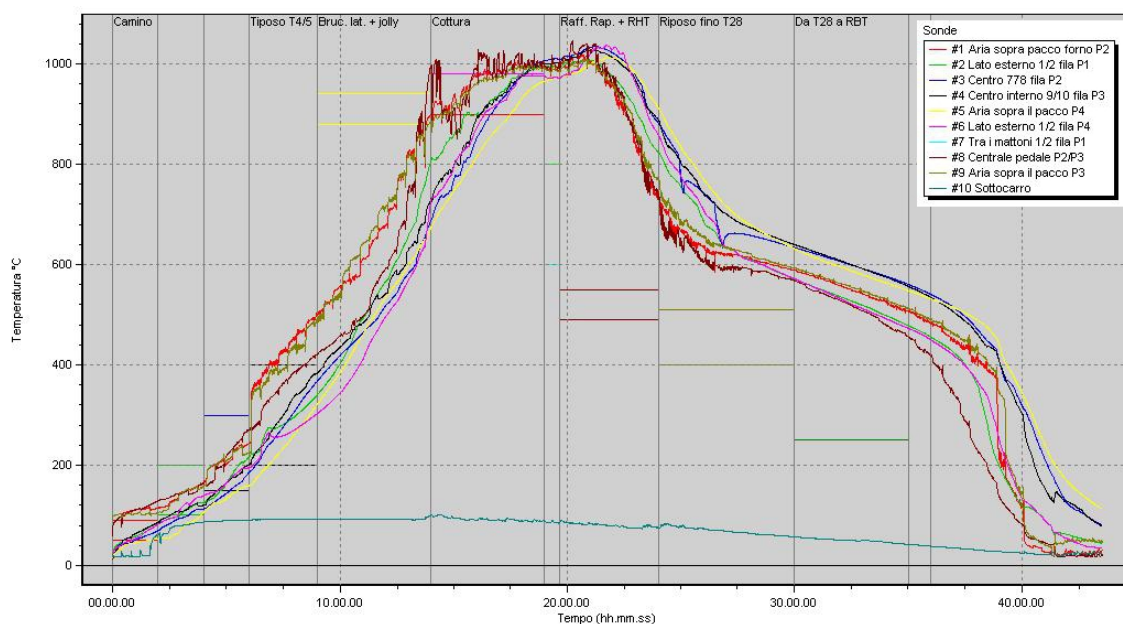


Figura 1.2: Esempio di curva di cottura caratteristica per i laterizi.

Nella fase di raffreddamento, a 573°C la silice subisce la trasformazione da quarzo β a quarzo α , a cui si accompagna una contrazione volumetrica; si pone perciò particolare attenzione all'intervallo 650-500°C, in cui la velocità di raffreddamento viene opportunamente ridotta: è importante impostare un raffreddamento lento per limitare l'instaurarsi di tensioni e la formazione di fessurazioni nel materiale, che possono pregiudicare la resistenza del prodotto finito.

1.3 Additivi per le miscele argillose

Con questo studio si vuole verificare se gli impasti con i quali si realizzano i laterizi, di solito particolarmente disomogenei dal punto di vista chimico, possono consentire l'aggiunta di materiali di recupero di diversa entità al loro interno. Si può ipotizzare che il reimpiego di rifiuti urbani ed industriali all'interno del ciclo di produzione dei laterizi possa comportare alcuni vantaggi dal punto di vista ambientale e tecnologico. Ricerche nel settore svolte per confermare questa possibilità sono già state effettuate, consentendo di dire che tra i possibili rifiuti riutilizzabili nell'industria dei laterizi rientrano ad esempio materiali combustibili (residui degli impianti di trattamento dei rifiuti urbani, reflui derivanti dalla raffinazione del petrolio, dall'industria cartaria e dall'industria del legno, scarti dell'industria tessile e conciaria, scarti della lavorazione del carbone), ceneri, fanghi, vetro, materiali di scarto dell'industria mineraria e metallurgica[3]. A seconda del tipo di materiale introdotto, i risvolti sulla lavorazione e sulle caratteristiche del prodotto possono essere molteplici, influenzando ad esempio nei consumi energetici, o comportando variazioni di porosità, plasticità, resistenza meccanica o ritiro del materiale, da valutare volta per volta. In questo studio sono stati testati come possibili additivi per miscele argillose il vetro di tubi catodici dismessi, sfridi di lana di vetro, e fanghi ceramici. Sono stati approfonditi solamente gli aspetti tecnico-produttivi riguardanti la loro introduzione, tralasciando le questioni amministrative e ambientali, sebbene quest'ultime non siano secondarie ma essenziali nell'ambito di un'eventuale applicazione industriale. Le caratteristiche degli additivi utilizzati vengono di seguito illustrate.

1.3.1 Il vetro CRT

Un tubo catodico (*Cathode Ray Tube*, abbreviato in CRT), rappresenta approssimativamente il 65% del peso di un apparecchio televisivo o di un monitor pc[4], ed è tipicamente costituito da tre parti distinte: la parte frontale, denominata “*panel*”,

che corrisponde allo schermo; la superficie conica posteriore, nascosta all'interno del monitor, che costituisce il “*funnel*”, o cono del tubo catodico; il “*neck*”, o tubo, la struttura cilindrica cava contenente il cannone elettronico. Per l'85% il tubo catodico è realizzato in vetro. L'elevato spessore dello schermo si riflette sul suo peso, che rappresenta circa due terzi del peso totale delle componenti vetrose nel monitor; il peso del funnel corrisponde al 30% del totale e il neck al rimanente 5%.

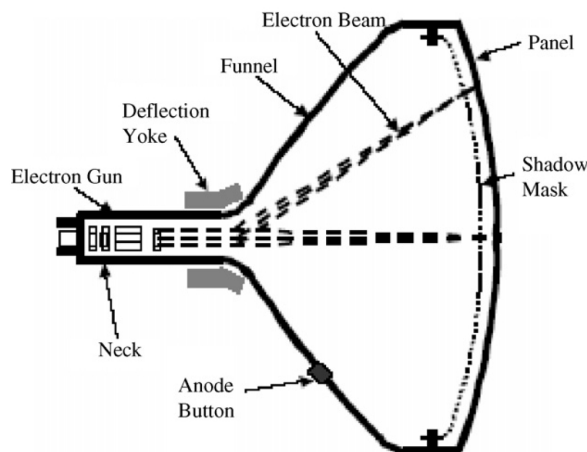


Figura 1.3: *Struttura di un tubo catodico.*

In un televisore a colori lo schermo è rivestito internamente da un coating di fosfori. I fosfori sono costituiti da miscele di materiali che emettono luce quando eccitati da un fascio di elettroni: fosfori diversi emettono luce di diverso colore. L'immagine televisiva è infatti formata dall'emissione di fosforescenza (emissione non istantanea, ma di durata sensibile) di radiazioni visibili di colore rosso, blu e verde, corrispondenti alla sensibilizzazione di specifici sali, principalmente di solfuri contenenti varie impurezze. Per il blu si riporta il solfuro di zinco ZnS con sostituzioni di Ag e Cl o Ag e Al ; per il verde si riporta lo stesso ZnS con sostituzioni di Cu/Al o di $Cu/Au/Al$; per il rosso si riporta l'uso di un ossisolfuro di ittrio, Y_2O_2S , con sostituzioni di Eu [5]. Ogni pixel è costituito da un gruppo di tre punti di fosfori colorati, uno rosso, uno verde, uno blu. All'interno del collo vi sono tre electron gun, e i tre fasci elettronici da esse prodotti attraversano un foro di una shadow mask (un pannello d'acciaio dotato di una maschera che forma un pattern sullo schermo) e vanno a eccitare il coating di fosfori per formare l'immagine televisiva.

I requisiti principali del vetro per tubi catodici sono l'assorbimento di radiazioni elettromagnetiche, soprattutto ad alta frequenza (raggi X), prodotte dal cannone

elettronico, la resistività elettrica e un'espansione termica compatibile con le altre parti in vetro. È poi richiesta una elevata trasmittanza luminosa per il *panel*, al fine di ottenere immagini nitide, e la trasmittanza non deve venir influenzata dall'irraggiamento di elettroni o raggi X. Per poter soddisfare le specifiche richieste, e in particolar modo per assorbire le radiazioni X prodotte dall'*electron gun*, il tubo catodico è realizzato con vetro contenente elementi pesanti; tuttavia, poiché il funzionamento delle varie parti e l'ammontare di radiazioni che le attraversano sono diverse, per ognuna di esse viene usato vetro con differente composizione chimica. Il *neck* è realizzato in vetro silicatico con un elevato contenuto di piombo, sotto forma di ossido. Poiché il processo di eccitazione dei fosfori può causare la produzione di raggi X, la presenza di ossido di piombo è necessaria proprio per assicurare un'adeguata schermatura dai raggi X e prevenirne quindi la dispersione. Le caratteristiche di assorbimento delle radiazioni elettromagnetiche ad alta frequenza da parte del vetro sono espresse dal coefficiente di attenuazione lineare μ , e il massimo coefficiente di attenuazione tra gli ossidi presenti nel vetro spetta all'ossido di piombo. L'ossido di piombo, pur avendo il vantaggio di conferire un notevole assorbimento delle radiazioni elettromagnetiche ad alta frequenza, è un ossido facilmente riducibile. Gli elettroni ad alta energia possono interagire con gli ossidi disciolti nel vetro, compreso l'ossido di piombo, determinando una precipitazione di colloidali metallici, che a loro volta provocano un indesiderato effetto di imbrunimento del vetro, definito tecnicamente "solarizzazione". Il vetro dello schermo dovendo essere incolore non può presentare piombo, perciò viene realizzato con un vetro al bario-stronzio molto omogeneo e molto spesso. La presenza dei due elementi garantisce un parziale assorbimento dei raggi X, ma globalmente l'attenuazione nello schermo è un effetto dato prevalentemente dallo spessore. Per quanto riguarda il *funnel*, nei monitor a colori vi sono importanti differenze tra la sua composizione e quella dello schermo. Mentre lo schermo ha elevati contenuti di BaO (di solito 9-11%) e SrO (8-10%), il *funnel* presenta invece una notevole quantità di PbO (18-20%), pressoché assente nello schermo.

Tenendo conto che le composizioni tipiche possono comunque variare a seconda della nazione e del periodo in cui il prodotto è stato realizzato, il vetro CRT può essere grossomodo caratterizzato dai range di composizione di seguito riportati.

Per un monitor in bianco e nero:

- 66% SiO_2 – 11% BaO – 1% SrO – 22% altri ossidi, per schermo e funnel;
- 56% SiO_2 – 29% PbO – 15% altri ossidi, per il neck[4].

Per un monitor a colori:

- 61% SiO_2 – 9-11% BaO – 8-10% SrO – 18-22% altri ossidi, per lo schermo;
- 57% SiO_2 – 18-20% PbO – 23-25% altri ossidi, per il funnel;
- 50% SiO_2 – 34% PbO – 16% altri ossidi, per il neck[4].

Le tre strutture del pannello, del cono e del tubo sono congiunte attraverso cordoni di saldatura vetro-vetro, realizzati utilizzando un quarto tipo di vetro, la fritta, assai ricco in ossido di piombo (70% in peso) e perciò particolarmente bassofondente.

1.3.1.1 Il riciclo del vetro

Lo smaltimento di rifiuti elettronici, e in particolar modo dei tubi catodici, è ormai un problema attuale e globalmente diffuso. I vecchi televisori e monitor per pc contengono in gran quantità materiali potenzialmente pericolosi per l'ambiente e la salute umana, se trattati in modo inadeguato; da qui deriva la necessità di individuare metodi di smaltimento ecologici e appropriati. Molti sono gli aspetti che dovrebbero contribuire ad accrescere l'interesse a riguardo della gestione dei rifiuti CRT:

- i volumi di materiale coinvolto: vi è una sempre maggior quantità di tubi catodici da smaltire vista la diffusione della tecnologia dei televisori ad alta definizione che ha provveduto a rimpiazzare i vecchi apparecchi; per alcuni dati si faccia riferimento alla Tabella 1.1;
- la tossicità: a causa della presenza di materiali pericolosi, in particolare piombo, i monitor CRT sono classificati come rifiuti tossici;
- le grandi quantità di CRT che vengono trasportate nei paesi in via di sviluppo: in questi paesi i tubi catodici, assieme ai rottami di vecchi computer, vengono destinati in maniera inappropriata in discariche a cielo aperto, a differenza di molti paesi sviluppati che hanno adottato politiche specifiche per lo smaltimento dei CRT e dei rifiuti elettronici in generale;
- l'avanzamento della tecnologia, e la riduzione della produzione di monitor CRT, che riduce a sua volta la possibilità del riciclo *closed-loop*, vale a dire il reinserimento del vetro nel ciclo di produzione dei monitor CRT stessi (a differenza della modalità *open-loop* in cui lo si ricicla mediante il suo inserimento in altri cicli produttivi).

Le vendite mondiali di dispositivi con tubo catodico sono state pari a 80,7 milioni nel 1998 e a 83,3 milioni nel 2002[6]. Ogni anno negli Stati Uniti circa 20 milioni di televisioni diventano obsolete[6]. Per dare un'idea della mancanza di adeguate strategie per lo smaltimento dei rifiuti CRT, e dell'importanza di accrescere l'interesse nei loro confronti, uno studio del 1999 riporta che approssimativamente il 78% di computer e televisori dimessi negli Stati Uniti finisce in discarica, il 21% in impianti *waste-to-energy* (WTE, ne sono un esempio gli inceneritori) e solo l'1% viene riciclato[6]. Negli ultimi anni è stata evidente la tendenza generalizzata alla sostituzione dei tradizionali monitor CRT con nuovi modelli a schermo piatto, seguita all'introduzione di moderne tecnologie quali i televisori ad alta definizione, gli schermi al plasma, LCD e i più recenti *thin-film transistor liquid crystal display* (TFT-LCD). L'avanzamento nella tecnologia dei display comporta come conseguenze una riduzione nella produzione dei televisori CRT accompagnata da una diminuzione della possibilità del riciclaggio *closed-loop*. Uno dei principali fattori che spingono l'aumento del-

Tabella 1.1: *Quantità di rifiuti CRT prodotti in alcuni paesi[6].*

Paese/Regione	Quantità	Anno	Stato
Europa Occidentale	300.000 t/anno	Annualmente	Generati
California, USA	2,9 milioni TV (74.000 t)	2005	Scorte
California, USA	3,2 milioni PC (48.000 t)	2005	Scorte
Giappone	3,08 milioni TV	2001	Riciclati
Giappone	8,896 milioni TV	2001	Generati
Giappone	4,27 milioni TV	2001	Esportati
Taiwan	1.030.000 TV	2002	Generati
Taiwan	300.000 PC (prima del 1998)	Annualmente	Generati
Cina	33,5 milioni TV	2003	Obsoleti
Cina	5 milioni TV	Annualmente	Scartati
Nord America	163.420 PC e TV	2006	Obsoleti

la produzione di rifiuti CRT risiede nella crescente preferenza dei consumatori per schermi di dimensioni maggiori, ma anche l'aspetto del risparmio energetico gioca un ruolo a favore, visto che i display LCD consumano approssimativamente il 50% dell'energia dei display CRT[6]. La conseguenza è che i monitor CRT sono stati progressivamente rimpiazzati perché non più desiderati né come oggetto di consumo né come rifiuto.

Nell'Unione Europea esistono due direttive che regolamentano la gestione dei rifiuti elettronici. La direttiva WEEE (*Waste Electrical and Electronic Equipment*) mira ad aumentare il recupero e il riciclo dei rifiuti elettronici riducendone le quantità

destinate a discariche e inceneritori. Una seconda direttiva, la RoHS (*Restriction on the use of certain Hazardous Substances*), limita l'impiego di sei sostanze tossiche nel settore elettrico ed elettronico (Pb , Hg , Cd , $Cr^{(VI)}$, bifenili polibromurati o PBB , etere di difenile polibromurato o $PBDE$). Queste direttive raggruppano i rifiuti elettronici in dieci categorie e stabiliscono gli obiettivi da raggiungere per ogni categoria. In particolare, per i tubi catodici la WEEE pone come target un tasso di riciclo pari al 70%[6]. L'Unione Europea ha poi adottato la politica EPR (*Extended Producer Responsibility*), per la quale la responsabilità dei produttori si estende a tutto il ciclo vitale dei prodotti, compreso il loro smaltimento, e incentiva gli stessi a tener conto di considerazioni ambientali nel progettare i prodotti. Gli Stati Uniti adottano una diversa politica denominata *product stewardship*, una strategia di gestione ambientale per la quale chiunque progetta, produce, vende o utilizza un prodotto ha la responsabilità di minimizzare l'impatto ambientale in tutte le fasi del suo ciclo di vita. Da studi effettuati la politica EPR risulta avere una maggior efficacia, mentre nei paesi che hanno adottato la *product stewardship* vi sono maggiori rischi di tossicità dei prodotti oltre a una maggiore tendenza all'esportazione dei rifiuti[6]. Ciò è confermato da quanto avviene negli Stati Uniti, dove vi sono indicazioni che oltre l'80% dei rifiuti raccolti vengono poi esportati. D'altro canto alcuni stati, tra cui Massachusetts, California, Maine, Florida e Minnesota hanno vietato di destinare i tubi catodici in discariche e inceneritori a partire dall'anno 2000. Il problema è che la gestione dei rifiuti nei paesi avanzati sembra dover includere, ironicamente, l'esportazione nei paesi in via di sviluppo. Il vetro al piombo rientra tra i rifiuti regolamentati dalla *Basel Convention*, un accordo tra stati risalente al 1992[7]. Sebbene questa non permetta ai paesi aderenti di commerciare i rifiuti pericolosi con i paesi che non vi aderiscono, questo continua ad avvenire in violazione delle leggi internazionali, favorito dai costi molto inferiori che si hanno vendendo il materiale rispetto a quelli necessari al suo corretto smaltimento.

Tra i modi possibili di gestire i tubi catodici dismessi vi è la possibilità del loro reimpiego, ad esempio rimpiazzando l'*electron gun* e riutilizzandoli all'interno di nuovi televisori. In alternativa, tutti i materiali costituenti i tubi catodici sono potenzialmente recuperabili. Nel caso specifico del vetro, esso può essere riciclato in modalità *closed-loop*, cioè per ottenere nuovi tubi catodici, o in modalità *open-loop*, cioè destinato ad altri cicli produttivi. Due esempi di tecnologie di riciclo disponibili per il vetro sono il riciclaggio *glass-to-glass* e il riciclaggio *glass-to-lead*. Nel riciclaggio *glass-to-glass* (un processo *closed-loop*) il vetro recuperato viene usato come materia prima per nuovi tubi catodici. Il processo prevede, nei suoi vari step, di estrarre dal televisore il tubo catodico, rimuovere da quest'ultimo tutti i materiali

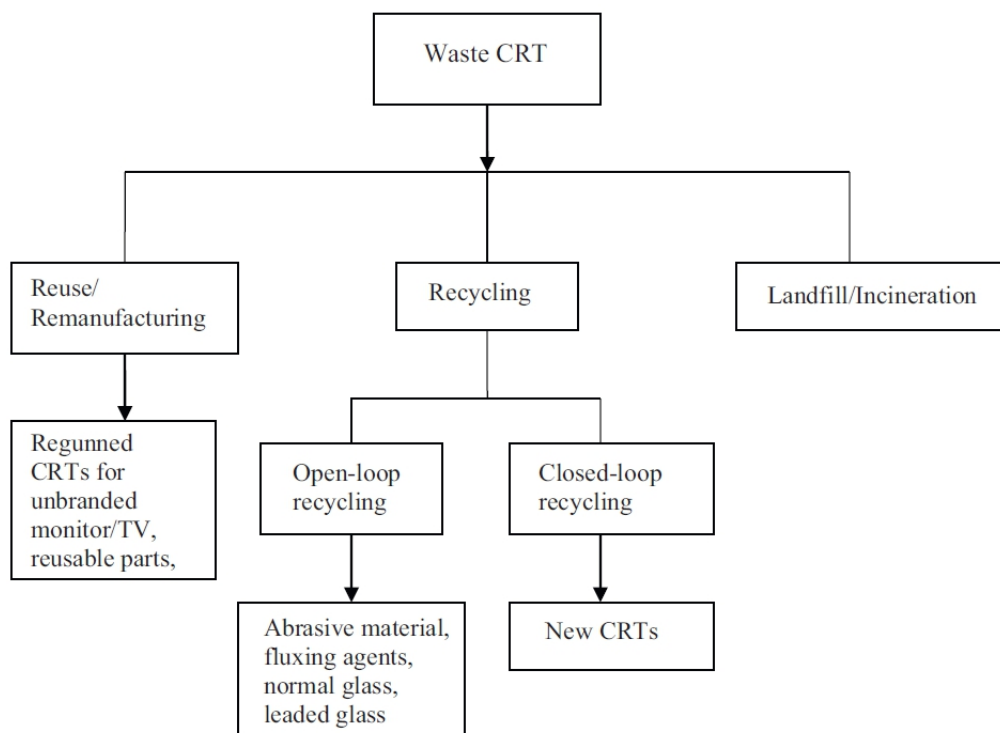


Figura 1.4: Possibili strategie di gestione dei rifiuti CRT.

non vetrosi, frantumare il vetro, rimuovervi i coating superficiali e infine separare il vetro al piombo da quello non al piombo. In alternativa alcuni impianti separano il vetro *funnel* dal vetro *panel* tramite taglio, riscaldamento o laser prima della frantumazione, producendo così rottame di vetro di più alta qualità. Il riciclaggio *glass-to-glass* è un approccio ecocompatibile, che offre la possibilità di ridurre il piombo nelle discariche e negli inceneritori, e di conseguenza anche il rischio di rilascio di piombo nell'ambiente. Nel processo *glass-to-lead* (*open-loop*), il vetro *funnel* viene introdotto in impianti di fusione del piombo come sostituto di materie prime o agenti flussanti, e subisce un processo in cui l'ossido di piombo viene ridotto a piombo metallico, che viene poi separato e recuperato. Il rinnovamento della tecnologia riguardante schermi televisivi e monitor implica ovviamente una riduzione del riciclaggio *closed-loop*, da cui la necessità di individuare metodi di riciclaggio alternativi. La modalità *open-loop* diventa quindi il principale modo per riutilizzare il materiale in questione, ma non è comunque facile reintrodurre tale vetro in altri cicli produttivi, in quanto non è consentito introdurre elementi pericolosi, come il piombo, in contenitori di vetro, vasellame o fibre di vetro: questi prodotti possono prevedere l'utilizzo, al più, del vetro *panel*. Nell'industria ceramica la situazione non

è così restrittiva e tutti i tipi di vetro CRT sono potenzialmente accettabili come materia prima secondaria, sebbene debbano essere forniti con determinate caratteristiche di pulizia, omogeneità, etc. Molti studi hanno quindi indagato la fattibilità di riciclare il vetro CRT nel settore ceramico, per realizzare smalti ceramici, schiume di vetro, o utilizzandolo come *fluxing agent* nelle industrie ceramiche produttrici di piastrelle in gres porcellanato o laterizi.

