



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE  
CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA DEI MATERIALI

**Materiali vetroceramici cellulari da miscele di rifiuti  
industriali**

*Laureando:*  
Agostino DALLE VEDOVE

*Relatore:*  
Prof. Enrico BERNARDO  
*Correlatore:*  
Inès PONSOT

Anno accademico 2013/2014



# Indice

<b>1</b>	<b>Stato vetroso e vetrificazione di rifiuti</b>	<b>3</b>
1.1	Definizioni di vetro . . . . .	3
1.2	Diagramma volume specifico-temperatura . . . . .	4
1.3	Struttura del vetro . . . . .	7
1.4	Interdipendenza tra struttura e proprietà del vetro . . . . .	9
1.5	Vetroceramiche . . . . .	9
1.6	Vetrificazione di rifiuti pericolosi . . . . .	12
<b>2</b>	<b>Vetro cellulare</b>	<b>15</b>
2.1	Generalità . . . . .	15
2.2	Vetri di partenza . . . . .	16
2.3	Agenti schiumanti . . . . .	17
2.4	Processi e parametri di schiumaggio . . . . .	18
2.5	Proprietà e prodotti in vetro cellulare . . . . .	23
2.6	Prospettive future . . . . .	25
<b>3</b>	<b>Materiali e metodi</b>	<b>27</b>
3.1	Scoria Metallurgica . . . . .	27
3.2	Vetri utilizzati . . . . .	31
3.2.1	Il vetro soda lime . . . . .	31
3.2.2	Vetro da CRT dismessi . . . . .	35
3.2.3	Il vetro da LCD . . . . .	38
3.2.4	Il vetro da inertizzazione di rifiuti . . . . .	40
3.3	Additivi . . . . .	42
3.4	Caratterizzazione dei campioni . . . . .	43
3.4.1	Realizzazione dei provini in vetro cellulare . . . . .	43
3.4.2	Diffrazione di raggi X . . . . .	43
3.4.3	Misure di densità e porosità . . . . .	44
3.4.4	Resistenza a compressione . . . . .	45

3.4.5	Prova di liscivazione (leaching test) . . . . .	47
3.5	Ottimizzazione miscele . . . . .	47
3.6	Prodotti . . . . .	55
<b>4</b>	<b>Risultati e discussione</b>	<b>59</b>
4.1	Obiettivi . . . . .	59
4.2	Applicazioni . . . . .	63
4.3	Considerazioni economiche e ambientali . . . . .	65
4.4	Sviluppi futuri . . . . .	72
<b>5</b>	<b>Conclusioni</b>	<b>73</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>74</b>

# Elenco delle tabelle

3.1	Composizione della scoria metallurgica. . . . .	29
3.2	Composizione della <i>glassy sand</i> . . . . .	33
3.3	Composizione del vetro pannello derivante dallo smaltimento di televisori a tubo catodico e monitor di computer. . . . .	37
3.4	Composizione del vetro derivante da scarti industriali di vetro per LCD. . . . .	39
3.5	Composizione del vetro derivante dalla vetrificazione di rifiuti. . . . .	41
3.6	Composizione miscela I. . . . .	48
3.7	Composizione miscele II. . . . .	51
3.8	Composizione miscele III. . . . .	51
3.9	Composizione miscela IV. . . . .	53
3.10	Composizione miscela V. . . . .	53
3.11	Composizione miscele VI. . . . .	55
3.12	Densità e porosità delle vetroschiume prodotte con la miscela I e V. . . . .	56
3.13	Resistenza meccanica a compressione delle vetroschiume prodotte con le mescole I e V. . . . .	56
3.14	Risultati della prova di liscivazione secondo la normativa EN14157-2 . . . . .	57
3.15	Densità e resistenza a compressione del vetro cellulare prodotto con la miscela VI contenente ossidante. . . . .	58
4.1	Densità e resistenze a flessione di vetro cellulare ottenuto da rifiuti e di prodotti commerciali. . . . .	60
4.2	Principali applicazioni dei prodotti in vetro cellulare presentati. . . . .	64
4.3	Principali indicatori ambientali utilizzati nella LCIA. . . . .	68
4.4	Confronto indici ambientali ottenuti dalle EPD pubblicate dalle aziende produttrici di materiali isolanti per unità di massa. . . . .	69
4.5	Confronto indici ambientali ottenuti dalle EPD pubblicate dalle aziende produttrici di materiali isolanti a parità di resistenza termica $R=2 \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$ . . . . .	70



# Elenco delle figure

1.1	Confronto tra le variazioni volumetriche al variare della temperatura di una miscela vetrificabile e una non vetrificabile. Inoltre per la miscela vetrificabile si distinguono i casi di un raffreddamento lento ed uno veloce. . . . .	4
1.2	Rappresentazione bidimensionale della struttura di un cristallo (a), e di un vetro (b) composti da un generico ossido $A_2O_3$ . . . . .	6
1.3	Rappresentazione bidimensionale della struttura di un comune vetro sodico. . . . .	8
1.4	Tipica curva temperatura-tempo utilizzata per produrre vetroceramiche. . . . .	10
1.5	Rappresentazione schematica dell'evoluzione nel tempo dei concomitanti fenomeni di cristallizzazione e sinterizzazione che avvengono durante il trattamento termico di sinterizzazione di polveri. . . . .	11
1.6	Schema del trattamento di vetrificazione e valorizzazione di rifiuti pericolosi. . . . .	13
2.1	Micrografia di una vetroschiama ottenuta dallo schiumaggio di vetro derivante da CRT dismessi con carbonato di calcio. . . . .	20
2.2	Vetroceramica a porosità aperta ottenuta mediante un processo di replica di una preforma in PU a partire da vetri di scarto. . . . .	21
2.3	Esempio della morfologia di vetrochiume ottenute con l'impiego di PMMA come agente schiumante. . . . .	24
2.4	Schema del processo di fabbricazione del FOAMGLAS <sup>®</sup> . . . . .	26
3.1	Schema dell'impianto utilizzato da ArcelorMittal per la depurazione dei gas. . . . .	28
3.2	Spettro di diffrazione di raggi X ottenuto dal campione di scoria metallurgica fornito dall'acciaieria ArcelorMittal. . . . .	30
3.3	Rappresentazione bidimensionale della struttura di un vetro sodico calcico. . . . .	32
3.4	Spettro di diffrazione di raggi X di un campione di <i>glassy sand</i> . . . . .	34
3.5	Curva dilatometrica del vetro sodico-calcico. . . . .	35
3.6	Illustrazione del tubo di vetro di un tipico CRT utilizzato per televisori . . . . .	36
3.7	Spettro di diffrazione di raggi X ottenuto da un campione di polvere di vetro pannello derivante dallo smaltimento dei CRT. . . . .	38
3.8	Curva dilatometrica del vetro pannello. . . . .	39

3.9	Curva dilatometrica del vetro da LCD derivante da sfridi industriali. . . . .	40
3.10	Spettro di diffrazione di raggi X della polvere di vetro derivante da inceneritore. .	42
3.11	Rifrazione di raggi X su piani cristallini adiacenti. . . . .	44
3.12	Confronto tra immagine ottenuta al microscopio ottico (in basso) con quella elaborata con il software ImageJ per la stima della porosità (in alto). . . . .	45
3.13	Curva tensione–deformazione per un materiale cellulare. . . . .	46
3.14	Confronto tra spettri XRD: in basso si riporta lo spettro della <i>Glassy Sand</i> , in centro lo spettro del campione sinterizzato a 850°C, in alto lo spettro del campione sinterizzato a 900°C . . . . .	49
3.15	Spettro XRD del campione contenente gesso, con una costante di proporzionalità rispetto alle moli di carbonio pari a 1. . . . .	52
3.16	Spettro XRD dei campioni ottenuti con le mescole IV a 800°C e V a 900°C. . . .	54
3.17	Fotografie dei provini di vetro cellulare prodotti: a) con la mescola I, e b) con la mescola V. . . . .	55
3.18	Fotografia dei campioni di vetro cellulare prodotti con la mescola VI: a) senza ossidante; b) con ossidante. . . . .	57
4.1	Diagramma di ottenimento dei prodotti. . . . .	59
4.2	prodotti in vetro cellulare: a) pannelli e sagomati, b) ghiaia, c) <i>pellets</i> , d) dettaglio di un pannello prodotto con <i>pellets</i> sinterizzati. . . . .	61
4.3	Grafico $\sigma_r - \rho$ di selezione secondo il criterio adottato per minimizzare la massa. .	63
4.4	Rappresentazione del ciclo di vita di un prodotto. . . . .	66
4.5	Rappresentazione delle fasi in cui viene valutato il ciclo di vita di un prodotto. .	67

# Introduzione

*Attualmente la gestione dei rifiuti è un tema di notevole importanza, che solleva diversi problemi tra cui: rischi per la salute della popolazione, e per le condizioni ambientali. L'impatto che la politica di gestione dei rifiuti ha sull'ambiente, varia a seconda della quantità e della composizione dei rifiuti, come anche dal metodo di smaltimento adottato. È necessario considerare inoltre, che dal punto di vista energetico la produzione di rifiuti rappresenta un utilizzo inefficiente di importanti risorse, e che in Europa una gran parte delle risorse naturali vengono importate dall'estero. Grazie al Seventh Framework Programme (FP7), e al programma people che supporta ricercatori in diversi campi; sono nati progetti europei come GlaCERCo-ITN (Glass Ceramic Composite – Initial Training Networks), all'interno del quale università e aziende collaborano per portare avanti la ricerca sui materiali vetro-ceramici. L'obiettivo è quello di sviluppare tecnologie di produzione e materiali innovativi, che siano a basso impatto ambientale ed economicamente competitivi. Uno dei contesti in cui lavora GlaCERCo è appunto la gestione dei rifiuti. Più nel dettaglio la ricerca, riguarda il riutilizzo e la vetrificazione di alcuni rifiuti, inoltre per vetri o vetroceramiche così ottenuti, vengono studiate applicazioni che consentano un riciclo efficiente di risorse che altrimenti non verrebbero pienamente sfruttate. Nella presente tesi, si valuteranno le possibilità di riutilizzo di una scoria metallurgica nella produzione di materiali vetroceramici cellulari. Il materiale che si vuole ottenere è sostanzialmente un vetro a struttura alveolare utile nel settore delle costruzioni come materiale isolante termico e acustico. Nel primo capitolo verranno riassunti alcuni concetti fondamentali che descrivono la natura e le proprietà del vetro, e delle vetroceramiche, fino ad una breve descrizione della tecnica di vetrificazione utilizzata per inertizzare rifiuti pericolosi. Nel secondo capitolo verranno introdotti i vetri cellulari, spiegando i metodi con cui venivano ottenuti e le attuali tecniche di produzione, i materiali di partenza, i parametri di processo, e le proprietà fisiche dei prodotti finiti. Nel terzo capitolo è racchiusa la parte sperimentale del lavoro, in cui vengono descritti i materiali utilizzati, e le tecniche di produzione e caratterizzazione utilizzate. Infine verrà illustrato il metodo sperimentale adottato e i prodotti in vetro cellulare ottenuti a partire da rifiuti. Nell'ultimo capitolo verranno infine presentati e discussi i risultati emersi in termini ambientali ed economici, e i futuri sviluppi a cui può portare la continua ricerca in questa direzione.*

**Keywords**[Vetro cellulare, scoria, riciclo, inertizzazione, vetroceramica.]



# Capitolo 1

## Stato vetroso e vetrificazione di rifiuti

### 1.1 Definizioni di vetro

L' ASTM<sup>1</sup> definisce il vetro come un prodotto inorganico della fusione raffreddato ad una condizione di rigidità senza che esso possa cristallizzare; tuttavia questa definizione non è del tutto appropriata considerato che la fusione non è l'unico metodo per ottenere un vetro. Secondo Zachariassen<sup>2</sup> un vetro è una sostanza che può formare un reticolo tridimensionale mancante di periodicità, con un contenuto energetico comparabile a quello del corrispondente reticolo cristallino. In altre parole, densità e proprietà meccaniche del vetro sono quelle di un solido, nonostante i suoi atomi formino un reticolo continuo in modo casuale; si può dunque pensare al vetro come ad un solido avente una struttura atomica simile a quella di un liquido. Diversamente da un cristallo, non sempre si può rappresentare un vetro attraverso una semplice formula chimica; inoltre non ci sono restrizioni sul numero di componenti che si possono trovare al suo interno, ma ci sono requisiti di valenza e/o coordinazione che devono essere soddisfatti. Diversamente da un cristallo, il vetro non presenta una temperatura di fusione ben definita, ma la sua viscosità diminuisce gradualmente all'aumentare della temperatura fino a diventare liquido; questo fenomeno viene indicato come *transizione vetrosa*. A temperatura ambiente il vetro possiede una viscosità abbastanza elevata da non permettere alcun flusso viscoso al suo interno, risultando un materiale tipicamente fragile. Infine le proprietà di questo materiale, se considerate in

---

<sup>1</sup> *American society for testing and materials*, è un organismo di normalizzazione statunitense che si occupa di definire materiali e metodi di prova

<sup>2</sup> *William Houlder Zachariassen* (1906-1979) fu un fisico norvegese specializzato nell'analisi di ossidi tramite diffrazione di raggi X. Il suo studio sulle strutture dei silicati permise di comprendere per la prima volta la reale struttura dei vetri.

assenza di forze applicate esternamente, sono essenzialmente isotrope come quelle di un liquido.

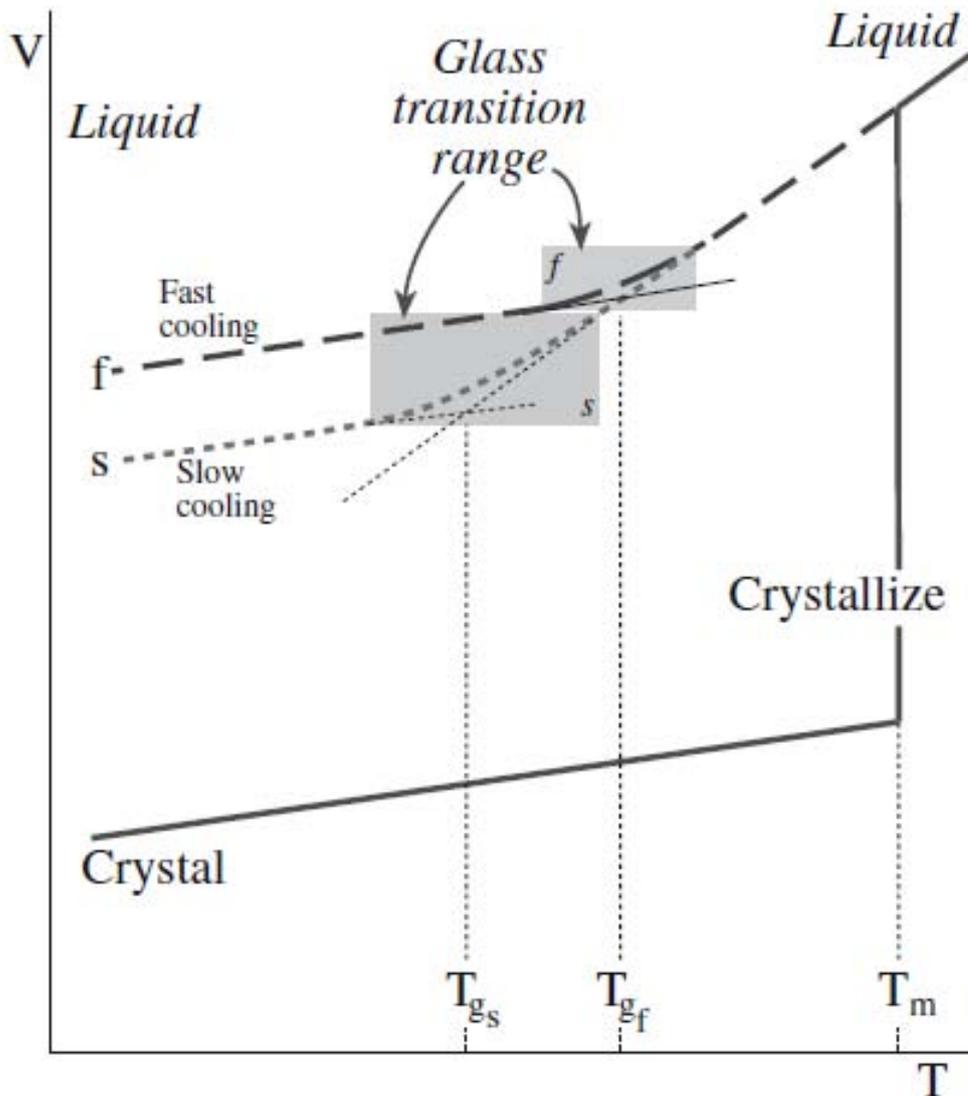


Figura 1.1: Confronto tra le variazioni volumetriche al variare della temperatura di una miscela vetrificabile e una non vetrificabile. Inoltre per la miscela vetrificabile si distinguono i casi di un raffreddamento lento ed uno veloce.