1.3.2 Lana di vetro

La lana di vetro è un materiale costituito da fibre inorganiche che possiede caratteristiche di isolamento termico e acustico. La composizione delle fibre di vetro vede come componente principale la sabbia di quarzo, ma può comprendere anche quantità variabili di altri materiali, tra cui feldspati, solfato di sodio, borace anidro, acido bórico[8]. Per ottenere le fibre di vetro i materiali grezzi vengono innanzitutto riscaldati all'interno di un forno in un range di temperature compreso tra 1500°C e 1700°C e trasformati in vetro fuso. Per la formazione delle fibre solitamente si utilizza un cilindro rotante, sfruttando la forza centrifuga per far fluire il vetro fuso attraverso piccoli fori sulle pareti del cilindro, creando così delle fibre che vengono poi spezzate da un getto d'aria. La formatura delle fibre a partire dal fuso prevede anche la simultanea applicazione di un legante chimico mediante spruzzatura sulle fibre stesse. Come legante, la cui applicazione serve per tenere assieme le fibre, può essere utilizzata una resina termoindurente, tipicamente a base di formaldeide, o un legante a base inorganica. Le fibre corte così ottenute, una volta ricoperte col legante, cadono per gravità su di un nastro trasportatore a formare un "mat" ("materassino") che deve poi attraversare un forno (per consentire il trattamento termico del legante termoindurente) e dopo essere stato raffreddato, viene tagliato nella forma desiderata.

Gli scarti derivanti dal processo di produzione della lana di vetro sono stati presi in considerazione in questa sede come un eventuale additivo per gli impasti argillosi utilizzati per realizzare i laterizi.

1.3.3 Fanghi ceramici

Sono stati utilizzati come possibili additivi anche dei fanghi prodotti dall'industria ceramica: fanghi di levigatura, prodotti dal trattamento in loco degli effluenti, e fanghi filtropressati. La filtropressatura è un procedimento di riduzione volumetrica di sostanze liquide che presentano all'interno solidi sospesi. Nell'industria ceramica

la filtropressa è quindi utilizzata per disidratare i fanghi mediante processi di separazione solido - liquido. La filtropressa è costituita da una serie di piastre alternate a telai dotati di apposite tele filtranti; le piastre e i telai, disposti paralleli tra loro, formano delle camere nelle quali viene accolto il materiale da filtrare. Il fango è pompato dentro il filtro ad elevate pressioni, la fase solida viene trattenuta nelle intercapedini tra piastre e tele, e dalla filtropressa fuoriesce la fase liquida a basso contenuto di solidi sospesi. La fase solida viene poi recuperata con l'apertura della filtropressa, quando lo spessore del materiale depositato sulle tele filtranti è tale da rendere difficoltosa la filtrazione.

1.4 La ricerca scientifica: studi riportati in letteratura

Data l'importanza di individuare corrette forme di smaltimento per il riciclo del vetro di tubi catodici, negli ultimi anni sono state effettuate diverse ricerche sull'argomento, reperibili in letteratura. Viene qui fatta una panoramica su alcune delle possibili strategie di riciclo, nel settore dei laterizi in particolare e più in generale nell'industria ceramica.

1.4.1 Vetro CRT come additivo nei laterizi

Uno studio di Dondi *et al.* (2009)[9] ha già indagato la fattibilità di riciclare il vetro di tubi catodici nel ciclo di produzione di mattoni e tegole per estrusione. Sono state utilizzate 5 diverse miscele argilla/vetro per entrambi i tipi di prodotto: argilla senza additivo, e con aggiunta di 2% e 5% di vetro *funnel* o vetro *panel*. I prodotti secchi e cotti sono stati caratterizzati determinandone umidità d'impasto, plasticità, ritiro in essiccazione e in cottura, comportamento in essiccazione, igroscopicità, caratteristiche meccaniche, assorbimento d'acqua, porosità aperta e densità. È stato effettuato un test di cessione per verificare il grado di inertizzazione di piombo, bario e stronzio. È infine stata valutata la possibile volatilizzazione degli stessi elementi durante la cottura, determinando la composizione chimica dei campioni prima e dopo cottura mediante XRF-EDS. Nei mattoni l'introduzione di entrambi i tipi di vetro comporta una riduzione della plasticità, andando a interessare il ritiro in essiccazione, la perdita di peso e la resistenza a flessione del materiale secco; viene influenzato solo leggermente il comportamento in essiccazione dei mattoni. Nelle tegole invece il vetro funnel aumenta l'umidità d'impasto e il ritiro in essiccazione, mentre il vetro panel diminuisce il ritiro. In entrambi i prodotti la resistenza mec-

canica del secco subisce un abbassamento. Nei campioni cotti, in linea generale il vetro tende ad incrementare il ritiro in essiccazione e la resistenza a flessione, oltre ad abbassare l'assorbimento d'acqua e ad aumentare il valore della densità bulk. Tali modifiche corrispondono a quelle che vengono indotte introducendo vetri bassofondenti, che in sostanza si comportano come promotori della sinterizzazione attraverso la formazione di una fase viscosa ad alta temperatura. Sono emerse comunque delle differenze tra mattoni e tegole, e tra l'uso dei due tipi di vetro. Nelle tegole, con una cottura a 900°C, il vetro non induce cambiamenti significativi delle proprietà fisiche. Portando però la temperatura a 1000°C migliora il grado di sinterizzazione, che implica a sua volta un minor assorbimento d'acqua, un ritiro maggiore in cottura, una più alta densità e migliori proprietà meccaniche. Nei mattoni, anche con un aggiunta del 5% di vetro, i valori delle proprietà tecnologiche sono prossimi a quelli dei campioni di riferimento a 950°C e 1000°C. La stabilità di Pb, Ba e Sr in cottura è stata valutata confrontando la concentrazione di tali elementi nel prodotto secco e poi cotto. È stato rilevato un certo grado di volatilizzazione del piombo nei mattoni; nessuna evidenza di volatilizzazione dei tre elementi è stata individuata per le tegole. Il grado di inertizzazione è stato verificato tramite un test di cessione. La concentrazione di Pb è risultata essere sotto il limite di rilevamento in tutti i casi, indice di una completa stabilizzazione. Piccole quantità di Ba e Sr sono state rilasciate, nell'ordine di un millesimo della loro concentrazione nel prodotto.

1.4.2 Il vetro come agente flussante nei mattoni

Questa ricerca di A.S. Smith (2004)[10] è stata condotta presso la CERAM Building Technology per sperimentare l'utilizzo di vetro riciclato come additivo per l'industria dei laterizi, valutandone i risparmi energetici derivanti e l'impatto ambientale. Per lo studio si è utilizzato rottame di contenitori di vetro colorato, di cui le analisi XRF hanno evidenziato la composizione a base sodico-calcico; tale vetro è stato macinato con dimensione delle particelle inferiore a 100 μm . La presenza di vetro di diverso colore può incidere sulla stessa composizione chimica, tuttavia ha una scarsa o nulla influenza sulla capacità flussante. Per misurare l'espansione e il ritiro del materiale durante la sinterizzazione sono state ricavate delle curve di cottura sotto carico, utilizzando 6 campioni di materiale essiccato di dimensioni 75 x 35 x 25 mm sotto un carico di 34 kN/m². Dalle curve emerge che mentre il materiale standard presenta un ritiro pari allo 0,7% a 1100°C, alla stessa temperatura i campioni contenenti 5% e 10% di vetro mostrano ritiri più elevati, rispettivamente pari a 1,9% e 2,2%. Assumendo come valore di riferimento lo 0,7% del materiale standard,

un ritiro di tale entità è ottenuto nei campioni additivati a temperature inferiori: 1040°C per il campione col 5% di vetro, 1020°C per il campione al 10%. Questo dà una prima indicazione sui possibili risparmi in termini di riduzione del tempo di cottura e minor temperatura di cottura che possono derivare dall'aggiunta del vetro. Nelle prove di laboratorio che sono seguite si è posta l'attenzione nel valutare principalmente alcuni parametri. Tra questi vi è la resistenza a compressione: la misura di questa proprietà consente di dare un'indicazione del livello di formazione di legami ceramici (vetrificazione) raggiunto in cottura; i materiali che sviluppano una maggior resistenza sono quelli che contengono una maggior quantità di matrice vetrosa. Vi è poi l'assorbimento d'acqua: l'aggiunta di un agente flussante come il vetro, durante la cottura può portare al riempimento dei capillari più piccoli (anche se non succede lo stesso per i pori più grandi) impedendo così all'acqua di entrare nei pori e comportando un minor valore dell'assorbimento d'acqua misurato. Infine, il ritiro lineare: è un indicatore del grado di densificazione raggiunto in cottura (maggiore è la densità e maggiore è il ritiro). Nei test di laboratorio sono state effettuate due diverse cotture, con temperatura massima pari a 1100°C e 1040°C (sulla base di quanto osservato dalle curve di cottura sotto carico). Il confronto tra mattoni privi di vetro e additivati al 5% e 10% ha permesso di evidenziare una resistenza a compressione crescente all'aumentare sia del contenuto di vetro che della temperatura, in accordo con una maggior azione flussante del vetro e una maggior quantità di legami ceramici formati. La presenza di vetro ha comportato anche una riduzione dell'assorbimento d'acqua, a indicare una riduzione della porosità, o piuttosto una riduzione nelle interconnessioni fra pori. Per il ritiro si è riscontrato un aumento sia in presenza di vetro che a temperatura più elevata (maggiore densificazione ottenuta in fase di sinterizzazione). Sulla base dei risultati ottenuti in laboratorio si è poi proceduto a test su larga scala, concentrandosi sui mattoni con il 5% di vetro. Si è provveduto a impostare una curva di cottura di durata inferiore di quella abitualmente usata, passando da una curva di 61 ore a una nuova curva di 56 ore, riducendo anche la temperatura massima da 1150°C a 1080°C. L'obiettivo dichiarato era quello di risparmiare in termini di energia, cercando di mantenere inalterate le proprietà del prodotto. Dalle proprietà fisiche misurate risulta però chiaro che il livello di vetrificazione raggiunto è inferiore a quello del materiale di controllo, visto che si è riscontrato un maggior assorbimento d'acqua: i mattoni al 5% di vetro hanno perciò una struttura più aperta rispetto ai mattoni standard. La resistenza a compressione si è attestata su un livello considerevole, ma inferiore al materiale di controllo. Nonostante le aspettative disattese nel test su larga scala, tali proprietà consentono comunque al materiale di rientrare negli standard di qualità

richiesti nel Regno Unito. Dal punto di vista energetico, si è invece evidenziato come delle modeste riduzioni del tempo di cottura e temperatura massima consentano un significativo risparmio energetico, stimato in una riduzione del consumo di gas intorno al 20%. Un ulteriore obiettivo della ricerca era quello di valutare una possibile riduzione delle emissioni di acido fluoridrico. La teoria da verificare sosteneva la possibilità che la presenza di vetro possa favorire l'intrappolamento del gas tramite la chiusura dei pori o tramite reazioni del vetro fuso con il gas. I risultati hanno mostrato, in presenza di vetro, un calo dell'emissione media massima, passata da 80 mg/m^3 del materiale standard, a 30 mg/m^3 . In conclusione, si possono così riassumere vantaggi e svantaggi derivanti dall'utilizzo di vetro riciclato come additivo: risparmio in termini di materie prime utilizzate (argilla), data la loro sostituzione con il vetro; possibilità di utilizzare argille povere, che normalmente senza l'aggiunta di materiale fluxante non sviluppano un buon legame ceramico; costi aggiuntivi dovuti all'installazione di impianti per lo stoccaggio e la movimentazione del vetro; risparmio energetico in termini di combustibile consumato; possibile aumento della produttività, con conseguente riduzione dei prezzi unitari e aumento del profitto; riduzione delle emissioni di acido fluoridrico.

1.4.3 Vetro CRT negli smalti ceramici

Uno studio condotto presso l'Università di Modena e Reggio Emilia da Andreola *et al.* (2006)[4] ha analizzato la possibilità di riciclare il vetro CRT usandolo in sostituzione di fritte ceramiche per la realizzazione di smalti. I materiali utilizzati per realizzare gli smalti possono essere divisi in tre gruppi: plastici, non plastici e additivi; il vetro CRT può essere considerato un sostituto per i materiali non plastici. Esso contiene bario, stronzio, zirconio e ossidi di piombo, componenti che vengono spesso aggiunti agli smalti per conferire diverse proprietà come brillantezza e resistenza chimica; perciò il vetro CRT può rappresentare un valido materiale che può aiutare a diminuire i consumi energetici e ridurre i tempi di produzione. La caratterizzazione dal punto di vista delle proprietà termiche ha evidenziato la natura basso fondente di tale vetro, una bassa temperatura di rammollimento, oltreché un elevato coefficiente di espansione termica. Dai test di laboratorio, tutte le composizioni preparate hanno evidenziato la formazione di cricche, a causa del coefficiente dilatometrico dello smalto più alto di quello del supporto. La realizzazione di una nuova composizione a base di feldspato di sodio, acido borico e vetro CRT (20% in peso) ha consentito di ottenere un più basso coefficiente di espansione termica. Nella successiva attività condotta su scala semi-industriale, particolare attenzione

è stata dedicata a studi sulla viscosità. È stata rilevata una buona stabilità della sospensione utilizzata per lo smalto, condizione importante per garantire una buona applicazione dello smalto sulla superficie della piastrella. I risultati di test di resistenza chimica non hanno mostrato differenze apprezzabili tra i campioni contenenti vetro CRT e gli smalti industriali. È stato riscontrato un aumento della resistenza ad abrasione in alcuni tipi di smalto e una conferma dei valori standard in altri tipi di smalto. Complessivamente le varie proprietà, simili per smalti standard e a base di vetro CRT, sono imputabili alla simile composizione chimica e struttura dei materiali: l'introduzione di vetro CRT non varia la viscosità e la capacità di formare una struttura vetrosa nello smalto.

1.4.4 Vetro CRT nel grès porcellanato

Raimondo *et al.* (2006)[11] hanno verificato come il vetro CRT proveniente da *panel* e *funnel*, aggiunto al grès porcellanato in sostituzione di feldspati, ricopra il ruolo di agente flussante, senza modificare significativamente il processo tecnologico ma influenzando sul comportamento in cottura. L'aggiunta di vetro garantisce di ottenere proprietà meccaniche simili a quelle dei materiali industriali standard. Per quanto riguarda l'inertizzazione degli elementi pericolosi, è stato rilevato il rilascio di PbO durante la cottura (0,2-0,3 % in peso). Il vetro funnel può abbassare la temperatura in corrispondenza della quale si osserva il ritiro massimo (1180°C), evidenziando una grande influenza come mostrato dall'ammontare di fase vetrosa dei campioni additivati. L'energia di attivazione del processo di sinterizzazione è abbassata dalla presenza di entrambi i vetri alla percentuale del 5% in peso. Aggiungere vetro CRT può quindi incidere sulle proprietà fisiche del grès porcellanato, conseguenza delle modifiche che avvengono nel comportamento in sinterizzazione. I risultati di un altro studio di Andreola *et al.* (2008)[12] hanno dimostrato che l'aggiunta di vetro CRT al 5% comporta una migliore cinetica di sinterizzazione con effetti positivi quali una più bassa porosità aperta e totale e una più alta densità apparente. Aggiunto in quantità elevata (35%) provoca invece effetti negativi poiché il vetro reagisce con le materie prime modificando la microstruttura del grès porcellanato (compare una nuova fase cristallina, barian orthoclase).

1.4.5 Vetro CRT nelle malte cementizie

Il vetro CRT è potenzialmente adatto come aggregato fine per la preparazione di malte cementizie per applicazioni che richiedono una schermatura da radiazioni X.

È stato studiato da Tung-Chai *et al.* (2011)[13] l'effetto sulle proprietà meccaniche e sulle proprietà di schermatura dalle radiazioni derivante dalla sostituzione della sabbia con vetro *funnel* in diverse quantità (0%, 25%, 50%, 75% e 100% del volume). Lo studio ha mostrato che la resistenza a flessione e a compressione si riduce gradualmente all'aumentare del contenuto di vetro; per tutte le miscele testate sono comunque stati registrati valori di resistenza a flessione maggiori di 4 MPa e valori di resistenza a compressione maggiori di 30 MPa, che consentono l'utilizzo in applicazioni strutturali. La densità della malta aumenta all'aumentare della quantità di vetro introdotto a causa della maggior densità del vetro al piombo rispetto alla sabbia. Le proprietà di schermatura dalle radiazioni vengono significativamente migliorate introducendo vetro CRT *funnel*, grazie alla presenza di piombo nel vetro; il contributo dato alla schermatura è più pronunciato in presenza di un più alto livello di radiazioni X.

1.4.6 Vetro CRT in schiume vetrose

Uno studio di Brusatin *et al.* (2004)[14] ha verificato la possibilità di ottenere schiume di vetro (*foam glass*) utilizzando vetro riciclato, tra cui vetro CRT. La produzione di schiume può trarre dei vantaggi dall'utilizzo di vetro da tubi catodici, dato che la sinterizzazione del vetro è ottenuta a temperature relativamente basse, che aiutano a prevenire anche la possibile volatilizzazione dell'ossido di piombo. Vetro *neck*, *funnel* e *panel*, dopo essere stati macinati per ottenere polvere con diametro inferiore a $37\ \mu\text{m}$ sono stati miscelati assieme in diverse proporzioni; ad essi è stato poi aggiunto CaCO_3 come agente schiumante, a una concentrazione del 5%, e con tali miscele sono stati stampati dei provini. La cottura a 725°C induce la formazione della schiuma, poiché CaCO_3 va soggetto a decomposizione termica e genera gas (anidride carbonica) nella massa vetrosa, senza interagire direttamente con il vetro (e quindi nemmeno con l'ossido di piombo), a differenza di altri agenti schiumanti che interagendo con l'ossigeno avrebbero potuto causare la precipitazione di piombo metallico. Viene generato un largo ammontare di prodotto gassoso, che porta ad un'estesa formazione di schiuma con morfologia a pori aperti, e distribuzione omogenea degli stessi. Da analisi XRD non sono risultate fasi cristalline contenenti bario o piombo, in accordo con la scelta di CaCO_3 come agente schiumante. Questo studio ha quindi evidenziato la fattibilità di realizzare schiume a partire da rifiuti prodotti in grandi quantità come i rottami di vetro dei tubi catodici.

2 Procedura sperimentale

È stata adottata un'istruzione operativa interna per poter procedere con lo studio degli impasti argillosi additivati. Tipicamente un'azienda nel considerare ogni nuovo progetto deve valutarlo contemporaneamente sotto i seguenti punti di vista:

- aspetto tecnico;
- aspetto amministrativo;
- aspetto ambientale.

In questo studio ci si è limitati ad approfondire quasi esclusivamente l'aspetto tecnico, toccando la tematica ambientale con l'effettuazione di una singola prova che ne è caratteristica, il test di cessione.

Con queste premesse, il lavoro è stato suddiviso in tre fasi. In una prima fase preliminare è stata effettuata una caratterizzazione degli additivi a disposizione, con considerazioni sull'analisi chimica, sul comportamento in cottura e con l'identificazione delle condizioni preliminari di impiego. Sono seguite delle prove di laboratorio che hanno visto la realizzazione di campioni a partire dalle miscele di argilla additivate, dai quali si sono valutati alcuni parametri operativi e si sono tratte informazioni su come gli additivi influiscono sull'impasto e sul processo produttivo. Questa seconda fase è servita da "prova pilota" in vista della parte più importante del lavoro, la realizzazione di alcune preserie industriali di mattoni. Quest'ultima fase è stata affrontata conducendo separatamente una prova industriale su piccola scala e una medesima prova su larga scala, con la differenza che nel primo caso si è ricorso allo stampaggio manuale per i mattoni, mentre nel secondo caso è stato utilizzato esclusivamente l'impianto industriale automatizzato in condizioni operative simili a quelle che caratterizzano la produzione standard. Le finalità perseguite nelle prove industriali sono state di controllare il materiale nelle varie fasi del processo produttivo e di caratterizzare i laterizi ottenuti dal punto di vista qualitativo come previsto dalle norme che regolamentano tale prodotto.

2.1 Le norme di riferimento

Le caratteristiche e i requisiti prestazionali per i mattoni vengono specificati dalla norma UNI EN 771-1 per elementi per muratura di laterizio (versione in lingua italiana della norma europea EN 771-1). Essa definisce le prestazioni relative per esempio alle tolleranze dimensionali, alla resistenza, alla massa volumica misurate secondo i corrispondenti metodi di prova contenuti in altre norme europee.