## 1.2 Diagramma volume specifico-temperatura

Per comprendere meglio lo stato vetroso si può fare riferimento al diagramma volume specifico-temperatura di figura 1.1 dove vengono rappresentate due curve di raffredda-

mento: una appartenente ad una miscela vetrificabile; ed una relativa ad una miscela non vetrificabile, la quale una volta solidificata dà luogo a strutture cristalline. Durante il raffreddamento quando si raggiunge la temperatura di solidificazione  $T_m$ , possono verificarsi due fenomeni:

- nel caso della miscela non vetrificabile, il fuso inizia il processo di cristallizzazione che provoca un improvviso cambiamento di volume ed una discontinuità nella velocità di raffreddamento dovuta al calore latente di cristallizzazione;
- mentre nel caso della miscela vetrificabile, non si manifesta alcun fenomeno di cristallizzazione, il volume continua a diminuire con la stessa velocità che aveva a temperature superiori la  $T_m$ , e il fuso passa in uno stato di liquido sottoraffreddato.

Nel primo caso terminato il processo di cristallizzazione, si ottiene un materiale solido e cristallino, mentre nel caso di una miscela vetrificabile la temperatura deve scendere fino alla  $T_g$  (temperatura di transizione vetrosa) affinché il materiale diventi solido. A questa temperatura il liquido passa da sottoraffreddato a vetro. Con il procedere del raffreddamento, la viscosità del vetro aumenta ed il suo volume inizia a contrarsi più lentamente, ad una velocità prossima a quella in cui si contrae il solido cristallino. Al contrario della  $T_m$  (temperatura di solidificazione) che è costante, la  $T_g$  cambia al variare della velocità di raffreddamento. Ad esempio con un raffreddamento più lento, la miscela persiste in uno stato di liquido sottoraffreddato fino a temperature più basse, ed il vetro risultante può ottenere una maggiore densità come mostrato graficamente in figura 1.1. L'intervallo di temperature, intorno alla  $T_g$ , in cui avviene il cambiamento di stato da liquido a solido viene detto *intervallo di transizione* (rappresentato come area ombreggiata in figura 1.1), e in questo intervallo la struttura del vetro evolve continuamente verso configurazioni di crescente equilibrio finché la viscosità non raggiunge un valore tale da "congelare" la struttura. Ai fini della lavorazione o della formatura dei vetri, si possono definire delle temperature di riferimento alle quali la viscosità assume dei valori utili. Da normativa ISO 7884-3, 1987 si definiscono:

- *Working point* la temperatura alla quale il vetro ha una viscosità  $\eta \approx 10^3$  Pa·s. A questa temperatura il vetro è sufficientemente fluido per la maggior parte dei processi di formatura, quando la temperatura si abbassa sotto questo valore il vetro diventa abbastanza viscoso da conservare la sua forma.
- *Softening point* la temperatura corrispondente a una viscosità  $\eta \approx 10^{6.6}$  Pa·s.
- *Annealing point* la temperatura alla quale gli stress interni sono ridotti al valore di 1.7 MPa in 15 min, attorno ad una viscosità  $\eta \approx 10^{12}$  Pa·s.

- *Strain point* la temperatura alla quale gli stress interni vengono rilasciati in 4 h, pari ad un viscosità  $\eta \approx 10^{13.5}$  Pa·s. A questa temperatura si osserva il passaggio da un comportamento viscoelastico ad un comportamento fragile.

Il vetro si trova in uno stato di equilibrio instabile rispetto al liquido sottoraffreddato, che a sua volta si trova in equilibrio metastabile rispetto al relativo cristallo. A causa del carattere instabile il vetro tende a cristallizzare per portarsi in una condizione stabile, questo fenomeno viene detto *devetrificazione*. Tuttavia il processo di devetrificazione a temperatura ambiente impiega centinaia di anni per completarsi.

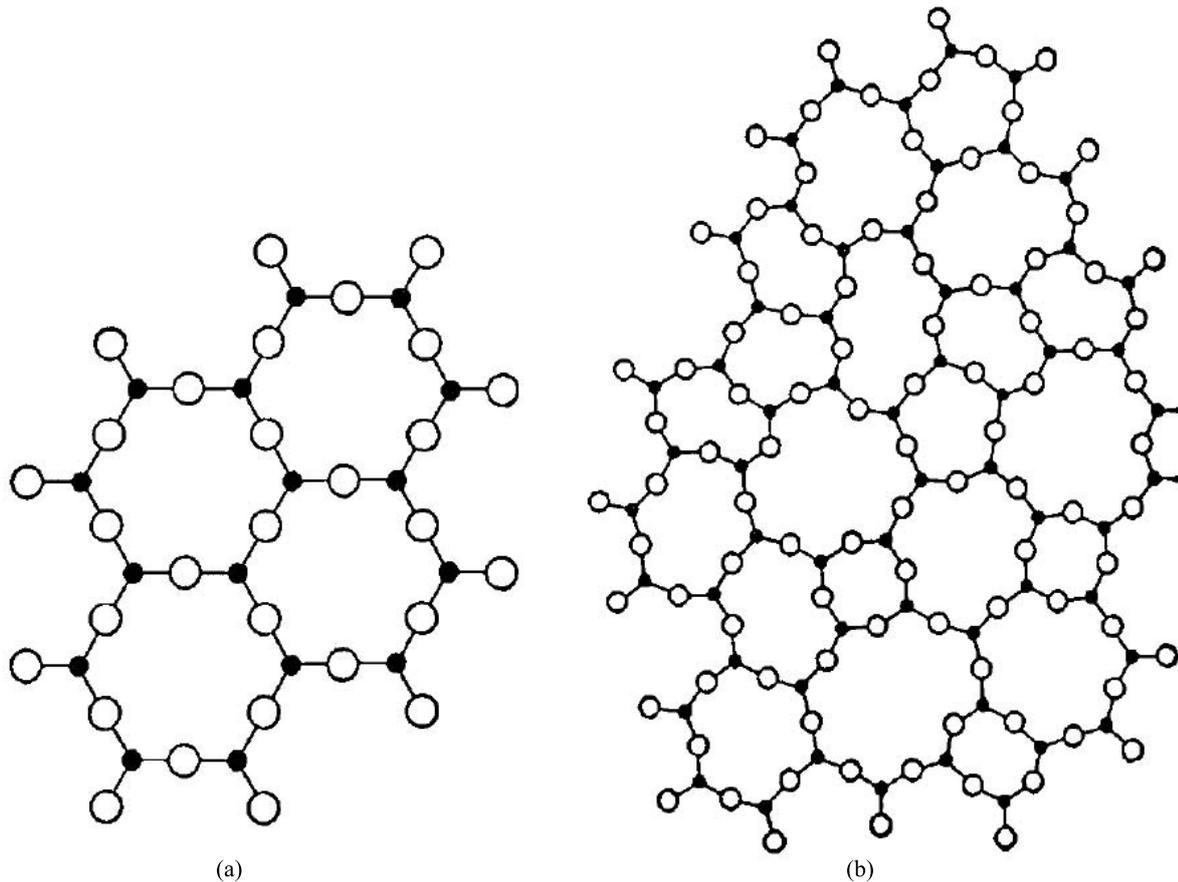


Figura 1.2: Rappresentazione bidimensionale della struttura di un cristallo (a), e di un vetro (b) composti da un generico ossido  $A_2O_3$ .

### 1.3 Struttura del vetro

Il vetro come anticipato nel §1.1 è un solido non cristallino, pertanto la sua struttura non presenta ordine a lungo raggio ma solo entro distanze confrontabili con le dimensioni delle singole unità strutturali. Per indagare la struttura di un vetro si può esaminare la geometria delle entità costituenti il vetro, la natura dei legami interatomici e la forza dei legami. In questo senso Zachariasen propose quattro regole che un generico ossido  $A_mO_n$  deve rispettare per formare un vetro:

- L'ossigeno non deve legarsi a più di due atomi di A.
- Il numero di coordinazione dell'ossigeno relativo ad A deve essere basso.
- I poliedri di ossigeno condividono esclusivamente vertici, non spigoli o facce.
- I poliedri devono condividere almeno tre vertici.

Le regole sopra elencate giustificano il motivo per cui  $SiO_2$ ,  $GeO_2$  e  $B_2O_3$ , dove l'ossigeno forma strutture tetraedriche o triangolari, siano ossidi in grado di formare un vetro anche da soli; mentre generici composti del tipo  $A_2O$  e  $AO$  non possono fare altrettanto. Si distinguono dunque: ossidi che soddisfano i criteri di Zachariasen, detti *ossidi formatori*, e ossidi che se isolati non possono originare strutture vetrose detti *ossidi modificatori*. Esiste tuttavia una terza categoria di ossidi, detti *ossidi intermedi*, i quali possono agire sia da formatori sia da modificatori a seconda del sistema in cui si trovano. La figura 1.2 è una rappresentazione bidimensionale della struttura atomica di un vetro messa a confronto con la corrispondente forma cristallina. Localmente la coordinazione dell'ossigeno è circa la stessa per le due forme, mentre se si considerano distanze a medio raggio gli atomi formano strutture ad anello che differiscono molto tra forma cristallina e vetrosa. Dalla figura 1.2 (b) si può vedere che il reticolo vetroso è composto da anelli più larghi rispetto al reticolo cristallino, nel quale gli anelli hanno tutti la stessa dimensione.

Quando si aggiunge all'interno di un vetro di silice un composto come la soda ( $Na_2O$ ), la rappresentazione bidimensionale della sua struttura dovrebbe essere assimilabile a quella mostrata in figura 1.3. In questo vetro alcuni anelli composti da tetraedri di silice sono aperti, lasciando un atomo di ossigeno sconnesso dal reticolo. Gli atomi di ossigeno che connettono i vertici dei tetraedri di silice vengono detti pontanti, mentre gli atomi di ossigeno che restano legati ad un solo atomo di silicio vengono detti non pontanti. La presenza di ossigeno non pontante nella struttura del vetro si spiega con il fatto che aggiungendo soda ad un vetro siliceo, gli ioni  $Na^+$  si legano ionicamente ad atomi di ossigeno romponendo dei legami covalenti  $Si-O-Si$ , e creando ossigeni non pontanti come segue:



Ogni ione  $\text{Na}^+$  introdotto si lega dunque ad un ossigeno non pontante, mantenendo neutra la carica elettrica complessiva della struttura, vengono però introdotte delle discontinuità nel reticolo che portano ad una configurazione strutturale più aperta, ed alla sostituzione di alcuni legami covalenti che formano i tetraedri con dei legami ionici non direzionali a minore energia.

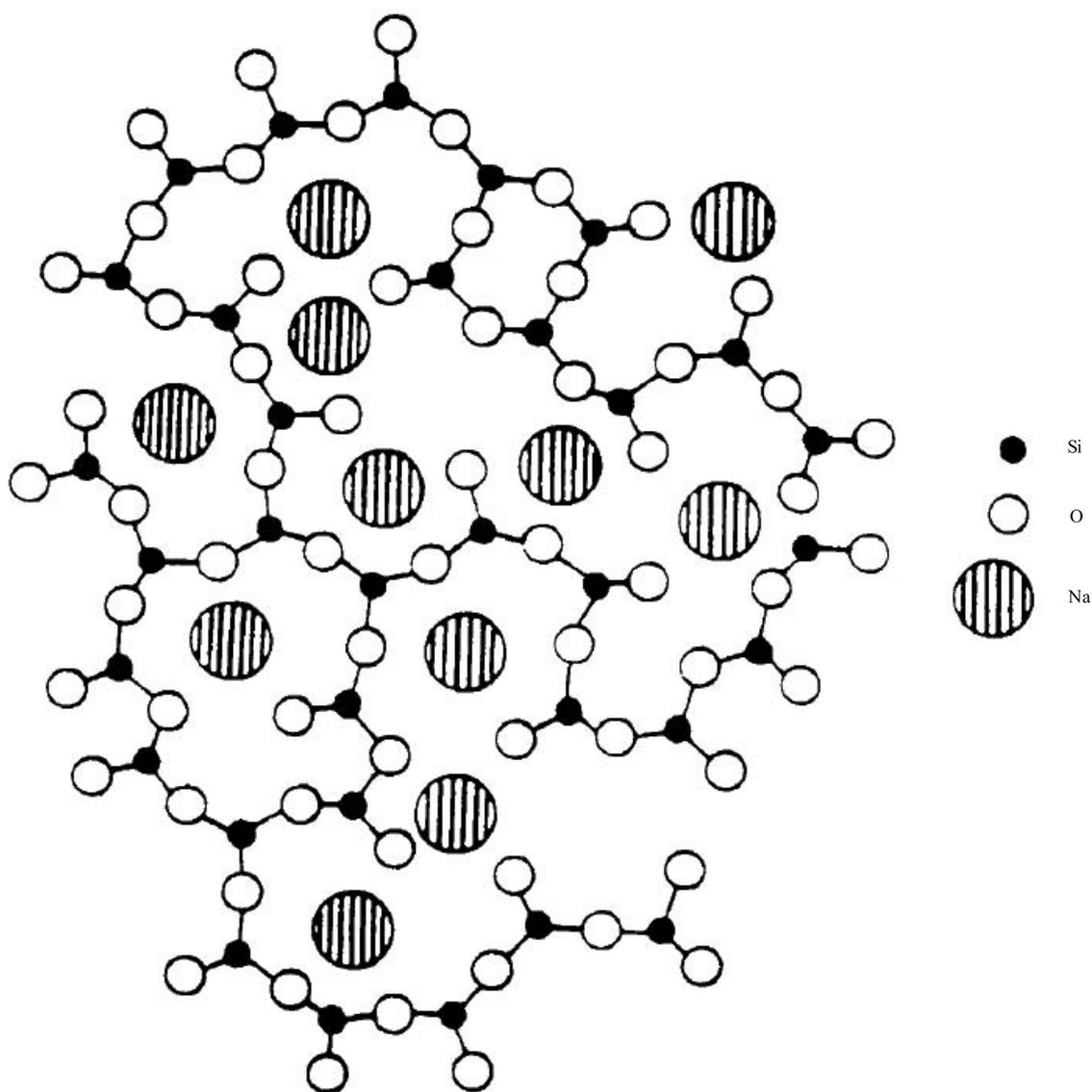


Figura 1.3: Rappresentazione bidimensionale della struttura di un comune vetro sodico.

## 1.4 Interdipendenza tra struttura e proprietà del vetro

La disposizione atomica in un vetro può essere considerata grossomodo casuale, per cui le sue proprietà fisiche risultano isotrope (identiche lungo tutte le direzioni). In questi materiali possiamo trovare difetti di punto come atomi mancanti o coordinazioni sbagliate, tuttavia non sono presenti dislocazioni. Nei vetri dunque si osservano raramente comportamenti duttili, e la loro frattura risulta fragile.

Per quanto riguarda la viscosità del vetro, si può prevedere che aumenti all'aumentare della connettività del reticolo: dunque vetri con una struttura costituita da un reticolo di elementi tetraedrici (come i vetri di silice) hanno viscosità maggiori ad ogni temperatura, rispetto a vetri costituiti da un reticolo di elementi triangolari (come i vetri di anidride borica) che presentano invece le viscosità più basse. Infine la viscosità viene influenzata anche dalla quantità di ossigeni non pontanti, i quali interrompendo la continuità del reticolo, ne riducono la connettività facendo aumentare di conseguenza la fluidità del vetro. Il contenuto di ossigeno non pontante influenza generalmente anche il coefficiente di espansione termica, questo perché la distanza media tra cationi interstiziali e ossigeni non pontanti aumenta con l'aumentare della temperatura più velocemente rispetto alla velocità con cui si dilatano i più forti legami covalenti che legano tra loro gli atomi formatori del reticolo.

Spesso un vetro si comporta come una soluzione. Ogni componente contribuisce a sviluppare una proprietà in modo proporzionale alla frazione molare o ponderale presente nella composizione. La proprietà totale dunque può essere determinata come somma lineare di fattori addittivi moltiplicati per la frazione molare o ponderale degli elementi presenti nella formulazione della miscela di partenza. Tuttavia questo tipo di relazioni possono essere adottate con successo solo in qualche caso. Tali relazioni hanno trovato un considerevole impiego nella determinazione di: densità, indice di rifrazione, modulo elastico e in parte di viscosità e coefficiente di espansione termica. Comportamenti non lineari rispetto alle concentrazioni molari o ponderali sono più pronunciati nella determinazione della conduttività elettrica di vetri contenenti metalli alcalini o miscele di metalli alcalini.

## 1.5 Vetroc ceramiche

Le vetroc ceramiche sono state brevettate negli anni '60 dalla Corning Glass Works<sup>3</sup> e vengono ottenute attraverso un processo di cristallizzazione controllata del vetro, il risultato

---

<sup>3</sup>*Corning Glass Works*, attualmente *Corning Incorporated* è una nota azienda statunitense fondata nel 1851 che produce vetro, ceramiche e materiali simili sia per l'ambito industriale, sia per quello scientifico.