Secondo la norma è previsto che il fabbricante debba dichiarare[15]:

- le dimensioni degli elementi per muratura di laterizio, e a quale delle categorie di tolleranza per valori medi essi rispondano;
- la massa volumica a secco e a quale delle categorie di scostamento si fa riferimento;
- la resistenza a compressione (la resistenza media alla compressione del numero di elementi per muratura specificato da una partita di merce deve essere non minore della resistenza alla compressione dichiarata);
- informazioni sulle proprietà termiche, qualora sia rilevante per l'utilizzo del prodotto;
- la categoria di resistenza al gelo/disgelo;
- l'assorbimento di acqua;
- la velocità iniziale di assorbimento d'acqua utilizzando un tempo di immersione di 60 ± 2 s, qualora sia rilevante per l'utilizzo previsto;
- il contenuto di sali idrosolubili attivi, qualora il prodotto nell'utilizzo previsto sia esposto all'azione degli agenti atmosferici;
- la classificazione di reazione al fuoco, per elementi il cui utilizzo sia previsto in elementi soggetti a requisiti di reazione al fuoco;
- informazioni sulla permeabilità al vapore acqueo, per elementi il cui utilizzo sia previsto in elementi esterni;
- la forza di adesione dell'elemento in associazione alla malta, per elementi per muratura il cui utilizzo sia previsto in elementi soggetti a requisiti strutturali.

La norma prevede poi che venga stabilito e documentato un sistema di controllo di produzione in fabbrica, compreso un piano di campionamento e la frequenza di esecuzione delle prove sul prodotto finito. Stabilisce infine le condizioni per la

marcatura CE, nella quale devono essere riportate le informazioni sulle caratteristiche essenziali, presentate con i valori dichiarati e, dove attinente, il livello o classe relativo.

2.2 Metodologia di lavoro e strumenti utilizzati

La prima fase del lavoro è consistita nel caratterizzare e classificare gli additivi a disposizione. In questa fase sono state fatte alcune considerazioni preliminari sul materiale a partire da dati a disposizione, assieme a valutazioni visive dello stato del materiale e alla determinazione di alcune sue caratteristiche. È stata visionata, ove disponibile, l'analisi chimica messa a disposizione dal fornitore. Si è poi proceduto a sottoporre i diversi materiali a un ciclo di riscaldamento in un forno elettrico da laboratorio, a diverse temperature. In particolare, nell'ottica di poter utilizzare il vetro e la lana di vetro come additivi fondenti, li si è portati alle temperature massime raggiunte nella cottura standard dei mattoni (950°C per il mattone rosso, 1050°C per il mattone giallo) per verificarne l'avvenuto rammollimento. In una seconda fase



Figura 2.1: *Esempio di campioni realizzati manualmente in laboratorio.*

i materiali sono stati cotti a temperature inferiori per valutare, seppur approssimativamente, l'intervallo in cui si manifesta il rammollimento. Successivamente si è passati alla realizzazione di campioni con impasto manuale, essiccati naturalmente e poi cotti nel forno da laboratorio. Tali campioni sono serviti per verificare alcuni parametri, come umidità d'impasto e ritiro, e per trarre indicazioni su come l'additivo si presti ad essere inserito nella miscela argillosa e come migliorare l'uniformità dell'impasto. Una importante considerazione emersa in questa fase è stata circa la

granulometria o la pezzatura ottimali degli additivi da inserire, dedotta dopo aver verificato l'inadattabilità ad una buona amalgamazione dell'impasto da parte del materiale allo stato in cui si trovava inizialmente. Si è deciso quindi di utilizzare per entrambe le prove industriali vetro macinato e setacciato con una dimensione delle particelle inferiore ai 2 mm. Per quanto riguarda le fibre di vetro si è tentato inizialmente di inserirle allo stato di fiocchi di lana e successivamente si è preferito sottoporle a un'operazione di pressatura per ridurle ad uno stato di polvere o fibre corte e renderle adatte all'inserimento nell'impasto; l'operazione è stata possibile solo su quantitativi limitati di materiale perciò non ha consentito di testare le fibre di vetro come additivo anche nella prova industriale su larga scala.

2.2.1 Prova industriale su piccola scala: stampaggio manuale

Dopo la fase iniziale di preparazione di campioni in laboratorio, è seguita una prima prova industriale. Una prova industriale serve fundamentalmente per realizzare, utilizzando l'impianto industriale, una preserie di una nuova tipologia di prodotto, che potrà così essere caratterizzato mediante prove in laboratorio. Dalla prova industriale si possono anche ottenere dati e informazioni sul processo produttivo, valutando le eventuali complicazioni o le divergenze rispetto al processo standard. In questo caso si è trattato di una prova su piccola scala, in quanto si è lavorato con piccole quantità di materiale ed è stato utilizzato solo parzialmente l'impianto industriale. Una volta scelta la miscela di argilla e la percentuale di additivo, è stato utilizzato un piccolo impastatore per realizzare l'impasto, e si è ricorso poi allo stampaggio manuale per formare i mattoni. Per la fase di essiccazione, alcune serie di mattoni sono state collocate in una cella dell'essiccatoio con temperatura e umidità controllate, altre serie sono state essiccate naturalmente a temperatura ambiente; le differenze dal punto di vista del tempo di essiccazione sono molto grandi (nel primo caso il ciclo di essiccazione dura intorno alle 50 ore mentre con essiccazione naturale bisogna attendere circa 2 settimane per avere i mattoni secchi) e si riversano anche sull'entità del ritiro e sulle proprietà dei mattoni (di solito migliori dopo essiccazione naturale). I mattoni sono poi stati cotti nel forno a tunnel seguendo il ciclo di cottura impostato per il processo industriale. Il materiale ottenuto è stato caratterizzato mediante le prove di laboratorio previste dalle norme e descritte nei successivi paragrafi. Le dimensioni dei campioni realizzati sono quelle dei mattoni standard prodotti nello stabilimento, 250x120x55 mm. Il vetro e la lana di vetro sono stati aggiunti in sostituzione della sabbia per ricoprire una funzione di smagranti durante la fase di essiccazione e di fondenti durante cottura, cioè per creare

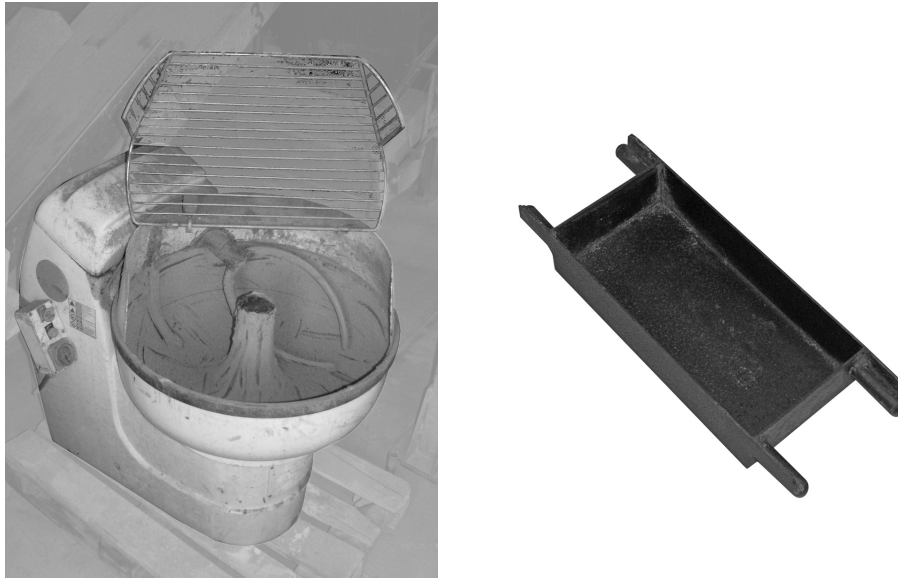


Figura 2.2: *Impastatore e stampo usati per la prova industriale su piccola scala.*

una fase liquida viscosa e favorire il processo di sinterizzazione. Nello specifico, si è deciso di testare come additivi: il vetro *panel*, al quale ci si riferirà come “*vetro fronte*” o VF; il vetro *funnel* e *neck* mischiati assieme, ai quali ci si riferirà come “*vetro retro*” o VR; la lana di vetro, indicata nel testo con F (fibre); fanghi ceramici, indicati con C. I vari additivi sono stato aggiunti in percentuali del 5%, 10% e 30%. La miscela argillosa utilizzata per realizzare i mattoni è quella solitamente chiamata nello stabilimento argilla rossa R (per differenziarla dalle altre miscele utilizzate, il rosato e il giallo paglierino) e la cottura è stata effettuata a 950°C.

2.2.2 Prova industriale su larga scala

Per effettuare la prova industriale su larga scala si è fatto ricorso all’impianto industriale automatizzato normalmente utilizzato per la realizzazione di pezzi speciali. L’impianto consiste essenzialmente di un impastatore e di una mattoniera, oltre a dei rulli trasportatori e a un sistema di movimentazione dei pezzi stampati. L’argilla viene riversata all’interno dell’impastatore assieme a una certa quantità d’acqua, e viene mantenuta in continuo movimento da un albero rotante per consentire la miscelazione dell’impasto. Quando l’impasto è pronto viene convogliato nella mattoniera che procede alla fase di formatura tramite il riempimento di appositi stampi e il successivo stampaggio dei mattoni su tavolette. I mattoni così formati vengono posti ad essiccare dentro le celle di un essiccatoio con atmosfera controllata. La prova su larga scala ha portato alla realizzazione di 4 serie diverse di mattoni

da 400 pezzi ciascuna: una serie di mattoni costituiti solamente da argilla (utili come base per il confronto con i campioni additivati); una vera e propria serie di mattoni di riferimento aventi la medesima composizione a base di argilla e sabbia dei mattoni standard prodotti nello stabilimento; due serie di mattoni additivati. Gli additivi coinvolti in questa prova sono vetro CRT “misto”, costituito per metà da vetro *panel* e per metà da vetro *funnel* e *neck*, aggiunto in misura del 10%, e fanghi ceramici aggiunti in misura del 5% in peso. Si sono realizzati mattoni dalle dimensioni di 260x130x60 mm. Si è cercato di sottoporre tutte le serie di mattoni alle medesime condizioni operative in modo da impostare un processo riproducibile e da poter ricavare dei risultati tra loro confrontabili. Per le diverse serie di mattoni è quindi stato seguito uno stesso ciclo di essiccazione della durata di 100 ore, con temperatura massima raggiunta di 60°C. La cottura è poi avvenuta contemporaneamente per tutti i mattoni, in un forno statico alla temperatura di 980°C. La caratterizzazione del prodotto è stata fatta come per la prova su piccola scala, mediante le prove previste dalle norme. Dai mattoni ottenuti sono poi stati ricavati dei listelli di dimensioni 100x20x10 mm e provini cubici di dimensioni 12x12x12 mm da testare all’Università: i listelli sono stati sottoposti a misure di modulo elastico e prove di flessione, i cubi a misure di porosità e prove di compressione.

I risultati di resistenza a flessione e compressione ottenuti dalle prove sui mattoni e sui campioni preparati per l’Università sono stati comparati e si è seguito l’approccio statistico di Weibull[16] per valutare se i dati potevano essere considerati confrontabili. La statistica di Weibull è comunemente utilizzata per descrivere la resistenza di un materiale ceramico, di cui si disponga dei risultati di rottura di un numero sufficientemente elevato di campioni. La densità di distribuzione di Weibull è definita dall’espressione:

$$f\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right) = \frac{m}{\sigma_0} \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^{m-1} \exp\left[-\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right] \quad (2.1)$$

dove m è un parametro detto modulo di Weibull, σ è lo sforzo di frattura e σ_0 è un parametro di normalizzazione. La probabilità di sopravvivenza, S , per un certo valore di σ , è così definita:

$$S = \exp\left[-\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right] \quad (2.2)$$

e σ_0 ha il significato fisico dello sforzo per il quale $S = \frac{1}{e} = 0,37$. L’Equazione 2.2

viene spesso riscritta nella forma doppio logaritmica:

$$\ln \ln \frac{1}{S} = m \ln \frac{\sigma}{\sigma_0} = m \ln \sigma - m \ln \sigma_0 \quad (2.3)$$

che, riportata in un grafico $\ln \ln \frac{1}{S}$ vs. $\ln \sigma$ consente di ricavare i valori di m e σ_0 . Per ricavare sperimentalmente questi valori si ordinano i dati di resistenza degli N campioni testati e si calcola per ognuno il relativo valore di S . Un'espressione approssimata per il calcolo della probabilità di sopravvivenza del j -esimo campione è la seguente:

$$S_j = 1 - \frac{j - 0,3}{N + 0,4} \quad (2.4)$$

L'interpolazione lineare dei punti fornisce una retta di pendenza m . Si ricava inoltre il valore di σ_0 , per il quale la probabilità di sopravvivenza è pari a 0,37.

Nell'ambito di un'analisi statistica dei dati di frattura per materiali ceramici, la resistenza è funzione del volume: campioni più grandi hanno maggiori probabilità di avere difetti più grandi ed hanno perciò maggiori probabilità di cedere a valori inferiori dello sforzo. Prendendo due campioni di volume diverso, V_1 e V_2 , gli sforzi per i quali le probabilità di sopravvivenza si eguagliano sono legati ai volumi dalla relazione:

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\frac{1}{m}} \quad (2.5)$$

L'Equazione 2.5 può essere utilizzata per stimare la resistenza che un materiale ceramico avrebbe in una configurazione di carico diversa da quella applicata. Nel nostro caso, a partire dai dati di resistenza ottenuti con flessione a 3 punti separatamente per mattoni e per listelli, la si è sfruttata per stimare la resistenza nella configurazione di carico della flessione a 4 punti di uno standard comune, e si sono confrontati i risultati ottenuti nei due casi. Si è scelto come riferimento lo standard americano ASTM C 1161-90 che prevede l'utilizzo di provini di dimensioni 40x4x3 mm testati con flessione a 4 punti, con distanza di 20 mm fra le barre superiori. L'Equazione 2.5 può essere così riscritta:

$$\frac{\sigma_3}{\sigma_4} = \left(\frac{V_{E4}}{V_{E3}} \right)^{\frac{1}{m}} \quad (2.6)$$

dove σ_3 è la resistenza a flessione a 3 punti, σ_4 è la resistenza a flessione a 4 punti,

V_{E4} è il volume effettivo del provino caricato a flessione a 4 punti, V_{E3} è il volume effettivo del provino caricato a flessione a 3 punti. Sostituendo i volumi effettivi l'equazione diventa[17]:

$$\frac{\sigma_3}{\sigma_4} = \left[\frac{V_4(m+2)}{4(m+1)^2} \right]^{\frac{1}{m}} = \left[\frac{b_4 h_4 L_4 (m+2)}{b_3 h_3 L_3 2} \right]^{\frac{1}{m}} \quad (2.7)$$

dove i pedici “3” e “4” si riferiscono alle condizioni di carico a 3 e a 4 punti, V è il volume, b la larghezza, h l'altezza, L la distanza tra le travi di supporto. Sostituendo le dimensioni previste dallo standard scelto, si ricava l'espressione utilizzata per la stima di σ_4 :

$$\sigma_4 = \frac{\sigma_3}{\left[\frac{b_4 h_4 L_4 (m+2)}{b_3 h_3 L_3 2} \right]^{\frac{1}{m}}} = \frac{\sigma_3}{\left[\frac{4 \cdot 3 \cdot 40 (m+2)}{b_3 h_3 L_3 2} \right]^{\frac{1}{m}}} = \frac{\sigma_3}{\left[\frac{240 (m+2)}{b_3 h_3 L_3} \right]^{\frac{1}{m}}} \quad (2.8)$$

dove per σ_3 si è utilizzata la σ_0 ricavata nel caso di flessione a 3 punti.

2.2.3 Verifica del ritiro in fase di essiccazione

Per indagare come la presenza di vetro incide nella fase di essiccazione, si è fatto ricorso alle curve di Bigot, ottenibili tramite un retrattometro, un dispositivo che tramite un pistoncino mobile consente di registrare l'andamento del ritiro del pezzo sul quale lo si applica, oltre a monitorare anche le variazioni di temperatura e umidità dell'ambiente circostante. I tre parametri vengono poi riportati in un grafico in funzione del tempo; in particolare, la curva di Bigot è quella che si ottiene plottando l'andamento del ritiro in funzione del tempo. Utilizzando il retrattometro TMI-ORION su un mattone verde (cioè non ancora secco) posto in una stufa da laboratorio con controllo della temperatura, è stato possibile confrontare il comportamento in essiccazione di mattoni contenenti vetro o sabbia in quantità variabili, sottoposti a una medesima curva di riscaldamento. Non è stato possibile esercitare un controllo attivo dell'umidità, a differenza di quanto avviene normalmente nelle celle dell'essiccatoio. È stato seguito un ciclo di essiccazione della durata di 48 h, con temperatura massima raggiunta di 40°C. Il confronto nella fase essiccazione è stato effettuato tra mattoni contenenti come additivo *vetro fronte* e *vetro retro* alle percentuali del 5% e 10%, mattoni contenenti le stesse percentuali di sabbia e mattoni realizzati con la sola miscela argillosa e privi di ogni altro additivo. Oltre ad

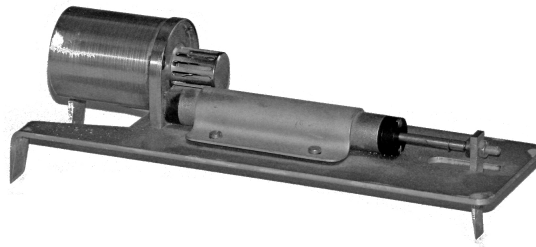


Figura 2.3: *Il retrattometro.*

utilizzare il retrattometro, il ritiro di ogni pezzo è stato misurato anche manualmente tramite calibro.

2.2.4 Determinazione dell'assorbimento d'acqua

Secondo la norma [15] devono essere sottoposti a questa prova dieci elementi. Dopo averli pesati e averne registrato la massa secca, m_{dry} , ogni elemento viene collocato in un contenitore pieno d'acqua. L'acqua dev'essere a contatto con tutte le facce degli elementi, che vengono lasciati sommersi per 24h. Vengono quindi prelevati e nuovamente pesati per registrare la massa umida, m_{wet} . Si calcola l'assorbimento d'acqua di ogni elemento al più vicino 1%:

$$a = \frac{m_{wet} - m_{dry}}{m_{dry}} \cdot 100 \quad (2.9)$$

e infine l'assorbimento d'acqua medio, al più vicino 1%.

Con una prova affine si misura la velocità iniziale di assorbimento d'acqua (prova anche detta "imbibizione"). Il procedimento prevede di pesare i campioni per registrarne la massa a secco m'_{dry} , misurare le dimensioni della faccia da immergere e calcolare la loro area totale A . Quindi i campioni vengono inseriti in una vasca piena d'acqua, con la loro faccia di posa poggiata su dei supporti, in modo tale che i mattoni non tocchino il fondo della vasca e rimangano immersi in acqua fino ad una profondità di 5 mm. I campioni vengono estratti una volta trascorsi 60 secondi e nuovamente pesati per registrarne la massa m'_{wet} . Il coefficiente iniziale di

assorbimento d'acqua, misurato in $kg/(m^2 \cdot min)$ viene calcolato dalla formula:

$$c = \frac{m'_{wet} - m'_{dry}}{A \cdot t} \quad (2.10)$$

dove $t = 1 \text{ min}$ [18].

2.2.5 Determinazione della resistenza meccanica

La resistenza meccanica del prodotto finito viene valutata mediante le due prove di compressione e flessione, la prima caratteristica degli elementi per muratura e la seconda degli elementi per pavimentazione, viste le differenti modalità di applicazione del carico nell'utilizzo di tali elementi.

2.2.5.1 Determinazione della resistenza a compressione

Come riportato nella norma [19], l'apparecchiatura necessaria per determinare la resistenza a compressione consiste in una macchina di prova (quella utilizzata è una MaTest C89/4) dotata di due piastre di acciaio, la cui rigidità dev'essere tale da garantire che la deformazione della loro superficie sotto carico di rottura sia minore di 0,1 mm su una lunghezza di 250 mm, e con durezza Vickers non minore di 600 HV. Una delle due piastre deve potersi adattare liberamente alla superficie del provino non appena essa lo tocca e munita di un dispositivo che ne impedisce il basculamento; l'altra piastra deve essere costituita da un blocco piano non basculante. Devono essere sottoposti alla prova 10 campioni; le facce dei mattoni devono essere perfettamente piane e, se non conformi a questa specifica, devono essere sottoposte a rettifica. Dopo aver misurato l'area lorda della superficie sottoposta a carico, si posiziona il provino al centro della piastra e si procede all'applicazione del carico fino a raggiungere il carico massimo. Si calcola quindi la resistenza, espressa in N/mm^2 , dividendo il carico massimo raggiunto per l'area di carico (ossia l'area lorda); la resistenza alla compressione viene intesa come il valor medio della resistenza dei singoli campioni.