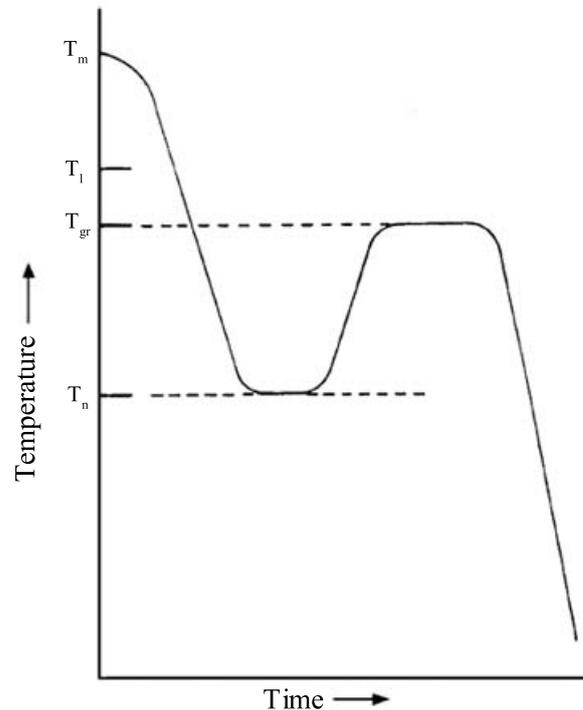


Figura 1.4: Tipica curva temperatura-tempo utilizzata per produrre vetroceramiche.

di questo processo è un materiale denso e policristallino. La cristallizzazione in generale è un processo che si sviluppa in due stadi: uno stadio di *nucleazione*, ed uno di *accrescimento*. Le cinetiche con cui si sviluppano questi due stadi dipendono in gran parte dalla temperatura, per cui è possibile ottenere il controllo sulla cristallizzazione mediante opportuni trattamenti termici. In figura 1.4 è riportato l'andamento della temperatura nel tempo, di un tipico trattamento termico utilizzato per ottenere vetroceramiche. Come si vede il trattamento consiste nel favorire prima la nucleazione, mantenendo la temperatura ad un valore costante  $T_n$  a cui corrisponde la massima velocità di nucleazione in modo da generare una dispersione uniforme di nuclei cristallini. In seguito la temperatura viene incrementata fino al valore  $T_{gr}$  e mantenuta costante, per favorire l'accrescimento dei cristalli fino alla dimensione desiderata, prima del conclusivo raffreddamento. Le temperature  $T_n$  e  $T_{gr}$  dipendono dalla composizione del vetro di partenza, e devono dunque essere determinate preventivamente, inoltre il controllo della temperatura deve essere molto preciso al fine di ottenere la microstruttura desiderata. I costi di questo processo risultano elevati, a causa dei tempi di esecuzione piuttosto lunghi, dato che le fasi di nucleazione ed accrescimento possono durare anche svariate ore.

Per ridurre tempi, e dunque i costi di processo, si può agire sulla fase di nucleazione ad esempio introducendo in miscela piccole quantità di  $TiO_2$  o  $ZrO_2$ , che fungono da

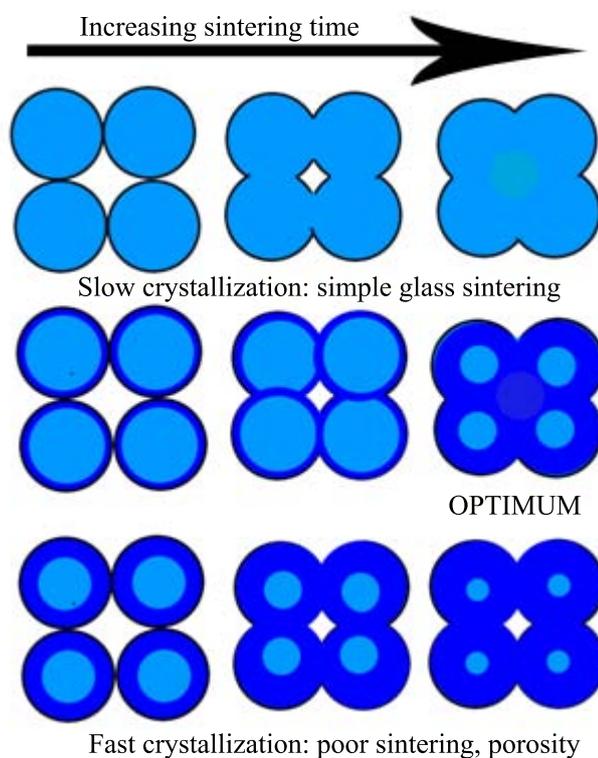


Figura 1.5: Rappresentazione schematica dell'evoluzione nel tempo dei concomitanti fenomeni di cristallizzazione e sinterizzazione che avvengono durante il trattamento termico di sinterizzazione di polveri.

agenti nucleanti creando siti di nucleazione eterogenea molto reattivi. Altra tecnica che consente di abbattere i tempi di trattamento termico, consiste nel processare la miscela sotto forma di polvere fine mediante sinterizzazione. In questo processo viene favorita la nucleazione superficiale, all'interfaccia tra liquido e atmosfera, rispetto a quella interna; in questo modo i cristalli sono più liberi di svilupparsi dato che la pressione idrostatica del materiale fuso circostante risulta inferiore. La temperatura a cui si effettua questo trattamento deve premettere la concorrente evoluzione dei processi di sinterizzazione e cristallizzazione. Tuttavia il bilanciamento di questi due fenomeni è molto delicato in quanto il processo di cristallizzazione ostacola lo scorrere del flusso viscoso rallentando la sinterizzazione, mentre la sinterizzazione ostacola la cristallizzazione poiché i grani più grandi, ottenuti dal compattamento di quelli più piccoli, presentano un'attività nucleante inferiore. In figura 1.5 viene schematizzata l'evoluzione nel tempo dei concorrenti fenomeni di sinterizzazione (rappresentata in azzurro) e cristallizzazione (rappresentata in blu) che portano all'ottenimento di diverse strutture a seconda di quale sia il processo dominante.

Grazie a queste tecniche è stato possibile combinare le caratteristiche delle ceramiche

sinterizzate con quelle dei vetri, ottenendo inusuali, talvolta uniche, proprietà termiche, meccaniche e ottiche. Tali proprietà derivano soprattutto dalle caratteristiche delle fasi cristalline e dalla loro disposizione nella microstruttura; ma generalmente le vetroceramiche presentano, rispetto ai vetri di partenza, migliori caratteristiche meccaniche di resistenza e tenacità a frattura dato che la propagazione di cricche deve avvenire lungo percorsi molto più tortuosi attorno cristalli immersi nella matrice vetrosa. Infine la presenza di una grana cristallina causa spesso fenomeni di scattering della luce, rendendo le vetroceramiche opache.

## 1.6 Vetrificazione di rifiuti pericolosi

La vetrificazione è una tecnologia che permette di inertizzare rifiuti inquinanti nocivi, rendendoli smaltibili in discarica nel rispetto delle attuali disposizioni legislative. Essenzialmente si tratta di trasformare i rifiuti in una massa solida vetrosa, portando la temperatura sopra i  $1300^{\circ}\text{C}$  in modo da ottenere la fusione della matrice vetrosa, composta principalmente da  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO}$  ed alcuni ossidi di metalli alcalini, che andrà a sigillare gli elementi inquinanti in modo da impedirne la dispersione nell'ambiente. Il processo di vetrificazione e valorizzazione dei rifiuti è schematizzato in figura 1.6. I vantaggi derivanti dall'utilizzo di questa tecnologia sono molteplici:

- Distruzione delle sostanze organiche presenti con un'efficienza superiore al 99.99%.
- Immobilizzazione totale dei metalli pesanti e di eventuali elementi radioattivi in uno stato di elevata durabilità chimica e di non lisciviabilità rispetto alla maggior parte degli agenti chimici e biologici. Attraverso il processo di fusione, infatti, divengono parte del reticolo vetroso ed in tal modo non risultano più liberi di interagire con l'ambiente.
- Possibilità di processare numerose tipologie di rifiuti, spesso senza che questi vengano sottoposti a pretrattamenti.
- Il vetro prodotto può essere utilizzato in sottofondi stradali, come riempitivo per costruzioni, per pavimentazioni industriali, ecc. Inoltre grazie al processo di vetrificazione possono essere ottenuti prodotti ad elevato valore aggiunto come vetroceramiche, polveri per impasti ceramici, fibre di vetro e schiume di vetro (figura 1.6).
- Notevole riduzione del volume dei rifiuti, fino al 90%.

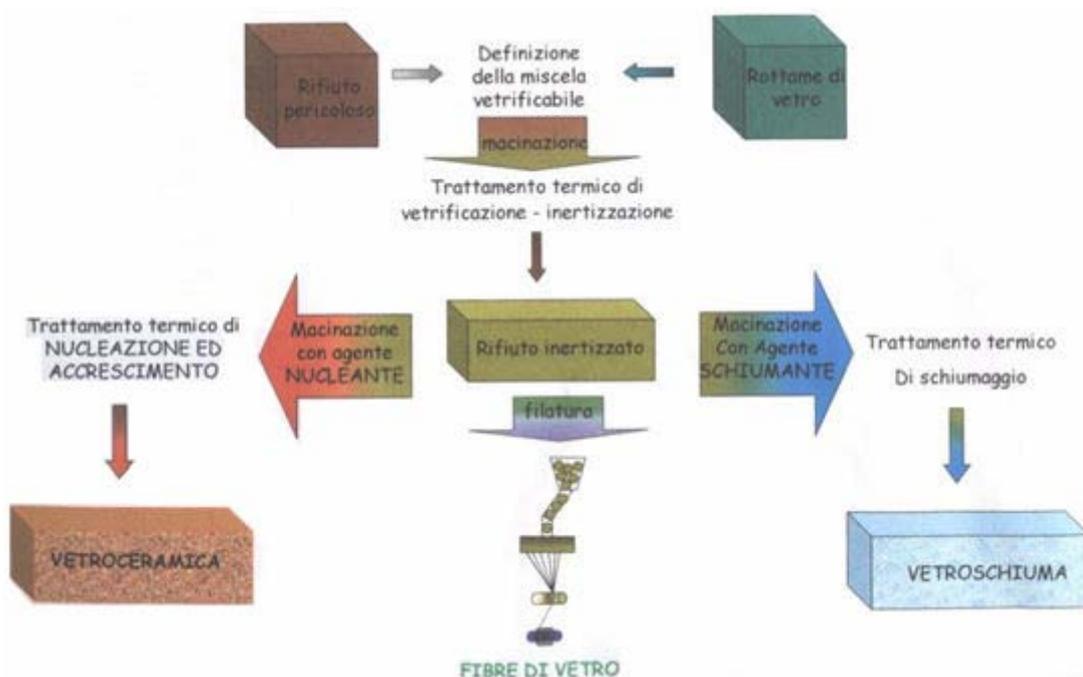


Figura 1.6: Schema del trattamento di vetrificazione e valorizzazione di rifiuti pericolosi.

La vetrificazione è una tecnologia ormai affermata e in continua crescita. Attualmente viene utilizzata anche per l'inertizzazione delle *bottom ash* (classificate come rifiuti speciali), e delle *fly ash* (classificate come rifiuti pericolosi), derivanti dagli inceneritori di rifiuti solidi urbani e dai termovalorizzatori con produzione di energia; ma anche di vari tipi di scorie. In questo modo si ottengono nuove materie prime secondarie che possono essere impiegate nel settore edilizio, come ad esempio in materiali isolanti ad elevato valore aggiunto. Essi, inoltre, consentono significative riduzioni del consumo energetico nel processo di produzione e del consumo di risorse naturali e, allo stesso tempo, incrementi della disponibilità di nuovi prodotti ad alto potere isolante, molto simili agli attuali. Questo è un risultato molto interessante, dato che grazie alla vetrificazione e valorizzazione di *bottom ash* e *fly ash*, può essere ridotto quasi a zero l'impatto ambientale degli inceneritori della più recente generazione.



## Capitolo 2

# Vetro cellulare

### 2.1 Generalità

Il vetro cellulare o schiuma di vetro è un materiale poroso relativamente recente. Le caratteristiche principali del vetro cellulare sono la bassa densità unita ad una abbastanza buona resistenza meccanica che consente il suo impiego anche in applicazioni strutturali. Tuttavia il vetro cellulare trova impiego anche in applicazioni funzionali come isolante termico e acustico grazie alla sua bassa conduttività termica e all'eccellente stabilità chimica e dimensionale. Infine bisogna considerare anche che le sue caratteristiche ne consentono una facile e veloce lavorazione e messa in opera, unita a bassi costi di trasporto. La combinazione di queste proprietà rendono la schiuma di vetro un materiale praticamente insostituibile in molti campi, specie in quello delle costruzioni.

La sua struttura alveolare consiste in una dispersione di pori con dimensioni variabili tra  $0.01 \div 5$  mm divisi da pareti vetrose chiamate struts. La tipologia e la morfologia della porosità, unite alle caratteristiche microstrutturali che si possono ottenere in questi materiali, sono parametri molto importanti che determinano le potenziali applicazioni del vetro cellulare. I pori, o celle, possono essere completamente isolate l'una dall'altra formando una porosità completamente chiusa; oppure si possono avere struts porosi e dunque celle interconnesse che portano ad avere una porosità prevalentemente aperta. Per quanto riguarda la microstruttura si possono ottenere schiume che presentano diversi gradi di cristallizzazione, e generalmente la presenza di una fase cristallina all'interno di una matrice vetrosa, porta ad ottenere migliori caratteristiche meccaniche di resistenza.

I primi esempi di produzione di vetro cellulare risalgono al 1930. In questo periodo sono stati brevettati diversi processi, ma fondamentalmente si possono distinguere due tipologie di produzione:

- Produzione di vetro cellulare attraverso un processo di sinterizzazione di polveri

vetrose con l'aggiunta di un opportuno *agente schiumante*.

- Produzione di vetro cellulare attraverso l'introduzione di fluidi come aria, CO<sub>2</sub> e vapore acqueo direttamente nel vetro fuso.

Attualmente la tecnologia che prevede l'introduzione di fluidi direttamente nel vetro fuso non viene più utilizzata in quanto richiede impianti industriali più sofisticati e un maggior costo energetico rispetto al processo di sinterizzazione. Quest'ultimo infatti viene effettuato a temperature molto inferiori e inoltre può impiegare grandi quantità di polvere di vetro riciclato, abbattendo i costi e consentendo un riciclo di vetro altrimenti destinato allo stoccaggio in discarica.

## 2.2 Vetri di partenza

Il vetro cellulare realizzato negli anni '30 era ottenuto a partire da un vetro vergine formulato appositamente per il processo di schiumaggio, questo comportava elevati costi in termini di energia e di materie prime. Verso la fine degli anni '60 si è cominciato ad utilizzare il processo di sinterizzazione con rifiuti, in sostituzione di parte delle materie prime naturali necessarie alla produzione di vetroschiume. Al giorno d'oggi l'incremento della densità media della popolazione mondiale, pone continuamente nuovi problemi ambientali per quanto riguarda la gestione dei rifiuti. In particolare nel settore vetrario la crescente disponibilità di scarti derivanti dalla produzione e di rifiuti derivanti dalla raccolta differenziata (divenuta una necessità dal 1975), ha rinnovato l'interesse di industrie e ricerca in materiali come il vetro cellulare, che possano essere ottenuti mediante il riutilizzo di tali rifiuti. Nell'ultimo decennio sono nati molti progetti europei finalizzati allo sviluppo di produzioni che consentano l'efficace riciclo di un gran numero di prodotti come: contenitori e vetro piano, vetro borosilicato dalle industrie chimiche, fibre di vetro, schermi di monitor e televisori, vetro mosaico e artistico, vetro contenente PVB<sup>1</sup> dall'industria automobilistica, e vetro per lampade. Il riciclo di questi vetri comporta notevoli vantaggi ambientali: consente di ridurre la domanda di preziose risorse naturali, ridurre il consumo energetico della produzione primaria, e di minimizzare l'impatto ambientale della gestione dei rifiuti.

Considerando le quantità di scarti vetrosi disponibili per ogni categoria di vetro succitata, è facile intuire che il vetro piano ed il vetro da contenitori rappresentino la frazione maggiore: con circa un milione di tonnellate l'anno solo in Italia. Del totale, nel 2011 circa il 75% veniva riciclato nella produzione di vetro cavo dopo opportuno pretrattamento,

---

<sup>1</sup>Polivinilbutirrale (PVB), è un materiale plastico prodotto sottoforma di pellicola e utilizzato nei vetri laminati. Inserito tra due lamine di vetro contribuisce ad ostacolare la propagazione di fratture tra uno strato e l'altro.

mentre il restante 25%, fino al 2005 veniva stoccato in discarica. Attualmente si recupera buona parte di questo vetro destinato a discarica nella produzione di nuove materie prime secondarie, che possono essere riutilizzate nel settore vetrario o ceramico, ad esempio per fabbricare vetro cellulare o diversi tipi di vetroceramiche. Sostanzialmente il recupero di vetro piano e vetro da contenitori nella produzione di materie prime secondarie, rappresenta il punto di partenza nell'ottenimento di prodotti ad elevato valore aggiunto come le vetroschiume, ed è tutt'ora oggetto di studi e ricerche, mirati ad espandere il campo applicativo di queste nuove materie prime secondarie.

Altro caso degno di nota è quello dei vetri speciali, come ad esempio il vetro derivante da monitor e televisori dismessi o da fibre ottiche. Non è possibile infatti riutilizzare direttamente questi tipi di vetro a causa della loro particolare composizione, per cui vengono smaltiti solo in discarica. In particolare per quanto riguarda il vetro da CRT, in Italia nel 2010, anche a causa del passaggio al digitale terrestre, sono state raccolte 80'000 tonnellate di vecchi televisori, il 39% in più rispetto al 2009. Questo vetro presenta particolari caratteristiche che possono essere sfruttate nella produzione di schiume di vetro, come verrà spiegato nel paragrafo successivo. Per i residui di vetro originati dal processo di fabbricazione delle fibre, si registrano circa 10'000 tonnellate l'anno di scarti vetrosi senza alcuna applicazione, anche questi utilizzabili nel processo di schiumaggio del vetro.