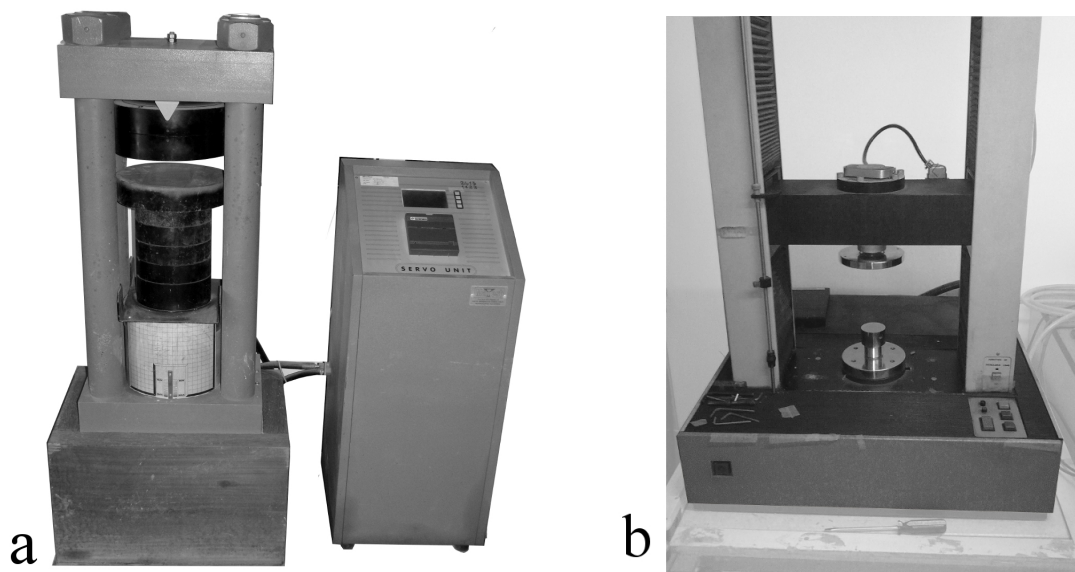


Figura 2.4: *Macchine per determinare la resistenza a compressione di mattoni (a) e di provini (b).*

La prova di compressione è stata effettuata anche nei laboratori dell'Università; dai mattoni sono stati ricavati e poi testati provini di piccole dimensioni, 12x12x12 mm, per rispettare i limiti sul carico massimo supportato dalla macchina per prove meccaniche (Instron, type: 2511-341).

2.2.5.2 Determinazione della resistenza a flessione

Il *carico di rottura trasversale* fornisce un'indicazione della capacità di un elemento di resistere a un carico di flessione. Sebbene non prevista dalla norma per elementi per muratura, per valutare la resistenza meccanica si è fatto ricorso anche alla prova di flessione a tre punti descritta nella norma per elementi per pavimentazione di laterizio[20]. La macchina di prova (Gabbrielli CRAB-2) consiste di due travi d'appoggio cilindriche in acciaio, una fissa e una auto-orientabile, che vengono posizionate a una distanza tale che ognuna si trovi a 15 mm dalla parte terminale dei provini. Vi è poi una terza trave auto-orientabile collocata a mezza via tra i supporti e parallela ad essi, per mezzo della quale si applica il carico. Vanno sottoposti a prova 10 campioni, dopo averli immersi in acqua per un tempo compreso tra 16 e 72 h. Il mattone va collocato sopra le travi d'appoggio con il suo asse maggiore di simmetria perpendicolare alle travi; viene quindi applicato centralmente il carico fino a rottura. Essendo i materiali ceramici dei materiali fragili, per essi la rottura si verifica improvvisamente, e avviene in corrispondenza del difetto più critico per

mezzo della propagazione di cricche.

Prove di flessione a tre punti sono state condotte anche presso i laboratori dell'Università, con alcune differenze nella loro esecuzione: con una macchina di prova simile (Instron, type: 2511-341) sono stati testati listelli asciutti aventi dimensioni 100x20x10 mm, con una velocità di abbassamento della barra superiore pari a 1 mm/min .



Figura 2.5: Macchina per determinare il carico di rottura trasversale (prova di flessione).

La norma preve di ricavare il *carico di rottura trasversale* dividendo il carico massimo raggiunto per la larghezza misurata del campione, e di esprimere quindi il risultato in N/mm .

Si è poi preferito valutare la resistenza a flessione attraverso il calcolo del carico di rottura, o modulo di rottura MOR (*Modulus of Rupture*), espresso in MPa . La prova di flessione può essere riconducibile al problema di De Saint Venant per una trave rettilinea deformabile e a sezione costante, nel caso della flessione semplice retta. Tale caso corrisponde all'analisi di una trave che viene inflessa per l'effetto di un momento flettente agente su di essa. La trattazione si basa sull'assunzione di comportamento lineare elastico per il materiale di cui è fatta la trave, e sull'ipotesi che tutte le sezioni piane rimangano piane dopo l'applicazione del momento (anche se possono ruotare e traslare rigidamente) e perpendicolari all'asse deformato della trave.

Il momento flettente induce uno stato tensionale che viene descritto dalla *formula di Navier*[21]:

$$\sigma = \frac{M_f}{J_{xx}} y \quad (2.11)$$

dove σ è la tensione, M_f è il momento flettente applicato, y è la distanza di un'area elementare dall'asse baricentrico, J_{xx} è il momento d'inerzia della sezione (momento geometrico del secondo ordine).

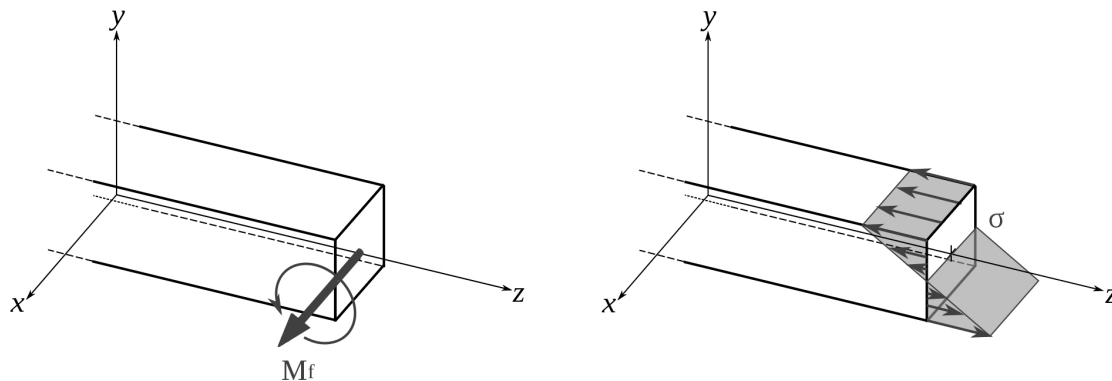


Figura 2.6: *Distribuzione delle tensioni in una trave nel caso di flessione semplice retta del problema di De Saint Venant.*

La distribuzione delle tensioni, rappresentata nel “diagramma a farfalla” di Figura 2.6, è tale che la tensione varia linearmente in funzione della distanza y : essa è nulla in corrispondenza dell'asse baricentrico ed è massima alla distanza massima da tale retta. Il carico di rottura si determina calcolando la sollecitazione massima, andando a sostituire nell'Equazione 2.11 i valori di M_f , y e J_{xx} . Il momento flettente nel caso di flessione a tre punti è massimo solo nella sezione centrale della trave, come si vede dal diagramma di Figura 2.7. Esso vale $\frac{FL}{4}$, dove F è la forza, espressa in N ,

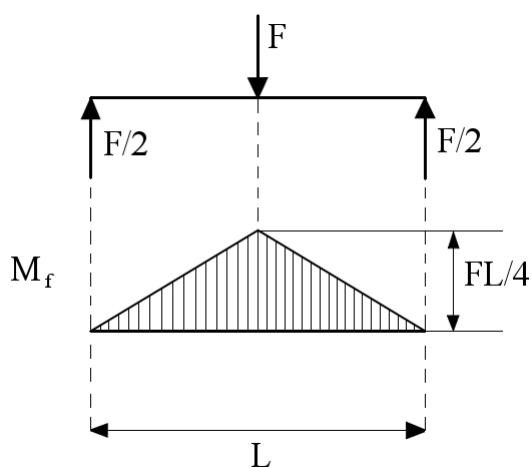


Figura 2.7: *Diagramma del momento flettente per una trave sollecitata a flessione a tre punti.*

in corrispondenza della quale si è osservata la rottura del provino, L è la distanza tra le travi di supporto. Il momento d'inerzia per una sezione rettangolare è così esprimibile:

$$J_{xx} = \frac{1}{12}bw^3 \tag{2.12}$$

dove b è la larghezza della sezione rettangolare (della trave) e w è la sua altezza. Infine, essendo la tensione massima in superficie, si assume $y = \frac{w}{2}$. Sostituendo le tre espressioni nell'Equazione 2.11 si ricava la formula per calcolare il carico di rottura:

$$\sigma_{max} = \frac{\left(\frac{FL}{4}\right)}{\left(\frac{1}{12}bw^3\right)} \left(\frac{w}{2}\right) = \frac{3 FL}{2 bw^2} \tag{2.13}$$

L'espressione così ottenuta è stata utilizzata per determinare il carico di rottura espresso in MPa .

2.2.6 Determinazione della resistenza all'abrasione

La resistenza all'abrasione viene espressa in termini del volume di scanalatura prodotta nella superficie del campione a mezzo di un disco rotante e con l'utilizzo di

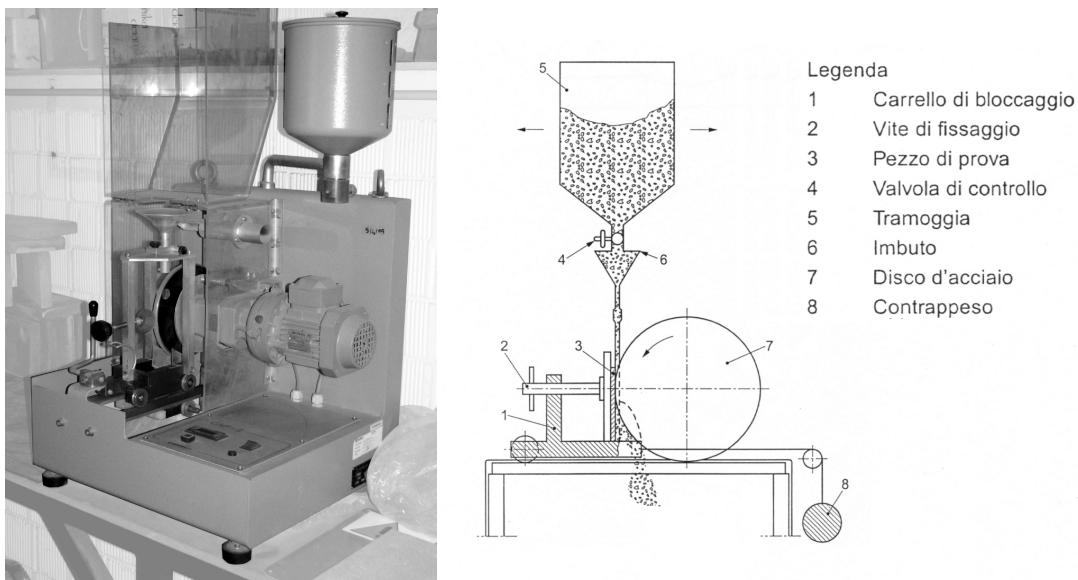


Figura 2.8: *Macchina per determinare la resistenza all'abrasione.*

materiale abrasivo. Anche questa prova non è prevista dalla norma per elementi per muratura, ma è piuttosto una prova caratteristica degli elementi per pavimentazione. L'apparecchio per abrasione usato (Gabbrielli CAP-2) consiste in un disco rotante in acciaio, con diametro di 200 mm, spessore di 10 mm e velocità di giri di 75 giri/min; una tramoggia di stoccaggio con distributore del materiale abrasivo; un supporto per il provino e un contrappeso. Come materiale abrasivo si utilizza del corindone (ossido di alluminio bianco fuso). Il metodo di prova consiste nel collocare un provino tangenzialmente al disco rotante, che viene fatto ruotare per 150 giri. Si misura quindi la lunghezza della scanalatura ottenuta, dalla quale si ricava il volume di materiale eliminato in millimetri cubi.

2.2.7 Prove esterne

Per l'effettuazione di alcune prove non previste dalla norma [15] ci si è appoggiati a una ditta esterna (nel caso del test di cessione) o si è fatto ricorso alla strumentazione universitaria (per le analisi XRD, di porosità e di modulo elastico). Di seguito vengono descritti scopo e funzionamento di tali prove .

2.2.7.1 Test di cessione

Il test di cessione serve per verificare l'eventuale rilascio di alcune sostanze ed elementi da parte del prodotto, e se la loro concentrazione rientra nei limiti di legge previsti. Il test è stato condotto in acqua a 24 ore, presso una ditta esterna, su campioni di mattoni additivati con vetro CRT. Nello specifico, il test è servito per valutare il grado di inertizzazione raggiunto dal vetro nella della matrice ceramica: in caso di mancanza di piombo rilevato, si avrebbe l'indicazione di una quasi completa inertizzazione del Pb all'interno della matrice ceramica.

2.2.7.2 Analisi XRD

La diffrazione a raggi X (X-Ray Diffraction) è una tecnica non distruttiva utile per indagare la composizione della struttura cristallina dei materiali. In un diffrattometro, un fascio di raggi X viene fatto incidere su un campione e viene diffratto dalle fasi cristalline del campione secondo la legge di Bragg:

$$\lambda = 2d \sin \theta \tag{2.14}$$

dove d è lo spazio tra i piani atomici nella struttura cristallina, λ è la lunghezza d'onda della radiazione X, θ è l'angolo di riflessione. Il reticolo cristallino è costituito da molte famiglie di piani atomici, ognuna delle quali può provocare la riflessione delle onde incidenti. Tuttavia la riflessione non sempre è possibile ma è limitata

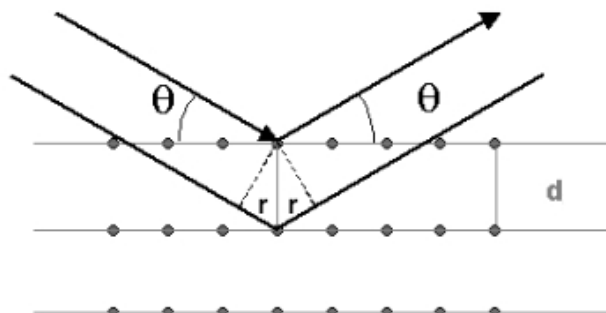


Figura 2.9: *Riflessione della radiazione incidente data dai piani atomici.*

da determinate relazioni angolari tra la direzione di incidenza e il piano atomico interessato. La condizione in cui si genera interferenza costruttiva si ha quando la somma delle differenze di cammino ottico incidente e diffratto è pari a un numero intero di lunghezze d'onda:

$$r + r = d \sin \theta + d \sin \theta = n\lambda \quad (2.15)$$

condizione che corrisponde alla legge di Bragg (Equazione 2.14). Le onde diffuse dagli atomi appartenenti a uno stesso piano sono tutte in fase e interagiscono quindi costruttivamente. In un diffrattometro con geometria di Bragg-Brentano come quello utilizzato (Figura 2.10) il campione è sempre in una precisa posizione focalizzata che viene preservata, variando invece simultaneamente l'angolo incidente e l'angolo di rilevazione ($\theta - \theta$, la sorgente è mobile e il campione rimane fisso). La sorgente di raggi X è costituita da un tubo radiogeno, in cui un fascio di elettroni viene accelerato contro un anodo metallico. L'impatto provoca la dissipazione di buona parte dell'energia come calore e, in misura minore, una certa emissione di radiazioni X. I raggi X vengono quindi collimati, inviati al campione cristallino da analizzare e la radiazione riflessa ai vari angoli viene rilevata da un contatore. L'intensità dei raggi X diffratti viene misurata in funzione dell'angolo 2θ e riportata in un pattern di diffrazione. La diffrattometria si basa sul riconoscimento della natura

del campione cristallino basandosi sulla conoscenza degli angoli di riflessione della radiazione X incidente. Se nel campione analizzato coesistono più fasi, nel pattern di diffrazione sarà visibile un certo numero di picchi corrispondenti alle distanze interplanari di tutte le fasi. È possibile quindi condurre un'analisi qualitativa sul

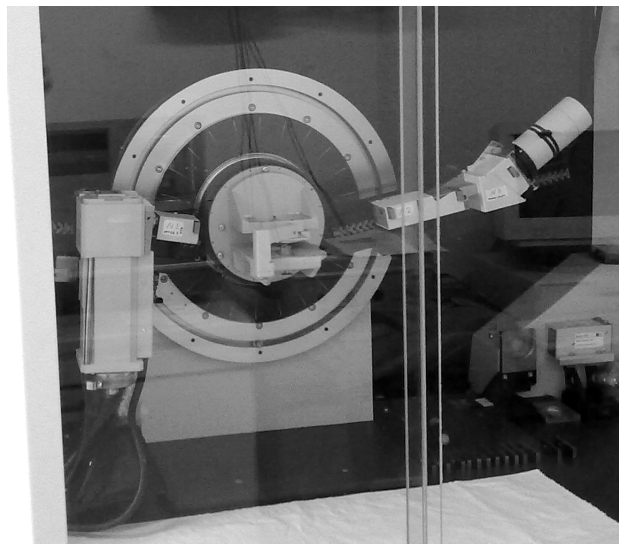


Figura 2.10: *Diffrattometro utilizzato per le analisi XRD.*

campione, che consiste nell'identificazione delle fasi in esso presenti, normalmente attraverso la consultazione di archivi elettronici in cui sono contenute informazioni cristallografiche per un gran numero di fasi la cui struttura cristallina è nota[22]. Le analisi sono state condotte su campioni di mattoni ridotti in polvere. L'identificazione delle fasi è stata effettuata tramite l'utilizzo del software *Match!*.

2.2.7.3 Analisi di porosità

Presso l'Università è stato possibile ricavare i valori di porosità aperta e chiusa dei mattoni prodotti, da correlare ai valori di assorbimento d'acqua precedentemente misurati: l'aggiunta di un additivo fondente può indurre a ottenere una struttura meno porosa nel laterizio e la finalità di quest'analisi è proprio di valutare un'eventuale modifica della struttura dei mattoni, specie con l'introduzione del vetro. Per l'analisi di porosità ci si è serviti di un picnometro a gas Micromeritics AccuPyc 1330, utilizzando elio come gas. Il picnometro dispone di una piccola cella per l'analisi di campioni, dei quali determina densità e volume misurando la variazione di pressione dell'elio nella cella. Precedentemente alle misurazioni il picnometro necessita di una calibrazione per determinare il volume della cella; quando poi l'analisi

viene avviata, essa prevede una prima fase di epurazione, necessaria alla pulizia del campione e alla rimozione dell'umidità dall'interno della cella, a cui segue l'analisi vera e propria, ripetuta tre volte, in cui avviene un'accurata misurazione dei dati richiesti. La cella contenente il campione viene riempita di elio fino al raggiungimento di una pressione prestabilita e successivamente il gas viene fatto espandere in una camera di espansione. Il picnometro rileva nuovamente la pressione e dalla differenza con il valore iniziale risale al volume del campione, dal quale ricava poi automaticamente la densità conoscendo il valore del peso immesso manualmente dall'utente.



Figura 2.11: Picnometro utilizzato per le analisi di porosità.

Con l'obiettivo di indagare sia la porosità aperta che la porosità chiusa dei mattoni, le misurazioni al picnometro sono state effettuate prima su dei piccoli blocchetti di laterizio e poi sugli stessi campioni ridotti in polvere: nel primo caso il picnometro misura la densità apparente del materiale e nel secondo caso, supponendo di aver eliminato ogni poro interno al campione avendo ridotto quest'ultimo in polvere, viene misurata la densità *true*.

Il volume geometrico, V_g , di un elemento è definito come la somma del volume della parte solida, V_s , del volume dei pori aperti, V_{PA} , e del volume dei pori chiusi, V_{PC} . Detta m la massa di un campione, la sua densità geometrica è così definita:

$$\rho_g = \frac{m}{V_g} \quad (2.16)$$

La si distingue dalla densità apparente:

$$\rho_{app} = \frac{m}{V_g - V_{PA}} \quad (2.17)$$

e dalla densità *true*:

$$\rho_{true} = \frac{m}{V_g - V_{PA} - V_{PC}} \quad (2.18)$$

A partire dall'Equazione 2.16 e dall'Equazione 2.17, ricavando ed eguagliando le espressioni della massa:

$$m = (V_g - V_{PA}) \rho_{app} = V_g \cdot \rho_g \quad (2.19)$$

e dividendo per V_g :

$$\left(1 - \frac{V_{PA}}{V_g}\right) \rho_{app} = \rho_g \quad (2.20)$$

si può ricavare l'espressione per il calcolo della percentuale di porosità aperta:

$$\%PA = \frac{V_{PA}}{V_g} = 1 - \frac{\rho_g}{\rho_{app}} \quad (2.21)$$

Procedendo in modo simile a partire dall'Equazione 2.16 e dall'Equazione 2.18:

$$m = (V_g - V_{PA} - V_{PC}) \rho_{true} = V_g \cdot \rho_g \quad (2.22)$$

$$\left(1 - \frac{V_{PA}}{V_g} - \frac{V_{PC}}{V_g}\right) \rho_{true} = \rho_g \quad (2.23)$$

si ricava l'espressione per il calcolo della percentuale di porosità chiusa:

$$\%PC = \frac{V_{PC}}{V_g} = 1 - \%PA - \frac{\rho_g}{\rho_{true}} \quad (2.24)$$

2.2.7.4 Analisi di modulo elastico

Il modulo elastico, o modulo di Young, di un materiale è definito dal rapporto tra lo sforzo applicato al materiale e la deformazione corrispondente. I materiali elastici posseggono frequenze di risonanza che dipendono da modulo elastico, massa e geometria del campione. Di conseguenza il modulo di Young può essere determinato conoscendo la frequenza di risonanza di un campione nel modo di vibrazione flessionale. Per misurare la frequenza di risonanza di un campione lo si va a sollecitare meccanicamente percuotendolo con un martelletto; un microfono registra la vibrazione del campione e un dispositivo elettronico analizza il segnale fornendo il risultato numerico. Si tratta quindi di un metodo di prova non distruttivo, per il quale sono stati utilizzati campioni con sezione rettangolare (listelli). La prova prevede che il campione possa vibrare liberamente senza impedimenti, per soddisfare questa condizione si usano perciò degli adeguati supporti di gomma opportunamente posizionati, che isolano il campione da vibrazioni esterne. Per ogni listello la rilevazione della frequenza di risonanza, e di conseguenza anche la misura del modulo elastico, è stata effettuata in due modi: adagiando il listello con la sua faccia più estesa sopra i supporti e percuotendolo in modo che la direzione di vibrazione sia perpendicolare al piano a cui appartiene tale faccia; riposizionando il listello ruotato di 90° rispetto al suo asse maggiore, in modo che la direzione di vibrazione sia nel piano.

Il modulo di Young viene calcolato con la seguente formula[23]:

$$E = 0,9465 \left(m f_f^2 / b \right) \left(\frac{L^3}{t^3} \right) T_1 \quad (2.25)$$

dove E è il modulo di Young [Pa], m è la massa del campione [g], b la sua larghezza [mm], L la lunghezza [mm], t lo spessore [mm], f_f la frequenza di risonanza [Hz], T_1 è un fattore di correzione.

3 Risultati e discussione

3.1 Caratterizzazione degli additivi

Nella prima fase del lavoro gli additivi da testare sono stati caratterizzati valutandone la composizione chimica, verificandone la compatibilità con le temperature di cottura dei laterizi tramite la stima del punto di rammollimento e determinando per i vari additivi una pezzatura adatta a raggiungere una buona amalgamazione dell'impasto dopo il loro inserimento.

3.1.1 Composizione chimica

È riportata in Tabella 3.1 la composizione chimica del *vetro retro*, ossia il vetro costituente *funnel* e *neck* dei tubi catodici.

Tabella 3.1: *Composizione chimica del vetro retro (funnel + neck).[24]*

Componente	% in peso	Componente	mg/kg
Al_2O_3	2,89	<i>Sb</i>	2860
BaO	3,18	<i>As</i>	165
CaO	3,84	<i>Cd</i>	76
Fe_2O_3	0,345	<i>Ce</i>	800
P_2O_5	0,1016	<i>Cr</i>	282
MgO	1,72	<i>Hg</i>	155
MnO	0,0134	<i>Ni</i>	113
K_2O	9,33	<i>Pb</i>	191000
SiO_2	48,6	<i>Se</i>	95
Na_2O	2,71	<i>Sn</i>	108
TiO_2	0,432	<i>Sr</i>	7390
SO_3	0,597	<i>Tl</i>	178
		<i>V</i>	95
		<i>Zn</i>	2480
		<i>Zr</i>	1280
		<i>Br</i>	93

È interessante notare in particolare l'elevato quantitativo di piombo presente per conferire un'adeguata schermatura dalla radiazione X.

La composizione della lana di vetro, da analisi in fluorescenza X, risulta essere a base silico-sodico-calcica, con presenza di ossidi di fosforo e di boro. L'analisi chimica, riportata in Tabella 3.2, è stata effettuata dalla Stazione Sperimentale del Vetro (Murano - Venezia).

Tabella 3.2: *Composizione chimica della lana di vetro.[25]*

Componente	% in peso
SiO_2	58,5
Al_2O_3	3,90
Na_2O	15,2
K_2O	0,90
CaO	5,70
MgO	2,75
BaO	<0,05
SO_3	0,014
Fe_2O_3	0,30
TiO_2	0,04
ZrO_2	0,01
P_2O_5	7,0
B_2O_3	5,6

Per completezza viene riportata nella Tabella 3.3 anche l'analisi chimica eseguita sull'argilla rossa R, che risulta caratterizzata da una cospicua presenza di Silicio e da un ridotto contenuto di Calcio, essendo l'argilla meno carbonatica tra quelle utilizzate nello stabilimento.

Tabella 3.3: *Composizione chimica dell'argilla rossa R.[26]*

Componente	% in peso
SiO_2	56,3
Al_2O_3	15,4
TiO_2	0,7
Fe_2O_3	4,6
MnO	0,1
MgO	2,6
CaO	6,6
Na_2O	1,1
K_2O	2,6
P_2O_5	0,1
Perdita al Fuoco per calcinazione a 1000°C	9,9

3.1.2 Individuazione del punto di rammollimento

Ogni vetro all'aumentare della temperatura tende a diminuire la propria viscosità, e vetri diversi sono caratterizzati da diverse curve viscosità-temperatura, come visibile in Figura 3.1. I vetri al piombo hanno curve spostate verso sinistra, perciò se con-

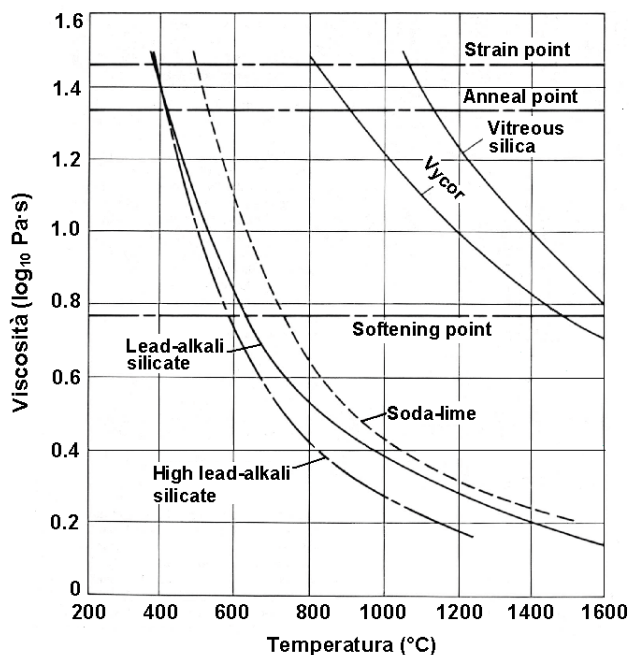


Figura 3.1: Curve viscosità - temperatura per vetri di composizione diversa.

frontati ad esempio con i vetri sodico-calcici (*soda-lime*) alla medesima temperatura i vetri al piombo mostrano una viscosità inferiore. Uno dei valori di viscosità fondamentali definiti per i vetri è il punto di rammollimento (*softening point*, corrisponde a una condizione in cui il vetro collasa su sé stesso in corrispondenza dell'applicazione di un carico relativamente basso). Al punto di rammollimento corrisponde una data temperatura di rammollimento, e più la si supera, meno viscoso sarà il vetro. I vetri al piombo e sodico-calcici, che presentano temperature di rammollimento relativamente basse, sono quindi adatti per l'inserimento nell'impasto dei laterizi, essendo fluidi e poco viscosi alle temperature di cottura dei mattoni, che non sono molto elevate se confrontate con altri prodotti del settore ceramico. Per verificare quanto detto, i materiali a disposizione sono stati sottoposti a trattamenti termici a temperature diverse per valutare l'effettiva possibilità di utilizzarli nel ciclo di produzione, vale a dire per valutare la compatibilità con le temperature di cottura dei laterizi. Ci si è limitati a una valutazione visiva per individuare l'intervallo di rammollimento, in base all'osservazione di un avvenuto cambiamento nell'aspetto

del materiale (cioè quando, a partire da vetro sottoforma di sabbia o fibre, si è ottenuto un solido compatto dopo trattamento termico). Dai test effettuati, si osserva un completo rammollimento del vetro CRT già a 700°C, mentre bisogna raggiungere almeno 800°C per raggiungere il rammollimento anche nelle fibre di vetro. Entrambi i materiali risultano perciò adatti ad essere utilizzati come additivo per le miscele argillose dei laterizi, la cui temperatura di cottura varia tra i 950 e i 1050°C: a tali temperature il vetro si troverà sottoforma di liquido viscoso.

3.1.3 Individuazione della granulometria ottimale

Affinché la miscela argillosa fosse omogenea e adatta alla realizzazione di laterizi con caratteristiche paragonabili ai prodotti standard, il principale limite riscontrato nell'inserimento degli additivi consiste nella granulometria degli stessi. Il vetro dev'essere disponibile in polvere sufficientemente fine per garantire una buona omogeneità dell'impasto ed evitare la formazione di estese macchie vetrose in superficie. Lo si è utilizzato macinato e setacciato con dimensione delle particelle inferiore a 2 mm, con una granulometria paragonabile a quella della sabbia d'impasto. Per quan-

Tabella 3.4: *Distribuzione granulometrica del vetro CRT utilizzato.*

Dimensione particelle	%, Vetro Fronte	%, Vetro Retro
> 600 μm	30,3	28,8
> 355 μm	24,9	24,3
> 300 μm	7,2	7,9
> 150 μm	17,6	18,2
> 75 μm	10,5	10,5
> 63 μm	1,9	1,7
> 45 μm	2,4	2,5
< 45 μm	5,2	6,1

to riguarda le fibre di vetro, sono stati realizzati degli impasti in cui si è inserita la lana di vetro allo stato di fiocchi, tuttavia in questo modo non è stato possibile raggiungere una buona amalgamazione tra l'argilla e le fibre, e i test effettuati sui campioni cotti hanno evidenziato proprietà meccaniche inferiori rispetto a quelle del prodotto standard. Ciò implica la necessità di avere a disposizione le fibre di vetro non sottoforma di fiocchi ma quasi allo stato di polvere o fibre corte; per raggiungere questa condizione le si è quindi sottoposte a un processo di pressatura, che ha consentito di testarle come additivo nella prova su piccola scala.

3.2 Prova industriale su piccola scala

La prova industriale su piccola scala con stampaggio manuale ha visto la realizzazione delle seguenti serie di mattoni:

- R10, realizzati con argilla rossa e 10% di sabbia, essiccati naturalmente in 11 giorni; mattoni di riferimento in quanto aventi la stessa composizione dei mattoni ottenuti dalla linea di produzione automatizzata;
- VF5, con 5% in peso di *vetro fronte*, essiccati in una cella di essiccazione in 48h;
- VF10, con 10% in peso di *vetro fronte*, essiccati naturalmente in 19 giorni;
- VR5, con 5% in peso di *vetro retro*, essiccati naturalmente in 19 giorni;
- VR10, con 10% in peso di *vetro retro*, essiccati in una cella di essiccazione in 48h;
- F5, con 5% in peso di lana di vetro in polvere, essiccati naturalmente in 35 giorni;
- C30, con 30% in peso di fanghi ceramici, essiccati in una cella di essiccazione in 100h.



Figura 3.2: *Mattoni realizzati con stampaggio manuale.*

Ogni serie realizzata comprende un numero di mattoni sufficiente per l'effettuazione delle prove di laboratorio previste, i cui risultati vengono di seguito esposti. Dall'introduzione di additivi fondenti ci si può aspettare di riscontrare per i mattoni dei valori delle proprietà tecnologiche in linea con quelle del prodotto standard, con possibili migliorie derivanti dal raggiungimento di un più alto grado di sinterizzazione,

di cui si avrebbe manifestazione rilevando un minor assorbimento d'acqua (dovuto a saturazione dei pori) e una maggior resistenza meccanica.

3.2.1 Verifica del ritiro in fase di essiccazione

La verifica del ritiro con l'utilizzo del retrattometro è servita per valutare le eventuali modifiche del comportamento in essiccazione apportate dall'utilizzo di vetro al posto della sabbia. Il ritiro è stato misurato sia tramite retrattometro che tramite calibro: mentre il retrattometro è posizionato al centro del pezzo e misura il ritiro in un tratto di lunghezza di circa 15 cm, con il calibro si misura la lunghezza totale del mattone. È stata osservata sempre una certa differenza tra le due misure, con un ritiro maggiore fatto segnare dalle misurazioni con calibro. La differenza è dovuta a una non uniforme contrazione del pezzo in essiccazione: l'evaporazione dell'acqua avviene in superficie, quindi dalle zone più esterne del pezzo, che sono quelle che ritirano per prime, mentre il cuore del mattone, che si mantiene umido più a lungo e ha maggiori difficoltà a eliminare l'acqua, è l'ultima parte che ritira e manifesterà un ritiro inferiore di quello misurato esternamente. Il retrattometro è appoggiato in superficie e non darà quindi una misura del ritiro del cuore, ma essendo collocato nella zona centrale del mattone è plausibile che il ritiro che esso fa segnare sia inferiore a quello misurato col calibro. La valutazione del ritiro in fase di essiccazione consente anche di determinare indicativamente se l'introduzione dell'additivo è compatibile con il ciclo di produzione attuale: il ritiro medio in essiccazione misurato per il ciclo produttivo dei mattoni standard si attesta attorno al 7,5%, e per poter introdurre un additivo in produzione è opportuno che esso non comporti un discostamento troppo marcato da questo valore, per evitare di ottenere mattoni dalle dimensioni finali diverse da quelle dichiarate. Nella verifica effettuata il confronto non è stato eseguito direttamente con i mattoni della produzione standard, ma con un mattone R10 ottenuto da una medesima miscela argillosa (contenente il 10% di sabbia) e stampato manualmente, per consentire di effettuare un confronto tra campioni che hanno seguito le stesse modalità di preparazione e la stessa curva di essiccazione. I mattoni di cui si è valutato il comportamento in essiccazione sono del tipo VF5, VF10, VR5, VR10, a cui si aggiunge un campione R realizzato con sola argilla e senza l'inclusione di alcun tipo di smagrante; le curve di Bigot ottenute sono riportate in Figura 3.3. Per il mattone di riferimento R10 si è misurato un ritiro pari al 6,02% con retrattometro e pari al 7,78% con calibro. Tenendo conto che si disponeva di un solo retrattometro e quindi si è potuta realizzare una sola misurazione per ogni

3.2 Prova industriale su piccola scala

essiccazione condotta, si possiede di un solo dato per ogni tipo di campione, il che non consente di trarre conclusioni generalizzate.

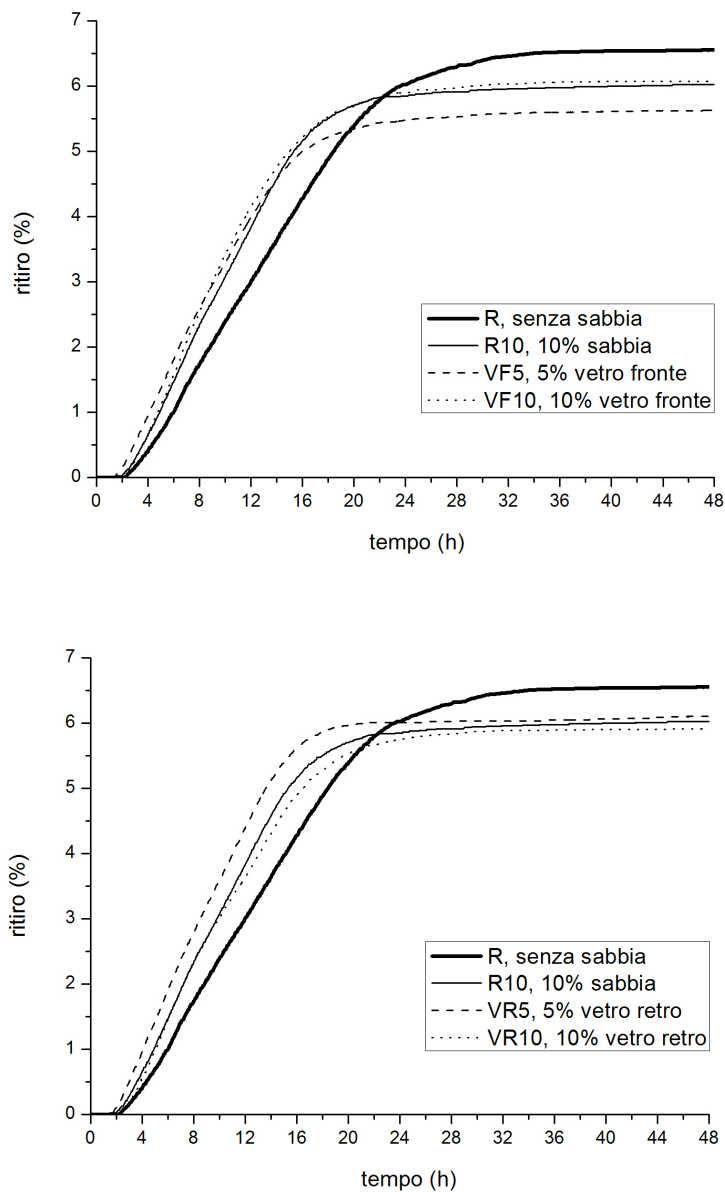


Figura 3.3: Curve di Bigot relative al comportamento in essiccazione di mattoni senza sabbia, con sabbia e con vetro CRT.

Tuttavia si può affermare che per i mattoni contenenti smagrante in forma di sabbia o vetro non si osservano grandi differenze di comportamento in essiccazione, avendo le curve di Bigot un andamento simile ed essendo i valori di ritiro misurati con retrattometro piuttosto vicini tra loro. Quindi in fase di essiccazione il ruolo del vetro

è del tutto assimilabile a quello della sabbia, e il suo utilizzo non introduce sostanziali cambiamenti in questa fase; analogamente non si osservano differenze indotte dall'impiego di *vetro fronte* o *retro*. Neppure la quantità di vetro utilizzata sembra incidere fortemente sull'entità del ritiro, anzi, sebbene ci si aspetti che quest'ultimo diminuisca all'aumentare della quantità di smagrante introdotto, nel caso del *vetro fronte* si è osservato l'effetto opposto passando dal 5% al 10% di vetro. Si ritiene ciò un fatto fortuito, e riconducibile a un numero troppo esiguo di prove effettuate e a fattori non controllabili, come ad esempio l'umidità dell'ambiente. La differenza tra una quantità di smagrante del 5% o del 10% in peso non è comunque di grande entità, maggiori cambiamenti nel ritiro si potrebbero notare da un utilizzo in percentuali molto più elevate.

Tabella 3.5: *Valori di ritiro dopo ciclo di essiccazione misurati con retrattometro.*

Mattone	Ritiro %
R	6,56
R10	6,02
VF5	5,63
VF10	6,07
VR5	6,10
VR10	5,92

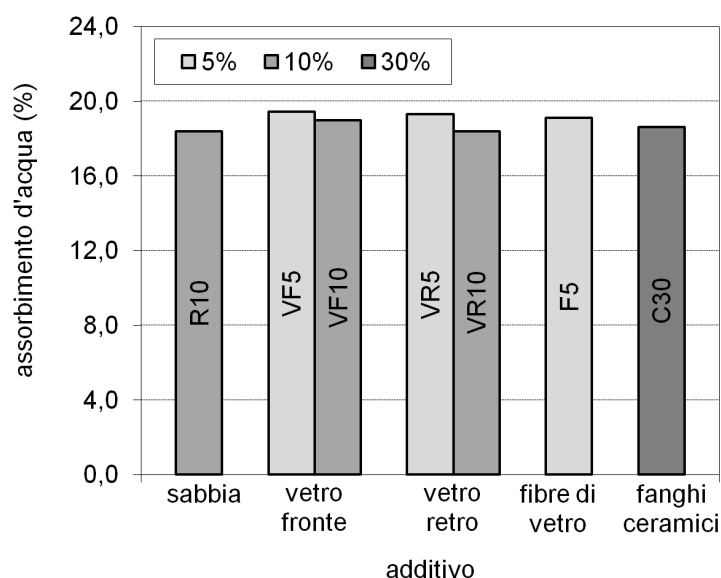
Il confronto con il campione privo di smagrante fa emergere invece alcune differenze. Si nota infatti che il mattone R è quello che ha ritirato maggiormente e con una velocità di essiccazione inferiore. Questo è in linea con le motivazioni per cui si utilizza uno smagrante, ovvero per la funzione da esso svolta di ridurre il ritiro, aiutare ad eliminare l'acqua dall'impasto, e consentire cicli di essiccazione più rapidi senza che si abbiano rotture nei pezzi.

3.2.2 Determinazione dell'assorbimento d'acqua

Nelle prove di imbibizione e assorbimento d'acqua sono state rilevate variazioni di lieve entità rispetto all'impasto base R10. I valori di velocità iniziale di assorbimento d'acqua per i mattoni contenenti vetro e fibre di vetro sono risultati essere prossimi al valore del mattone di riferimento $\left(3 \frac{kg}{m^2min}\right)$, tali da non potersi sbilanciare verso un miglioramento o peggioramento delle prestazioni indotto dalla presenza dell'additivo.

Tabella 3.6: Risultati delle prove di imbibizione e assorbimento d'acqua per i vari tipi di mattone.

Mattone	Velocità iniziale di assorbimento d'acqua $\left(\frac{kg}{m^2min}\right)$	Assorbimento d'acqua (%)
R10	3,0	18,4
VF5	3,0	19,5
VF10	2,8	19,0
VR5	2,8	19,3
VR10	2,8	18,4
F5	3,2	19,1
C30	4,3	18,6

**Figura 3.4:** Assorbimento d'acqua percentuale per i vari tipi di mattone.

Il mattone contenente fanghi ceramici ha fatto registrare un valore più alto, pari a $4,3 \frac{kg}{m^2min}$, che può far supporre la presenza di un maggior grado di porosità per tale campione, cosa che non viene però confermata dal successivo assorbimento d'acqua, in linea con quello del mattone di riferimento. L'assorbimento d'acqua percentuale dei campioni con vetro e lana di vetro è risultato in tutti i casi leggermente superiore o uguale a quello del mattone R10. L'aggiunta di vetro quindi non ha portato, come ci si poteva aspettare, a un miglioramento delle prestazioni, segno che l'influenza del vetro durante la sinterizzazione non è stata tale da formare una fase liquida viscosa in grado di portare ad una consistente saturazione dei pori. Si può comunque osservare una lieve diminuzione dell'assorbimento d'acqua passando da una quantità

di additivo del 5% al 10%, sia per il *vetro fronte* che per il *vetro retro*. In ogni caso l'introduzione di additivi non ha portato a peggioramenti significativi dal punto di vista dell'assorbimento d'acqua.