Infine bisogna ricordare che oltre agli scarti di vetro, derivanti sia dalla produzione industriale che dalla raccolta differenziata, ogni anno viene generata una crescente quantità di rifiuti solidi vetrificati, derivanti dal processo di vetrificazione descritto al §1.6. Questi rifiuti vetrificati hanno generalmente un'elevata inerzia chimica che rende sicura la loro disposizione in discarica, senza rischio di inquinamento. Tuttavia gli elevati costi derivanti dallo stoccaggio in discarica e dal processo di vetrificazione, rendono necessario il loro impiego nella fabbricazione di prodotti ad elevato valore aggiunto, come ad esempio il vetro cellulare.

### 2.3 Agenti schiumanti

In generale ogni vetro può essere trasformato in schiuma mediante l'aggiunta di un opportuno agente schiumante in grado di generare sostanze gassose dalla sua decomposizione o reazione a temperature sopra il softening point corrispondente ad una viscosità  $\eta \approx 10^{6.6}$  Pa·s. La viscosità che dovrebbe avere il vetro durante la generazione di gas, per massimizzare la porosità e minimizzare la densità apparente, è compresa tra:  $10^5 \div 10^3$  Pa·s; che per un tipico vetro piano sodico calcico corrisponde ad un intervallo di temperature che tra  $800 \div 1000$  °C. L'interdipendenza tra viscosità del vetro e temperatura di schiumaggio

è molto sensibile ad ogni cambiamento nella composizione delle materie prime, e varia anche sostanzialmente a seconda del tipo e della quantità di agente schiumante utilizzato. Ad esempio lo stesso tipo di agente schiumante influenza diversamente la struttura e le proprietà di vetri diversi; come lo stesso vetro può essere influenzato diversamente dall'aggiunta di agenti schiumanti differenti. Inoltre la decomposizione dell'agente schiumante può influenzare pesantemente la tendenza a cristallizzare del vetro. Tipicamente la granulometria e la frazione ponderale di agente schiumante influenzano profondamente la dimensione finale dei pori, per cui tipologia, dimensioni, e concentrazione ottima di agente schiumante devono essere determinate molto accuratamente.

In letteratura si trovano svariati esempi di vetro cellulare prodotti tramite l'impiego di una vasta gamma di sostanze come agenti schiumanti tra cui: carburo di silicio (SiC), polimetilmetacrilato (PMMA), carburo di calcio ( $\text{CaCO}_3$ ), e altri. Anche gli agenti schiumanti possono derivare da materiali di scarto o rifiuti come ad esempio: fly ashes, scarti contenenti SiC derivanti dal processo di lucidatura di vetri, scarti derivanti dai processi di estrazione mineraria, e altri ancora.

## 2.4 Processi e parametri di schiumaggio

La quasi totalità del vetro cellulare prodotto, si ottiene mediante sinterizzazione di polveri di vetro mescolate con agenti schiumanti, i quali rilasciano sostanze gassose nella massa di vetro rammolito a causa dall'elevata temperatura. Il rialsco di gas è solitamente attribuito a reazioni di ossidazione o decomposizione termica dell'agente schiumante.

Le reazioni di ossidazione portano al rilascio di anidride carbonica  $\text{CO}_2$  o monossido di carbonio CO, derivanti dall'ossidazione di sostanze contenenti carbonio come SiC, *carbon black*, grafite, e sostanze organiche che reagiscono con l'ossigeno; quest'ultimo può arrivare dall'atmosfera, ma può anche essere chimicamente disciolto all'interno dei vetri di partenza. La reazione di ossidazione del carbonio che causa lo schiumaggio del vetro, si attiva intorno agli  $800 \div 900$  °C, e lo sviluppo di specie gassose dipende sia dall'atmosfera, che da reazioni secondarie tra il carbonio ed alcuni costituenti del vetro come  $\text{H}_2\text{O}$ , alcali e solfati che consentono uno schiumaggio anche in atmosfera non ossidante. La formazione di CO/ $\text{CO}_2$  da reazioni di riduzione di ossidi presenti nel vetro, causa una variazione di composizione chimica e della viscosità del sistema. Non si può ottenere uno schiumaggio senza modificare il vetro di partenza che viene alterato da interazioni fisico-chimiche durante lo sviluppo di fasi gassose. Le reazioni di decomposizione invece coinvolgono i carbonati (principalmente di calcio e di sodio) o i solfati, che portano rispettivamente al rilascio di  $\text{CO}_2$  o  $\text{SO}_x$ ; in alcuni casi particolari anche alcuni ossidi metallici come ad esempio l'ossido di manganese  $\text{MnO}_2$  e l'ossido di piombo PbO possono decomporsi e

rilasciare ossigeno, passando da un stato di valenza più alto ad uno più basso. Durante il graduale rammollimento del vetro sinterizzato tramite un continuo apporto di calore, i carbonati di calcio o di sodio si decompongono nei relativi ossidi rilasciando allo stesso tempo anidride carbonica. Gli ossidi formati vengono incorporati nella matrice vetrosa agendo da modificatori di reticolo, e alterando la viscosità del vetro fuso. L'anidride carbonica sviluppata invece resta intrappolata nella massa viscosa del vetro rammollito, incrementando gradualmente la sua pressione, e forzando così l'espansione del materiale. L'espansione volumetrica ottenuta dallo schiumaggio di polvere di vetro soda lime riciclato con l'aggiunta di carbonato di calcio ( $\text{CaCO}_3$ ), risulta maggiore rispetto a quella ottenuta con carbonato di sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) di un fattore 5. Questa notevole disparità di volume viene attribuita alle differenti caratteristiche conferite al vetro fuso dopo l'incorporazione degli ossidi generati dalla decomposizione dei carbonati. In particolare l'ossido di calcio ( $\text{CaO}$ ) e l'ossido di sodio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) alterano la viscosità e la tensione superficiale del fuso, portando alla formazione di vetroschiume aventi caratteristiche molto diverse. Le reazioni di ossidazione e decomposizione possono anche sovrapporsi, come ad esempio nel caso dei nitruri, che si decompongono trasformandosi in ossidi e rilasciando azoto gassoso.

La parziale cristallizzazione che si verifica con l'impiego di vetri derivanti da rifiuti, interferisce con il processo di schiumaggio manifestando effetti contrastanti: da un lato migliora le proprietà meccaniche del vetro cellulare rinforzando la fase solida, dall'altro può aumentare fortemente la viscosità apparente del vetro, rallentando il flusso viscoso dovuto alla concorrente sinterizzazione, e limitando così l'espansione volumetrica della vetroschiuma. Risulta dunque essenziale trovare una certa corrispondenza tra condizioni di schiumaggio (temperatura e durata del trattamento termico), agente schiumante (tipologia e condizioni di ossidazione o decomposizione, in modo da ottenere il miglior sviluppo di gas), e condizioni di cristallizzazione (parametri cinetici di nucleazione ed accrescimento). Il mancato bilanciamento di questi parametri di processo può portare a problemi di omogeneità e riproducibilità, tuttavia la sovrapposizione di molti fenomeni può risultare molto complessa da equilibrare. Le difficoltà di controllo di entrambi i processi di schiumaggio e cristallizzazione rendono gli scarti di vetro derivanti dalla produzione industriale con un basso contenuto di impurità (tanto che potrebbero essere rifiuti direttamente) i materiali di partenza più adatti alla produzione di vetroschiume; tuttavia anche in questi scarti vetrosi nominalmente non cristallizzabili, si possono verificare fenomeni di cristallizzazione dovuti alle reazioni di schiumaggio.