3.2.3 Determinazione della resistenza meccanica

Le proprietà meccaniche di tutti i mattoni additivati sono risultate essere migliori rispetto ai mattoni di riferimento. In presenza di vetro infatti si è misurato per i mattoni un aumento di resistenza a compressione fino al 19% rispetto ai mattoni di riferimento, e un aumento della resistenza a flessione fino al 15%. In presenza di fibre di vetro è stata registrata una resistenza a compressione media di 35,2 MPa rispetto ai 20,9 MPa dei mattoni di riferimento, e un aumento del 24% di resistenza a flessione. Nei mattoni contenenti fanghi ceramici si sono ottenuti i risultati migliori, con la resistenza a compressione che è raddoppiata e quella a flessione che ha fatto segnare un aumento del 51%, dimostrando di poter introdurre tali additivi anche in quantità consistente senza pregiudicare le proprietà del laterizio, anzi migliorandole.

Tabella 3.7: Risultati delle prove di resistenza meccanica per i vari tipi di mattone.

Mattone	Resistenza a compressione (MPa)	Resistenza a flessione (MPa)
R10	20,9	4,7
VF5	21,2	5,4
VF10	23,1	5,1
VR5	24,9	4,7
VR10	22,9	5,0
F5	35,2	5,8
C30	43,0	7,1

I risultati positivi derivanti dall'introduzione di vetro e lana di vetro come additivo sono compatibili con l'ipotesi che il vetro intervenga in fase di cottura con un'azione flussante. Vetri basso fondenti come quelli utilizzati rivestono cioè il ruolo di promotori della sinterizzazione, determinando la formazione di una fase liquida viscosa ad alta temperatura, e in questo modo possono venire a crearsi una maggior quantità di legami ceramici, che spiegherebbero la più alta resistenza a compressione rilevata.

3.2 Prova industriale su piccola scala

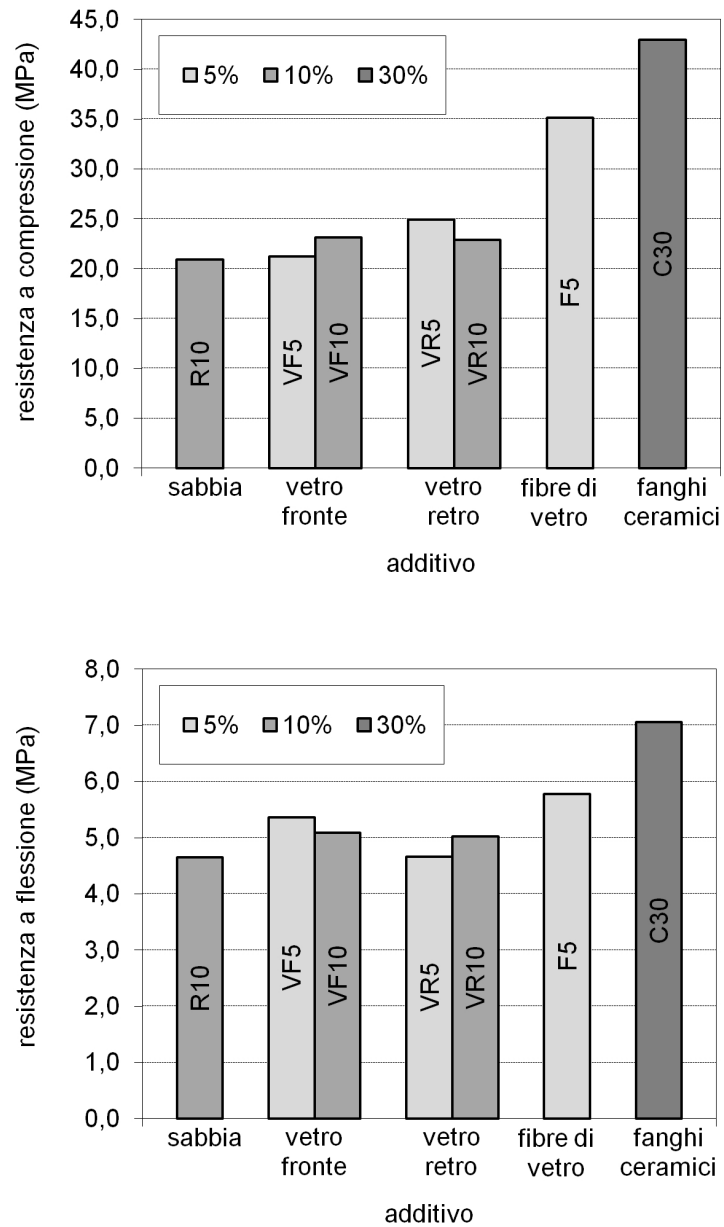


Figura 3.5: Resistenza meccanica dei vari tipi di mattone; sopra: resistenza a compressione; sotto: resistenza a flessione.

3.2.4 Determinazione della resistenza all'abrasione

I valori di resistenza all'abrasione sono risultati in linea con quelli dei mattoni di riferimento, sia in presenza di vetro che in presenza di lana di vetro. La resistenza all'abrasione misurata è invece nettamente inferiore in presenza di fanghi ceramici. Questa prova può dare un'idea della durezza del materiale testato; evidentemente la grande quantità (30% in peso) di fanghi ceramici aggiunti alla miscela argillosa, pur contribuendo alla formazione di legami ceramici evidenziata dalle prove di resistenza meccanica, va a pregiudicare la durezza del laterizio.

Tabella 3.8: Risultati della prova di abrasione per i vari tipi di mattone.

Mattone	Volume di materiale asportato (mm^3)
R10	3498
VF5	3498
VF10	3620
VR5	3432
VR10	2982
F5	3328
C30	1543

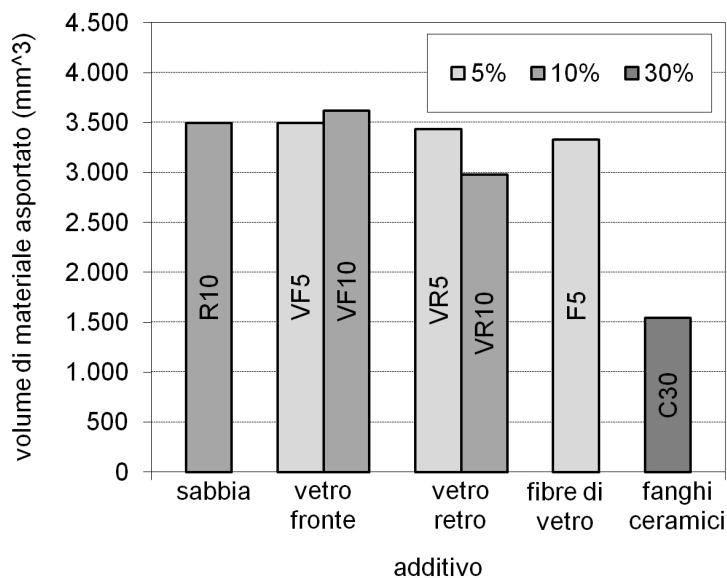


Figura 3.6: Resistenza all'abrasione per i vari tipi di mattone.

3.3 Prova industriale su larga scala

Per la prova industriale su larga scala sono state realizzate le seguenti tipologie di mattoni:

- R, realizzati con sola argilla rossa (diversa da quella utilizzata per i mattoni della prova industriale su piccola scala, ma comunque poco carbonatica e con caratteristiche simili) e privi di sabbia o di altri additivi;
- R10, realizzati con argilla rossa e 10% in peso di sabbia, mattoni di riferimento aventi la stessa composizione dei mattoni standard prodotti nello stabilimento;
- V10, con 10% in peso di vetro misto, proveniente sia dalla parte frontale (*panel*) che dalla parte posteriore (*funnel* e *neck*) di tubi catodici;
- C5, con 5% in peso di fanghi ceramici.



Figura 3.7: Alcuni dei mattoni realizzati per la prova industriale su larga scala.

Tutti le serie realizzate, comprendenti ognuna circa 400 mattoni, hanno seguito uno stesso ciclo di essiccazione di 100h in essiccatoio con temperatura massima raggiunta di 60°C e sono poi state cotte simultaneamente in un forno statico alla temperatura di 980°C. È seguita la caratterizzazione del materiale ottenuto, per poter valutare la variazione delle proprietà in seguito all'aggiunta di additivi nell'impasto; in particolar modo si è posta attenzione alle proprietà meccaniche, importanti in vista di un eventuale utilizzo del prodotto. Dagli studi riportati in letteratura per quanto riguarda il vetro, si possono avanzare alcune ipotesi preliminari. Si prevede che alla temperatura raggiunta in cottura il vetro si trovi allo stato di liquido viscoso ed è noto che in presenza di una fase liquida la sinterizzazione è favorita; il vetro può quindi esercitare un'azione flussante contribuendo alla saturazione dei pori del laterizio e facilitandone il processo di sinterizzazione. Le aspettative in merito sono quindi di poter trovare riscontro di queste ipotesi osservando un minor assorbimento d'acqua e una miglior resistenza meccanica nei mattoni additivati con vetro.

3.3.1 Determinazione dell'assorbimento d'acqua

L'assorbimento d'acqua misurato non mostra differenze troppo marcate tra i valori ottenuti per i vari mattoni. Ci si è comunque avvicinati a uno degli obiettivi che ci si attendeva di raggiungere con l'aggiunta di vetro, cioè proprio una diminuzione dell'assorbimento da parte dei laterizi. Il mattone V10 riporta infatti il valore minore tra quelli misurati, per cui si può supporre che la presenza di vetro incida nella fase di sinterizzazione con un'azione di parziale saturazione dei pori da parte della fase liquida viscosa formata dal vetro, che comporta una riduzione della porosità o delle interconnessioni tra i pori. Un minor assorbimento è di per sé un fatto positivo, in quanto la facilità ad assorbire acqua dei laterizi risulta svantaggiosa, in particolar modo per la resistenza al gelo e al disgelo, e in secondo luogo anche perchè può favorire la formazione di efflorescenze (deposito di sali in superficie) e perchè l'acqua può reagire con le inclusioni calcaree (la calce viva si trasforma in calce idrata con conseguente aumento di volume, pressione sul materiale e possibile formazione di scagliature).

La determinazione dell'assorbimento d'acqua è stata poi ripetuta anche all'Università sui provini, preliminarmente alle analisi di porosità. I dati sono stati paragonabili a quelli precedentemente ottenuti, solo nel caso del mattone R si è osservato uno scarto evidente. In ogni caso si è avuta conferma del minor assorbimento d'acqua da parte dei laterizi contenenti vetro.

Tabella 3.9: Risultati dei test di assorbimento d'acqua ottenuti nella prova industriale su larga scala.

Mattone	Velocità iniziale di assorbimento d'acqua $\left(\frac{kg}{m^2min}\right)$	Assorbimento d'acqua (%)	Assorbimento d'acqua (%), misurato all'Università
R	2,8	17,2	21,7
R10	3,0	16,9	16,5
V10	2,9	16,1	15,9
C5	3,4	18,1	17,8

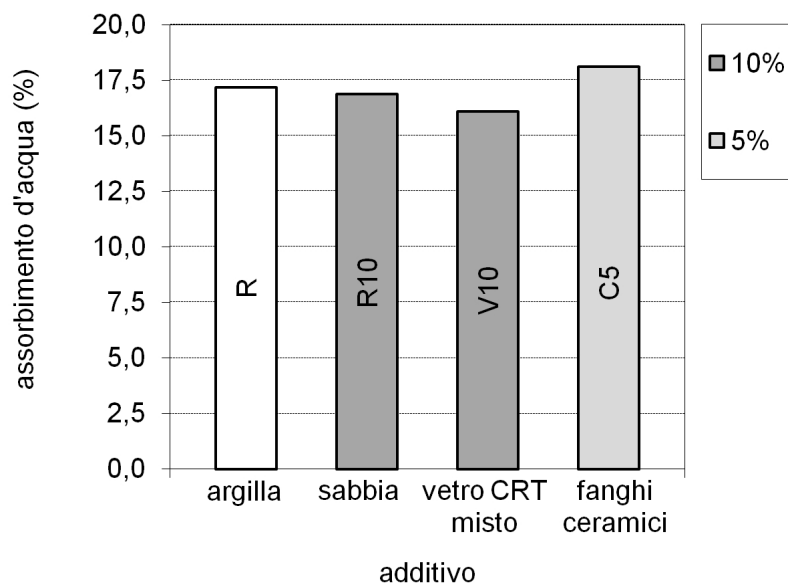


Figura 3.8: Assorbimento d'acqua percentuale dei vari tipi di mattone misurato nella prova industriale su larga scala.

3.3.2 Determinazione della resistenza meccanica

La resistenza meccanica è stata valutata con prove di compressione e di flessione su mattoni, ripetute poi all'Università su campioni più piccoli (provini cubici per la compressione, listelli per la flessione). I risultati sono di seguito proposti.



Figura 3.9: *Campioni testati all'Università (provini cubici e listelli).*

3.3.2.1 Determinazione della resistenza a compressione

Si riportano in Tabella 3.10 i valori di resistenza a compressione ottenuti dalla prova industriale. Rispetto al mattone di riferimento R10, rappresentativo dei mattoni standard prodotti nello stabilimento, l'aggiunta di vetro comporta un miglioramento della resistenza meccanica a compressione, pari al 6,2%. Il mattone di sola argilla è però quello che ha riportato i valori più elevati di resistenza. È ragionevole che all'aggiunta di sabbia corrisponda un abbassamento delle prestazioni, in quanto la sabbia comporta l'ingresso di granuli di quarzo, elemento di debolezza del laterizio. Tuttavia ci si poteva aspettare che l'introduzione di vetro potesse incrementare la resistenza meccanica per effetto di una solubilizzazione del quarzo da parte del vetro. Rimandando all'analisi XRD per ulteriori considerazioni a proposito, possiamo comunque supporre che altri fattori incidano nella resistenza meccanica di un laterizio. Durante la cottura dei mattoni si pone infatti particolare attenzione alla fase di raffreddamento, che viene eseguita lentamente (specie nell'intervallo 600-500°C) per limitare l'instaurarsi di tensioni indotte da variazioni volumetriche legate alla trasformazione allotropica β - α del quarzo. Si può quindi supporre che se il raffreddamento è sufficientemente lento da non indurre la creazione di tensioni, allora la resistenza meccanica dei laterizi non è determinata in prima istanza dalla quantità di quarzo presente. Sicuramente la resistenza è legata al grado di sinterizzazione raggiunto nel materiale ceramico, allora possiamo ipotizzare che il vetro non abbia

3.3 Prova industriale su larga scala

esercitato un'azione flussante tale da favorire la sinterizzazione, e che nel mattone di sola argilla il grado di sinterizzazione finale sia maggiore. Un'ulteriore ipotesi, meno probabile, potrebbe essere legata a diverse condizioni operative nell'ottenimento delle varie serie di mattoni, che possono aver portato a fessurazioni o difetti nei pezzi: ad esempio diverse condizioni di umidità durante l'essiccazione (che avviene in controllo di temperatura ma non di umidità) o un diverso collocamento dei mattoni all'interno del forno, associato a zone di diversa temperatura al suo interno. È bene ricordare comunque che, sebbene con vetro si siano ottenute prestazioni inferiori rispetto al mattone di sola argilla, normalmente il ciclo di produzione dei mattoni prevede sempre la presenza di sabbia nell'impasto, e il confronto con il mattone R10 contenente sabbia evidenzia prestazioni paragonabili e leggermente migliori da parte dei mattoni con vetro.

Tabella 3.10: Risultati dei test di resistenza a compressione ottenuti nella prova industriale su larga scala.

Mattone	Resistenza a compressione (MPa)
R	27,7
R10	22,5
V10	23,9
C5	25,8

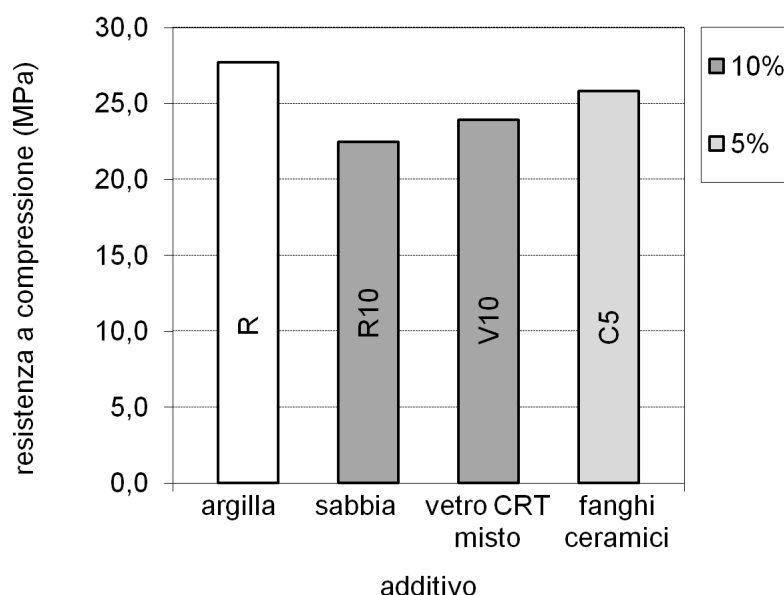


Figura 3.10: Resistenza a compressione dei vari tipi di mattone misurata nella prova industriale su larga scala.

3.3.2.2 Resistenza a compressione misurata all'Università

Riportiamo separatamente i risultati delle prove di compressione condotte all'Università, in quanto effettuate su campioni di dimensioni diverse, il che non consente un confronto immediato dei dati ottenuti nei due casi. La classifica delle prestazioni rimane invariata, con la miglior resistenza a compressione fatta registrare dal mattone R di sola argilla, seguito dal mattone V10 con vetro e dal mattone R10 con sabbia. Il campione V10 riporta un aumento di resistenza meccanica del 19,2% rispetto al campione di riferimento R10. Le dimensioni dei campioni sottoposti a prova (12x12x12 mm) differiscono notevolmente da quelle dei mattoni testati precedentemente, perciò per operare un confronto si farà riferimento all'applicazione della statistica di Weibull (nonostante questa si presti meglio alle prove meccaniche di flessione).

Tabella 3.11: Risultati dei test di resistenza a compressione ottenuti all'Università per la prova industriale su larga scala.

Mattone	Resistenza a compressione (MPa)
R	22,5
R10	12,5
V10	14,9
C5	18,1

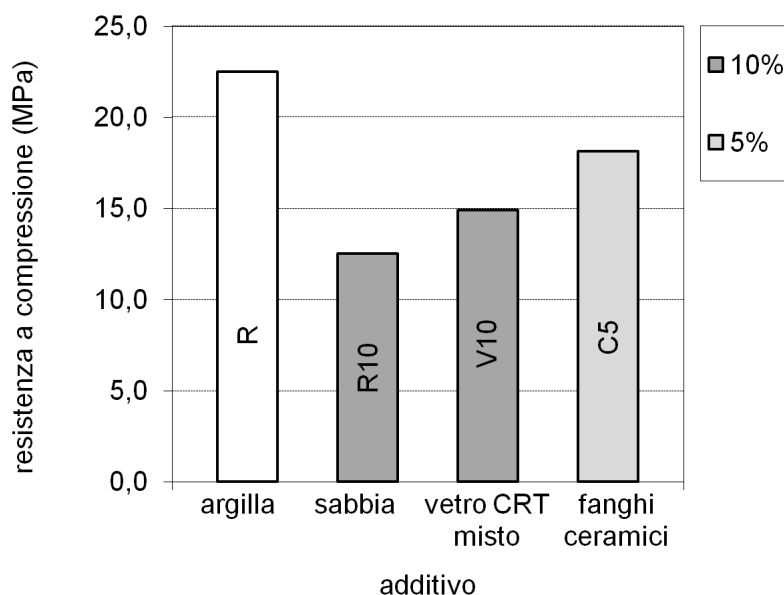


Figura 3.11: Resistenza a compressione dei vari campioni misurata all'Università per la prova industriale su larga scala.

3.3.2.3 Determinazione della resistenza a flessione

I risultati ottenuti per la resistenza meccanica a flessione sono in linea con quelli ottenuti per la resistenza meccanica a compressione. Anche in questo caso si individua come mattone più prestazionale quello di sola argilla, seguito da quello con vetro e dal mattone con sabbia. Il mattone V10 con vetro riporta un aumento di resistenza a flessione del 2,8% rispetto al mattone con sabbia R10, un aumento modesto che può far parlare di prestazioni in linea tra i due mattoni. In ogni caso l'introduzione di vetro non ha apportato miglioramenti alla resistenza meccanica rispetto al mattone R, per cui la situazione non si discosta da quanto già detto nel caso della resistenza a compressione e valgono le stesse considerazioni.

Tabella 3.12: Risultati dei test di resistenza a flessione ottenuti nella prova industriale su larga scala.

Mattone	Resistenza a flessione (MPa)
R	4,62
R10	3,19
V10	3,28
C5	4,51

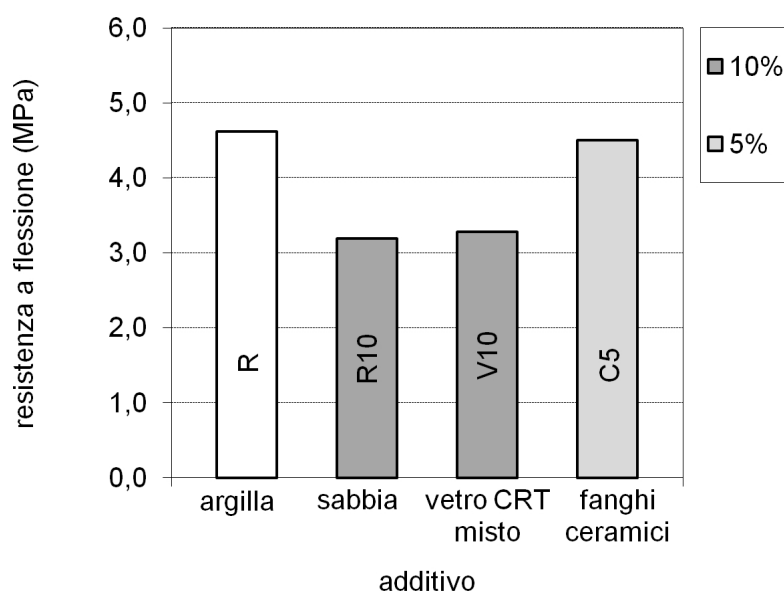


Figura 3.12: Resistenza a flessione dei vari tipi di mattone misurata nella prova industriale su larga scala.

3.3.2.4 Resistenza a flessione misurata all'Università

I risultati delle prove a flessione effettuate all'Università si distinguono leggermente dagli altri ottenuti nell'ambito della resistenza meccanica. In questo caso il campione contenente vetro risulta meno prestazionale rispetto al campione con sabbia, visto che al campione V10 si associa un calo di resistenza del 5,5% rispetto al campione R10. Si tratta comunque di un calo modesto, che consente di paragonare i due campioni e di considerarli aventi un comportamento simile dal punto di vista della resistenza a flessione, o più in generale della resistenza meccanica. Si osserva inoltre come il campione contenente fanghi risulti essere il campione con la più alta resistenza a flessione (comunque in linea con il campione R, come per la prova a flessione effettuata sui mattoni).

Tabella 3.13: Risultati dei test di resistenza a flessione ottenuti all'Università per la prova industriale su larga scala.

Mattone	Resistenza a flessione (MPa)
R	5,22
R10	3,81
V10	3,60
C5	5,53

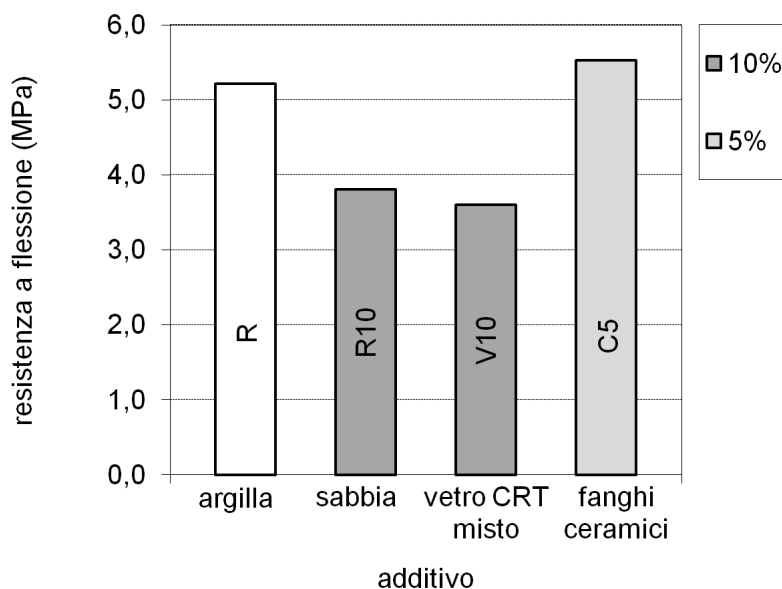


Figura 3.13: Resistenza a flessione dei vari listelli misurata all'Università per la prova industriale su larga scala.

3.3.2.5 Approccio statistico di Weibull

Data la notevole differenza di volume tra i campioni sottoposti a prove meccaniche (mattoni in un caso, e piccoli listelli o cubetti nell'altro) non è scontato che i dati ottenuti siano tra loro confrontabili. Si è ricorso quindi all'applicazione della statistica di Weibull a tutti i dati di resistenza meccanica (sebbene l'approccio sia più adatto alla flessione e meno al caso della compressione). Per ogni campione testato si sono quindi ordinati i valori di resistenza, si è calcolata la probabilità di sopravvivenza con l'Equazione 2.4 e l'interpolazione lineare dei dati ha fornito i valori del modulo di Weibull m e di σ_0 , serviti come punto di partenza per le successive valutazioni. Un aspetto importante dell'analisi statistica dei dati è che la resistenza diventa funzione del volume. Campioni più grandi hanno probabilità maggiori di avere difetti più grandi e perciò hanno probabilità maggiori di cedere a valori di sforzo inferiori. Analizzando il caso della compressione si vede subito che questa considerazione non trova riscontro nei dati raccolti in quanto per i campioni più grandi (i mattoni) si sono misurati valori di resistenza superiori e distanti da quelli ottenuti per i campioni più piccoli di medesima composizione. L'analisi statistica di Weibull trova quindi scarsa efficacia nel caso in esame di resistenza a compressione. Tuttavia la si è applicata comunque per rendere evidenza della notevole disparità dei dati ottenuti nell'uno e nell'altro caso. Si è scelto quindi arbitrariamente uno standard comune, di dimensioni 100x100x100 mm, e si è stimata la σ_0 che corrisponderebbe a tale standard a partire dai dati noti ottenuti sui mattoni e sui provini cubici. Per fare questo si è utilizzata l'Equazione 2.5, dove σ_1 corrisponde alla σ_0 calcolata dai campioni, σ_2 corrisponde alla σ_0 da calcolare per lo standard, V_2 è il volume scelto per lo standard, V_1 è il volume noto dei campioni, m è il modulo di Weibull noto dei campioni. Chiaramente, date le premesse, quando si va a stimare

Tabella 3.14: Valori di σ_0 calcolati per mattoni, provini e per uno standard comune a partire dai dati di resistenza a compressione.

Mattone	$\sigma_{0,mattone}$ (MPa)	$\sigma_{0,provino}$ (MPa)	$\sigma_{0,standard}$ stimata dai mattoni (MPa)	$\sigma_{0,standard}$ stimata dai provini (MPa)
R	28,6	21,4	29,8	4,9
R10	23,0	12,0	23,8	2,1
V10	24,1	15,5	24,9	5,7

σ_0 per lo standard partendo dai dati noti per i mattoni si trova un valore superiore alla σ_0 dei mattoni, poichè lo standard ha un volume inferiore a quello di un mattone e la statistica di Weibull stima che cederebbe a un valore di sforzo superiore.

Viceversa, partendo dai provini, si trova per lo standard un valore di σ_0 inferiore al loro, poichè il volume dello standard è molto maggiore del volume di un provino. Le σ_0 calcolate per lo standard nei due casi dovrebbero avere dei valori vicini tra loro se i dati ottenuti fossero confrontabili, invece emerge un notevole divario tra i valori ottenuti. I dati sarebbero confrontabili se i valori di resistenza ottenuti per i provini più piccoli fossero molto più alti; l'ipotesi che possiamo avanzare è quella di aver introdotto un maggior numero di difetti superficiali creando i provini (che sono stati ricavati tramite taglio dai mattoni). In tal modo sarebbe giustificato il fatto che i provini cedono a un valore di sforzo inferiore a quello di campioni dal volume molto maggiore, come i mattoni (ricordando comunque che la statistica di Weibull non si presta propriamente alla descrizione dei risultati di resistenza a compressione).

Nel caso della flessione (a 3 punti), una volta noti i valori di σ_0 e m ricavati dalla rottura di listelli e mattoni, si è voluta stimare la σ_0 che si otterrebbe eseguendo una flessione a 4 punti su provini di dimensioni 40x4x3 mm (standard americano), tramite l'Equazione 2.8. In questo caso si noti come, in accordo con la statistica di

Tabella 3.15: Valori di σ_0 calcolati per mattoni, provini e per uno standard comune a partire dai dati di resistenza a flessione.

Mattone	$\sigma_{0,mattone}$ (MPa)	$\sigma_{0,provino}$ (MPa)	$\sigma_{0,standard}$ stimata dai mattoni (MPa)	$\sigma_{0,standard}$ stimata dai provini (MPa)
R	4,8	5,1	7,5	7,9
R10	3,2	3,6	3,9	5,0
V10	3,5	4,1	7,6	7,8

Weibull, i dati di partenza mostrino effettivamente una resistenza meccanica più elevata per i provini di dimensioni inferiori, cioè i listelli, rispetto ai mattoni, aventi un volume maggiore (si confrontino a proposito i dati di Tabella 3.12 e Tabella 3.13). Anche la stima di σ_0 per lo standard porta a risultati congruenti con le aspettative: le σ_0 calcolate a partire da mattoni sono infatti prossime a quelle calcolate a partire dai provini (solo nel caso del campione R10 si osserva un divario un po' elevato). Questo ci consente di concludere che i risultati ottenuti dalle prove a flessione sono attendibili e tra loro confrontabili.

3.3.3 Determinazione della resistenza all'abrasione

La prova di resistenza all'abrasione dà un'idea di quella che sarà l'usura del materiale una volta in esercizio, quindi un minor volume di materiale asportato durante la prova va inteso come una miglior resistenza all'abrasione. I risultati individuano la resistenza migliore nel mattone di sola argilla, mentre a quello con 10% di sabbia è associato il maggior volume di materiale asportato. La resistenza all'abrasione in presenza di additivi come vetro e fanghi ceramici non subisce quindi un calo di prestazione ma risulta migliore rispetto al mattone di riferimento R10.

Tabella 3.16: Risultati dei test di resistenza all'abrasione ottenuti nella prova industriale su larga scala.

Mattone	Volume di materiale asportato (mm^3)
R	2943
R10	5026
V10	3695
C5	3676

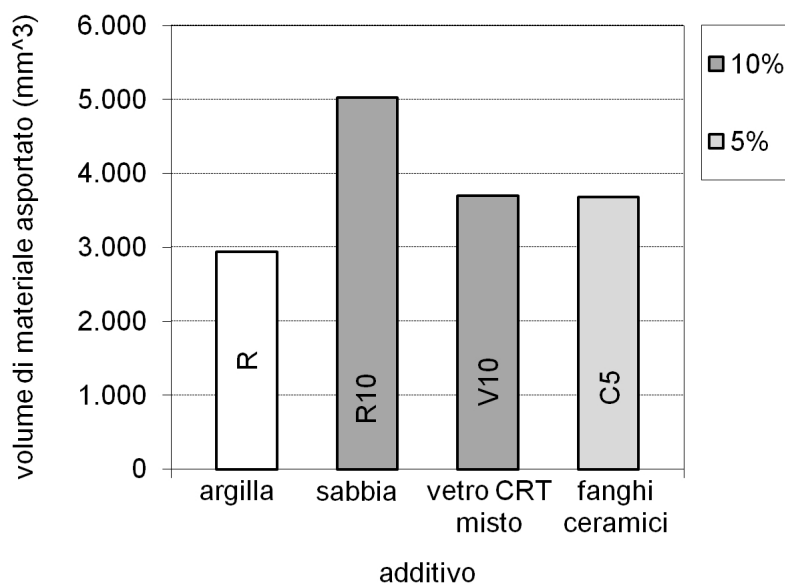


Figura 3.14: Resistenza all'abrasione dei vari tipi di mattone misurata nella prova industriale su larga scala.

3.4 Prove esterne

Si descrivono qui i risultati delle prove effettuate al di fuori dello stabilimento. Si tratta di un test di cessione affidato a una ditta esterna, e delle analisi XRD, di porosità e modulo elastico eseguite all'Università.

3.4.1 Test di cessione

Per valutare la tematica degli aspetti ambientali legati al progetto ci si è limitati ad eseguire una prova che ne è rappresentativa, il test di cessione: tale prova fornisce una valutazione di quanto l'additivo introdotto possa influenzare il rilascio di sostanze inquinanti o nocive per l'uomo e l'ambiente.

Sono stati sottoposti a test di cessione tre campioni della prova industriale su piccola scala, R10, VF10 e VR10. In base ai risultati ottenuti tutti i parametri misurati presentano concentrazioni inferiori ai rispettivi limiti previsti[27]. In particolare, nell'ottica di una valutazione dell'impatto ambientale dovuto a un eventuale rilascio di piombo, era interessante verificare l'entità del rilascio di tale elemento per il campione contenente *vetro retro*. La cessione di piombo, in questo campione come negli altri due, è risultata comunque inferiore al limite di rilevabilità; si può pertanto supporre una avvenuta inertizzazione del piombo all'interno della matrice ceramica. Altro elemento interessante da controllare è il bario, per la sua presenza in particolare

Tabella 3.17: Risultati dei test di cessione eseguiti sui campioni R10, VF10, VR10.[27]

Sostanza	R10	VF10	VR10	limiti di legge	U.M.
fluoruri	0,78	0,41	0,28	1,5	mg/l
cloruri	1,7	1	1	100	mg/l
nitrati	0,1	0,2	2	50	mg/l
solfati	2,3	2,5	2,5	250	mg/l
bario	0,031	0,039	0,034	1	mg/l
cromo	33	17	27	50	μg/l
piombo	N.D.	N.D.	N.D.	50	μg/l
vanadio	65	14	17	250	μg/l

nel *vetro fronte*. Rispetto al valore di 0,031 mg/l ottenuto per il campione R10, si è effettivamente rilevato un aumento per i campioni VR10, 0,034 mg/l, e VF10, 0,039 mg/l; i valori risultano comunque molto inferiori rispetto al limite di legge fissato a 1 mg/l.

3.4.2 Analisi XRD

I laterizi sono costituiti per una parte consistente da fase vetrosa amorfa, nella quale sono immersi silicati e alluminio silicati poco cristallizzati insieme a una quantità rilevante di quarzo. La presenza di quarzo può rappresentare un problema per i laterizi, poiché al raffreddamento, intorno a 573°C si verifica la trasformazione allotropica dislocativa da quarzo beta a quarzo alfa, che comporta una certa contrazione volumetrica e di conseguenza l'instaurazione di tensioni nella matrice che possono favorire il propagarsi della rottura quando il materiale verrà caricato. Si ritiene perciò che una maggior quantità di quarzo presente nei laterizi può comportare una diminuzione della loro resistenza meccanica, e si è posta particolare attenzione a come varia la quantità di quarzo presente al variare della quantità di additivi introdotti.

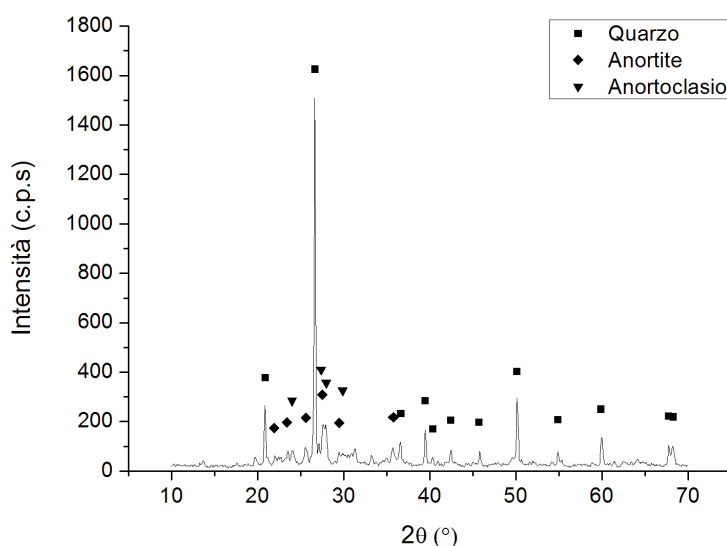


Figura 3.15: *Diffratogramma del campione R10, contenente il 10% di sabbia.*

Tutti i diffratogrammi ottenuti sono stati sottoposti ad uno *smoothing* per eliminare il rumore eventualmente presente e analizzati con il software *Match!* per consentire l'identificazione delle fasi presenti nei campioni. Consideriamo come riferimento il pattern XRD di Figura 3.15 ottenuto per il mattone R10. Poiché le altezze dei picchi sono proporzionali alla quantità di fase presente, si può affermare che la fase in esso preponderante è il quarzo, identificato da una serie di picchi ben delineati, di cui quello a $26,63^{\circ}$ ha un'intensità particolarmente elevata rispetto agli altri. Vi sono poi una serie di picchi minori, attribuiti per lo più alle fasi anortite e anortoclasio,

due tipi di feldspati. La situazione negli altri campioni è del tutto riconducibile a questa, con il quarzo che si distingue sempre come fase principale e con la presenza secondaria di picchi probabilmente attribuibili a feldspati o minerali argillosi in quantità minore (come ortoclasio, labradorite, microclino, illite, oltre ai già citati anortite e anortoclasio).

La presenza di feldspati trova spiegazione in riferimento alla composizione dell'argilla e alle modifiche che essa può subire durante la cottura. Si pensi ad esempio alla caolinite, di formula generale $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$; in fase di cottura intorno ai $600^\circ C$ viene eliminata l'acqua di costituzione, ottenendo dei metacaolini di formula $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Questi ultimi possono reagire con ossidi alcalini o alcalino terrosi come CaO , K_2O , Na_2O , eventualmente introdotti dagli additivi come il vetro o presenti tra le materie prime dei laterizi. L'interazione porta alla formazione di feldspati come l'anortite ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), feldspati alcalini ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) e feldspatoidi alcalini ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$, $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$, $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$).

In Figura 3.16 e in Figura 3.17 è riportato il confronto effettuato tra l'intensità dei picchi del quarzo al variare della quantità di vetro CRT introdotto. Il ruolo del vetro nei laterizi è quello di intervenire con un'azione solubilizzante, interagendo con i cristalli di quarzo e favorendo la loro scomparsa. Tale effetto si va a sommare alla medesima azione normalmente svolta dalla fase vetrosa amorfa del laterizio che, specie all'aumentare della temperatura, aumenta di quantità e diventa meno viscosa favorendo il processo di solubilizzazione dei cristalli di quarzo. Ciò che ci si aspetta dall'introduzione di vetro è quindi che la quantità di quarzo all'interno dei laterizi diminuisca. I risultati delle analisi non rispecchiano però perfettamente questa situazione. Limitandoci a valutare i mattoni R, R10 e V10 della prova industriale su larga scala, più affidabile, le intensità dei picchi ottenuti sono coerenti con le aspettative, mostrando che la presenza di 10 % in peso di vetro porta a un significativo abbassamento del livello di quarzo nei mattoni, mentre la presenza di sabbia comporta un aumento dell'intensità dei picchi. Estendendo l'analisi ai campioni contenenti vetro della prova industriale su piccola scala, si nota che mentre le altezze dei picchi dei mattoni con vetro al 10% sono paragonabili a quelle del mattone V10 sopra citato, la situazione dei mattoni con vetro al 5% è più anomala. Il picco del mattone VF5 è infatti di altezza paragonabile al mattone di sola argilla, e quello del mattone VR5 è addirittura più alto del mattone contenente sabbia.

Si può quindi ritenere che una percentuale del 5% di vetro non sia sufficiente per indurre modificazioni significative della quantità di quarzo nei laterizi. All'interno del laterizio le particelle di vetro rimangono probabilmente isolate senza aver

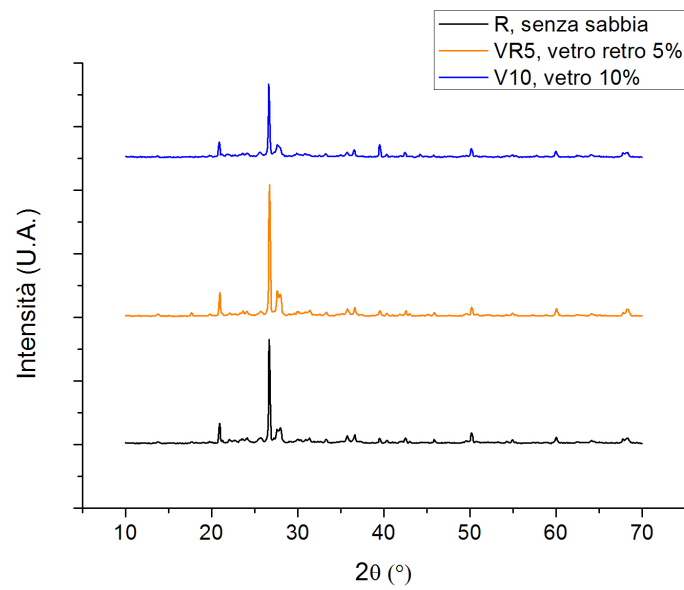


Figura 3.16: Confronto tra i diffattogrammi ottenuti al variare della quantità di vetro CRT introdotto.

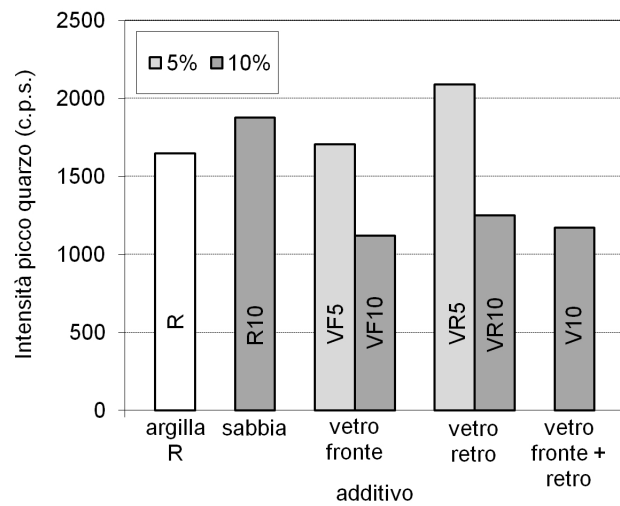


Figura 3.17: Confronto tra le intensità del picco del quarzo al variare della quantità di vetro CRT introdotto.

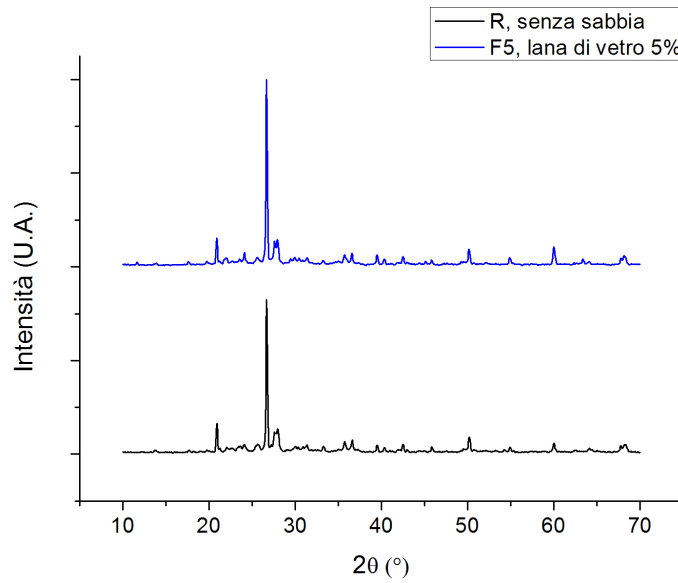


Figura 3.18: Confronto tra i diffrattogrammi ottenuti al variare della quantità di lana di vetro introdotta.

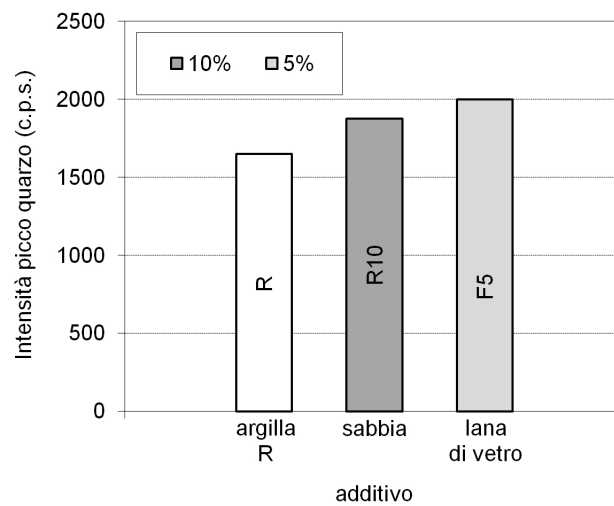


Figura 3.19: Confronto tra le intensità del picco del quarzo al variare della quantità di lana di vetro introdotta.

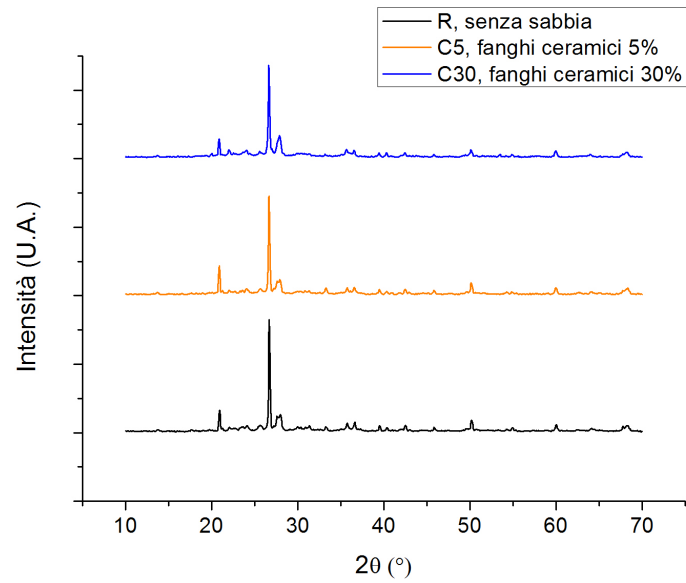


Figura 3.20: Confronto tra i diffrattogrammi ottenuti al variare della quantità di fanghi ceramici introdotti.

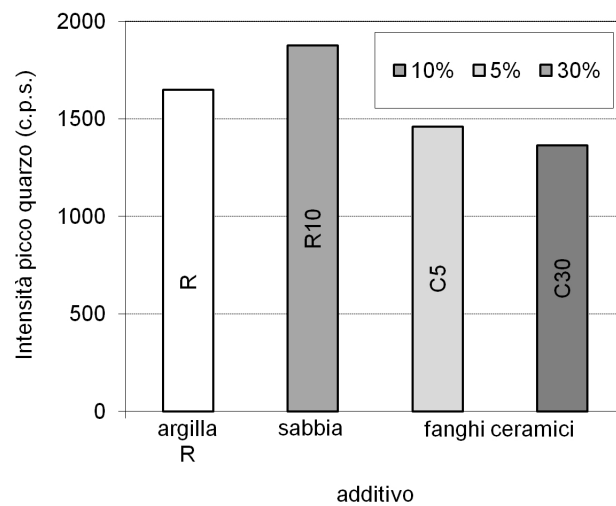


Figura 3.21: Confronto tra le intensità del picco del quarzo al variare della quantità di fanghi ceramici introdotti.

la possibilità di formare un reticolo interconnesso tale da consentire il processo di solubilizzazione del quarzo. Ancora, è possibile effettuare un confronto con la ricerca di A.S. Smith[10], in cui si afferma che la dimensione delle particelle di vetro gioca un ruolo importante nell'esercitare l'azione flussante, e a tale proposito vi si sono utilizzate particelle dalle dimensioni inferiori a 100 μm ; in questo caso allora le dimensioni delle particelle del vetro utilizzato, inferiori a 2 mm, potrebbero essere risultate eccessivamente grandi. Infine si può ipotizzare che nella prova di piccola scala con stampaggio manuale, non automatizzata e standardizzata, possano aver influito delle variabili di processo non controllabili.

Si può poi correlare l'intensità dei picchi ai risultati delle prove meccaniche, ricordando che a una maggior quantità di quarzo dovrebbe corrispondere una minor resistenza meccanica. Si ottiene effettivamente che, in presenza del 10% di vetro, a una minor altezza del picco rispetto a quello del mattone di riferimento con sabbia R10 corrisponde una maggior resistenza meccanica evidenziata dalle prove di compressione e flessione. La comparazione tra i diffrattogrammi non spiega invece la maggior resistenza meccanica del mattone di sola argilla, che presenta anche una maggior quantità di quarzo rispetto al mattone V10. Analoga considerazione vale anche nel caso del mattone con fibre di vetro che, se comparato con i mattoni R e R10, presenta sia i picchi di quarzo con la maggior intensità che la miglior resistenza meccanica; anche in questo caso l'introduzione del 5% di additivo non ha consentito di abbassare la quantità di quarzo nel laterizio.

Riassumendo, l'introduzione di vetro al 5% o al 10% in peso non determina un miglioramento della sinterizzazione rispetto alla realizzazione di mattoni di sola argilla. Eseguendo però il confronto con i mattoni comprendenti sabbia, la situazione cambia e vede tutti i mattoni contenenti vetro caratterizzati da una miglior resistenza meccanica. Se il guadagno in termini di sinterizzazione è diverso nei due casi, l'utilizzo di vetro al 10% consente comunque di ridurre la quantità di quarzo, che potrebbe eventualmente consentire di effettuare raffreddamenti più rapidi in cottura con un conseguente aumento di produttività.

Nel caso dei fanghi ceramici, all'aumentare della loro quantità introdotta si osserva un graduale abbassamento dei picchi di quarzo; è probabile che il loro inserimento comporti un aumento della quantità di fase amorfa nel laterizio, che agisce solubilizzando i cristalli di quarzo. La correlazione con le prove meccaniche fornisce risultati coerenti: rispetto al mattone di riferimento R10, all'aumentare della percentuale di fanghi ceramici, quindi a una minor quantità di quarzo presente, corrisponde un aumento della resistenza meccanica.

3.4.3 Analisi di porosità

Le analisi di porosità con il picnometro sono state effettuate prima su piccoli blocchetti di laterizio e successivamente sullo stesso materiale ridotto in polvere, consentendo di determinare rispettivamente la percentuale di porosità aperta (pori comunicanti con l'esterno) e la percentuale di porosità chiusa (pori interni al materiale e non comunicanti con l'esterno). Un primo dato che evince dai risultati è l'elevato valore di porosità dei laterizi in generale: oltre il 40% del volume è costituito da pori. Una seconda considerazione riguarda la tipologia dei pori: la percentuale di porosità chiusa è minima e quasi la totalità dei pori è di natura aperta. Le due informazioni ci consentono di figurarci i laterizi come aventi una struttura "spugnosa" costituita per la maggioranza da pori interconnessi, a cui è dovuta la facilità con la quale i laterizi assorbono l'acqua, osservata nelle prove di assorbimento.

Tabella 3.18: Risultati delle analisi di porosità per i vari tipi di mattone.

Mattone	Porosità aperta (%)	Porosità chiusa (%)
R	43,2	0,43
R10	41,1	0,31
V10	41,5	0,37
C5	43,0	0,42

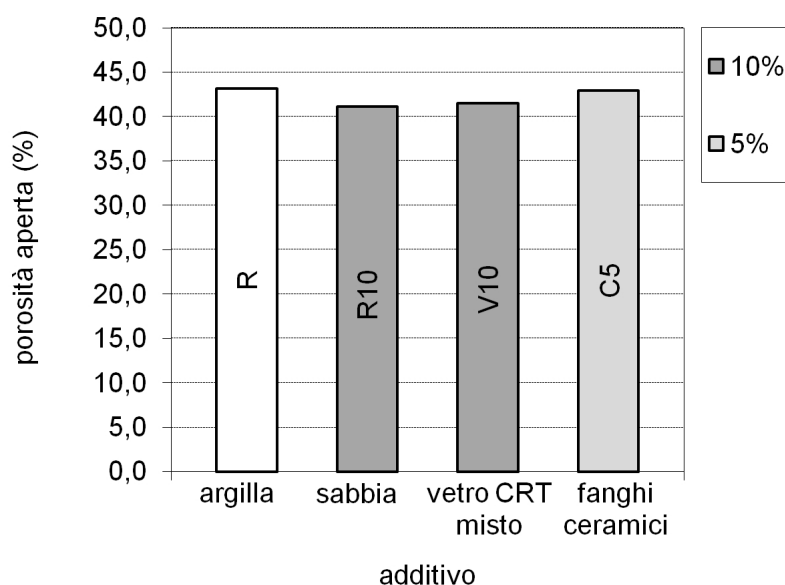


Figura 3.22: Porosità aperta percentuale dei vari tipi di mattone.

Passando ad un confronto tra i diversi tipi di mattoni realizzati, per i campioni R e C5 si è misurata una porosità aperta attorno al 43%, mentre per i campioni R10 e V10 si sono misurati dei valori leggermente più bassi, intorno al 41%. I risultati sono coerenti con la prova di assorbimento d'acqua, in cui i campioni contenenti vetro e sabbia sono effettivamente quelli che assorbono meno acqua (anche in questo caso si erano comunque osservate variazioni di lieve entità). Si può ipotizzare una parziale variazione della struttura del laterizio (divenuta meno porosa) dopo l'aggiunta di vetro. L'effetto sarebbe dovuto a un'azione di saturazione dei pori da parte della fase liquida formata dal vetro durante la cottura, anche se non troppo marcata visto il simile valore di percentuale di porosità osservato nel campione contenente sabbia. Non essendoci comunque variazioni di porosità troppo significative, si può affermare che in seguito all'aggiunta di additivi i laterizi mantengono sostanzialmente la loro porosità caratteristica; possibili miglioramenti potrebbero essere raggiunti con temperature di cottura superiori ai 1000°C, alle quali la fase liquida formata dal vetro potrebbe saturare i pori in una misura maggiore.

3.4.4 Analisi di modulo elastico

Le analisi di modulo elastico con metodo acustico hanno evidenziato come i laterizi testati abbiano valori modesti del modulo di Young. Dalle due misure ottenute percuotendo ogni listello su due diverse facce (in un caso la direzione di vibrazione è perpendicolare al piano a cui appartiene la faccia più estesa, nell'altro caso la vibrazione è nel piano) non si sono osservate significative differenze; si riportano perciò i valori medi di modulo elastico ricavati da esse.

Tabella 3.19: *Modulo elastico misurato per i vari campioni.*

Mattone	Modulo elastico (GPa)
R10	4,9
V10	4,7
C5	6,1

Rispetto al campione di riferimento R10, che ha un modulo di 4,9 GPa, si è osservata una leggera riduzione in presenza di vetro e un aumento con i fanghi ceramici. Il modulo elastico dipende dalla capacità dei legami chimici di stirarsi e la presenza di pori o cricche nel materiale rappresenta un limite per questo aspetto. Potremmo ipotizzare che il maggior valore di modulo del campione C5 rispetto al campione

R10 sia legato a una minor presenza di microcricature, legata a sua volta alla minor quantità di quarzo evidenziata dalle analisi diffrattometriche; tuttavia non si riesce a motivare in simil modo anche il valore di modulo del campione V10. Più in generale, si possono spiegare i bassi valori di modulo elastico misurati in riferimento alla elevata percentuale di porosità rilevata nei laterizi.

4 Conclusioni

Lo studio, incentrato principalmente sull'utilizzo di vetro di tubi catodici come additivo, ha dimostrato la fattibilità dell'introduzione di tale vetro nel ciclo di produzione dei laterizi. La prova industriale su larga scala ha evidenziato che la sostituzione della sabbia, normalmente impiegata come smagrante, con vetro in quantità del 10% in peso può portare a dei vantaggi nelle proprietà finali dei mattoni. La resistenza meccanica migliora: si sono osservati aumenti modesti di resistenza a compressione (passata da 22,5 MPa dei mattoni con sabbia a 23,9 MPa dei mattoni con vetro) e risultati paragonabili di resistenza a flessione (passata da 3,19 Mpa dei mattoni con sabbia a 3,28 MPa dei mattoni con vetro); i dati sono stati confermati anche dalle prove effettuate all'Università su campioni di volume inferiore ai mattoni.

I risultati sono meno incoraggianti confrontando i mattoni contenenti vetro con mattoni di sola argilla senza sabbia, evidenziando una resistenza meccanica più elevata per i secondi; si tenga conto però che tale composizione non viene mai adottata perchè la mancanza di sabbia comporta problemi in fase di essiccazione.

L'assorbimento d'acqua mostra un leggero miglioramento in presenza di vetro (17,2% per il mattone senza sabbia, 16,9% con sabbia, 16,1% con vetro) così come la percentuale di porosità aperta (43,2% senza sabbia, 41,1% con sabbia, 41,5% con vetro). Il ruolo che si attribuisce al vetro è quello di svolgere un'azione flussante, formando una fase liquida ad alta temperatura che faciliti la sinterizzazione dei laterizi e saturi parzialmente i pori. Inoltre si ritiene che favorisca il processo di solubilizzazione dei cristalli di quarzo, cui dovrebbe corrispondere una più alta resistenza meccanica per riduzione del tensionamento nella matrice. Le diffrazioni ai raggi X hanno effettivamente mostrato una minor quantità di quarzo nei mattoni con 10% di vetro; sebbene la loro resistenza meccanica sia inferiore ai mattoni di sola argilla, la minor presenza di quarzo è positiva e potrebbe far pensare di effettuare raffreddamenti più rapidi in fase di cottura con un conseguente aumento di produttività.

Allargando i risultati alla prova industriale su piccola scala, in cui si è testata anche l'introduzione del 5% in peso di vetro, si ricava che con tale percentuale: non si è ottenuto una riduzione dell'assorbimento d'acqua; è comunque migliorata leggermente

la resistenza meccanica; non è stata ridotta la quantità di quarzo del laterizio. Si avanza l'ipotesi che, con un'aggiunta del 5% in peso, le particelle di vetro rimangono isolate e si ritiene migliore il 10% come quantità da introdurre. Tutti i mattoni realizzati sono rientrati comunque negli standard di qualità previsti dalle norme; anche nel test di cessione effettuato si sono ottenute concentrazioni inferiori ai limiti previsti.

Parallelamente si è valutata anche l'introduzione come additivi di lana di vetro e di fanghi ceramici, derivanti da altre produzioni industriali. Si è osservato un leggero peggioramento dell'assorbimento d'acqua ma un buon miglioramento della resistenza meccanica in entrambi i casi. Evidenziando un limite nella necessità di avere a disposizione le fibre di vetro quasi allo stato di polvere per garantire l'amalgamazione dell'impasto, si è comunque avuta conferma della fattibilità di aggiungere tali additivi alle miscele argillose per laterizi.

Ringraziamenti

Desidero qui ringraziare semplicemente tutti coloro che hanno contribuito a farmi raggiungere il traguardo della laurea: il ringraziamento è collettivo, va a chi mi ha mantenuto, insegnato, agli amici, a tutte le cose che per me contano e mi fanno star sereno e proseguire per la mia via.

Questa tesi in particolare nasce dal contributo di alcune persone, che ringrazio sentitamente: l'ing. Enrico Bernardo, sempre gentile e disponibile, che mi ha spesso fornito consigli e spiegazioni all'occorrenza; il dott. Francesco Stangherlin, l'arch. Franco Favaro e tutta la Terreal Italia che mi hanno proposto e dato la possibilità di sviluppare quest'attività, consentendomi di portarla a termine in un ambiente familiare motivandomi e supportandomi durante il suo svolgimento.

Bibliografia

- [1] Bernardo, E. e G. Scarinci (A.A. 2011-2012). Lezioni del corso di Scienza e Tecnologia dei Materiali per Ingegneria Meccanica e Meccatronica, Università degli studi di Padova.
- [2] Bonomo, E. (A.A. 2006-2007). Studio di laterizi innovativi ottenuti tramite l'introduzione di materiale vetroso di scarto negli impasti, *Tesi di Laurea in Ingegneria dei Materiali*, Università degli studi di Padova.
- [3] Rambaldi, E. (A.A. 2003-2004). Progettazione e sviluppo di nuovi impasti per materiali ceramici tradizionali: studio delle correlazioni tra composizione, microstruttura e proprietà meccaniche, *Tesi di Dottorato di Ricerca*, Dipartimento di Chimica Applicata e Scienza dei Materiali, Università degli studi di Bologna.
- [4] Andreola, F., L. Barbieri, A. Corradi e I. Lancellotti (2006). CRT glass state of the art A case study: Recycling in ceramic glazes. *Journal of the European Ceramic Society*, **27**, 1623–1629.
- [5] Bernardo, E. (2003). Materiali compositi innovativi a matrice vetroso e vetro-ceramica, *Tesi di Dottorato di Ricerca*, Dipartimento di Ingegneria Meccanica, settore Materiali, Università degli studi di Padova.
- [6] Nnorom, I. C., O. Osibanjo e M. O. C. Ogwuegbu (2011). Global disposal strategies for waste cathode ray tubes. *Resources, Conservation and Recycling*, **55**, 275–290.
- [7] <http://archive.basel.int/index.html>
- [8] <http://www.epa.gov/ttnchie1/ap42/ch11/final/c11s13.pdf>
- [9] Dondi, M., G. Guarini, M. Raimondo e C. Zanelli (2008). Recycling PC and TV waste glass in clay bricks and roof tiles. *Waste Management*, **29**, 1945–1951.
- [10] Smith, A. S. (2004). Recycled glass as a brick fluxing agent. In: *Sustainable Waste Management and Recycling: Glass Waste* (Thomas Telford Publishing), London (Great Britain).

-
- [11] Raimondo, M., C. Zanelli, F. Matteucci, G. Guarini, M. Dondi e J.A. Labrincha (2006). Effect of waste glass (TV/PC cathodic tube and screen) on technological properties and sintering behaviour of porcelain stoneware tiles. *Ceramics International*, **33**, 615–623.
- [12] Andreola, F., L. Barbieri, E. Karamanova, I. Lancellotti e M. Pelino (2008). Recycling of CRT panel glass as fluxing agent in the porcelain stoneware tile production. *Ceramics International*, **34**, 1289–1295.
- [13] Tung-Chai Ling, Chi-Sun Poon, Wai-Shung Lam, Tai-Po Chan e Karl Ka-Lok Fung (2011). Utilization of recycled cathode ray tubes glass in cement mortar for X-ray radiation-shielding applications. *Journal of Hazardous Materials*.
- [14] Brusatin, G., E. Bernardo e G. Scarinci (2004). Production of foam glass from glass waste. In: *Sustainable Waste Management and Recycling: Glass Waste* (Thomas Telford Publishing), London (Great Britain).
- [15] Norma UNI EN 771-1:2004 Specifica per elementi per muratura - Elementi per muratura di laterizio
- [16] Guglielmi, M. (A.A. 2008-2009). Dispense per il Corso di Materiali Ceramici (del c.i. Materiali ceramici e Vetri) per il Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali.
- [17] Quinn, G. D. (2003). Weibull Strength Scaling for Standardized Rectangular Flexure Specimens. *J. Am. Ceram. Soc.*, **86** [3] 508-10.
- [18] Norma UNI EN 772-11:2000 Metodi di prova per elementi di muratura – Determinazione dell’assorbimento d’acqua degli elementi di muratura di calcestruzzo, di materiale lapideo agglomerato e naturale dovuta alla capillarità ed al tasso iniziale di assorbimento d’acqua degli elementi di muratura di laterizio
- [19] Norma UNI EN 772-1:2000 Metodi di prova per elementi di muratura – Determinazione della resistenza a compressione
- [20] Norma UNI EN 1344:2002 Elementi per pavimentazione di laterizio – Requisiti e metodi di prova
- [21] Lenci, S. (2004). *Lezioni di meccanica strutturale*. Pitagora Editrice S.r.l., Bologna (Italy), p.263.
- [22] http://www.sa.unina2.it/download/appunti/appunto_373/Lab_Int_Iacovino.pdf
- [23] ASTM E 1876-99 Standard Test Method for Dynamic Young’s Modulus, Shear Modulus, and Poisson’s Ratio by Impulse Excitation of Vibration

- [24] Rapporto di prova 11/000189204, Chelab S.r.l.
- [25] Rapporto di prova N. 98024, Stazione Sperimentale del Vetro
- [26] Rapporto di prova 100101 - R - 2726, CertiMaC soc. cons. a r.l.
- [27] Rapporti di prova n° 111599.01, 111599.02, 111599.03, Kimia S.r.l.