Un caso esemplificativo è quello dello schiumaggio di vetri provenienti da tubi catodici (CRT) dismessi, classificati come rifiuti inquinanti. Questi vetri contengono ossidi di bario e stronzio, per la parte frontale, e ossido di piombo, in misura variabile, per la parte posteriore, oltre ad una certa quantità di ossigeno disciolto quale stabilizzante. Lo

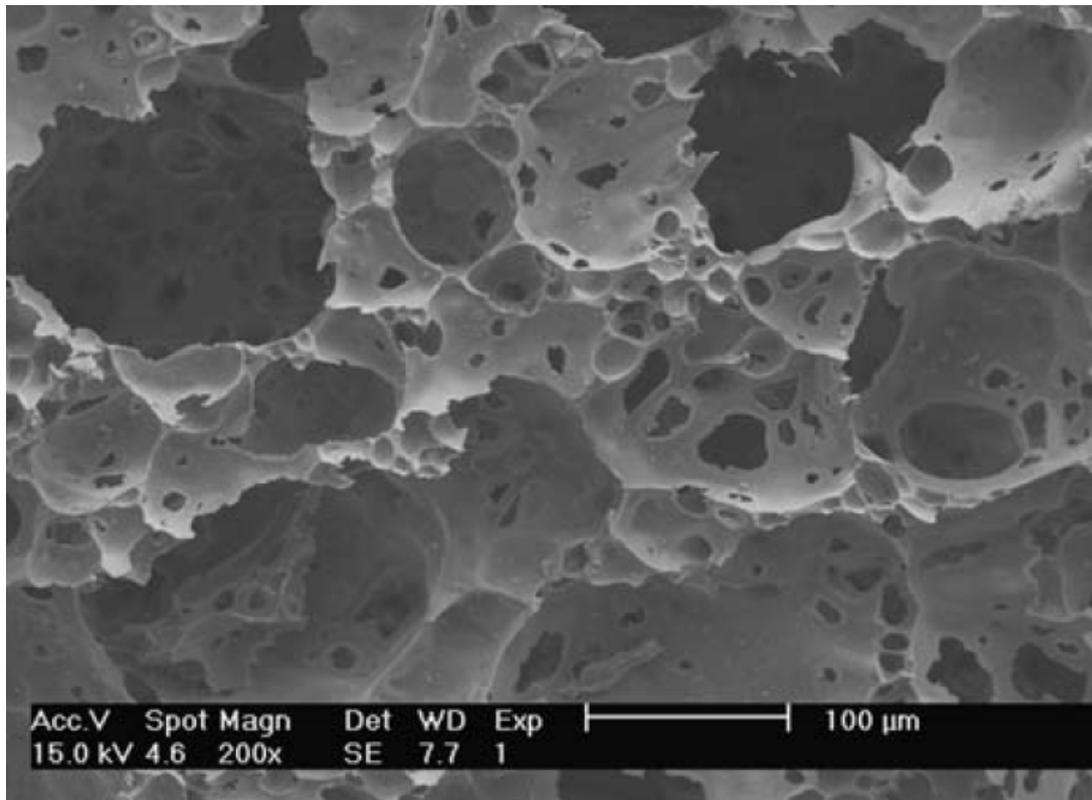


Figura 2.1: Micrografia di una vetroschiuma ottenuta dallo schiumaggio di vetro derivante da CRT dismessi con carbonato di calcio.

schiumaggio migliore si ottiene dunque tramite decomposizione di carbonati o tramite l'aggiunta di agenti riducenti. L'utilizzo di carbonati come quello di calcio  $\text{CaCO}_3$  consente di ottenere vetro cellulare a basso costo e a basse temperature (inferiori agli  $800^\circ\text{C}$ ). La figura 2.1 riporta una micrografia del vetro cellulare ottenuto tramite il processo appena descritto, dove si può notare la fine porosità ottenuta, che risulta interconnessa da struts porosi. La decomposizione del carbonato di calcio lascia nella struttura del vetro alcuni ossidi di calcio, che promuovono la cristallizzazione di wollastonite (silicato di calcio  $\text{CaSiO}_3$ ). Altri casi molto importanti in cui la cristallizzazione risulta più pronunciata, si verificano quando viene aggiunto alla miscela di polvere vetrosa e agente schiumante, un altro tipo di vetro molto più incline a cristallizzare, derivato da rifiuti o meno; oppure addizionando direttamente in miscela rifiuti inorganici come le fly ashes. Ad esempio si riporta il caso di schiume vetroceramiche ottenute da una miscela di vetro soda lime e argilla addizionata direttamente con residui derivanti dall'estrazione di minerali ricchi in boro. Questo tipo di scarti contengono una notevole quantità di  $\text{CaCO}_3$  e portano alla produzione di schiume contenenti una complessa distribuzione di fasi cristalline.

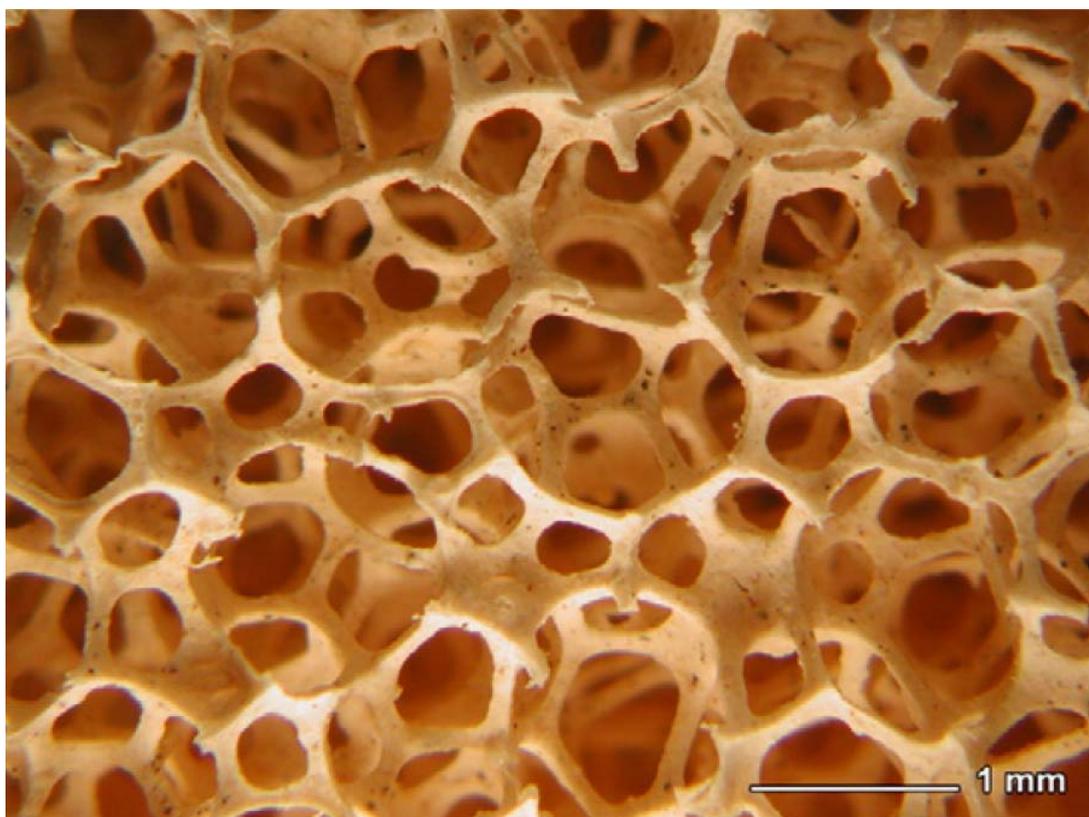


Figura 2.2: Vetrocaramica a porosit  aperta ottenuta mediante un processo di replica di una preforma in PU a partire da vetri di scarto.

Un vetro in cui si verifica una significativa cristallizzazione pu  portare alla formazione di strutture cellulari vetroceramiche anche in assenza di agenti schiumanti. Infatti nel caso si impieghino polveri molto fini ( $< 50 \mu\text{m}$ ), e specialmente in presenza di un meccanismo di cristallizzazione superficiale, le cinetiche di cristallizzazione e sinterizzazione possono risultare molto differenti; in alcuni casi l'incremento di viscosit  causato da una forte cristallizzazione pu  bloccare il flusso viscoso ai primi stadi della sinterizzazione, ad esempio una volta generato il collo tra granelli di polvere di vetro adiacenti, impedendo la successiva densificazione del materiale. L'arresto del processo di sinterizzazione a causa della concorrente cristallizzazione, rappresenta un'importante ostacolo nel processo di schiumaggio diretto, dato che non sarebbe possibile trattanere il gas sviluppato; ma pu  offrire dei vantaggi nell'ottenimento di strutture cellulari a celle aperte pi  simili, in termini di processo, alle schiume ceramiche cristalline. Pi  precisamente si possono produrre schiume vetroceramiche a celle aperte mediante un processo di replica, utilizzando preforme di poliuretano (PU) impregnate con miscele acquose a base di vetro in cui possono venire aggiunti polimetimetacrilato (PMMA) o polietilene (PE) come agenti schiumanti.

Un esempio di queste particolari schiume a porosità aperta è riportato in figura 2.2.

Infine si possono ottenere vetri cellulari da condizioni di “auto-schiumaggio” che richiedono processi a basso costo. Tali condizioni si possono ottenere in vetri derivanti da rifiuti nei quali siano presenti elevate quantità di ematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) in cui il ferro ha uno stato di valenza +3. Questo ossido è di grande utilità nei processi di schiumaggio nel momento in cui riducendosi a wustite ( $\text{FeO}$ ) e passando ad un stato di valenza +2, libera ossigeno. L’ossido di ferro può dunque agire da promotore di ossidazione per agenti schiumogeni carboniosi o nitruri; come ad esempio nel processo produttivo del vetro cellulare FOAMGLAS<sup>®</sup> sviluppato dalla Pittsburgh Corning, nel quale viene sinterizzata una miscela costituita da vetro derivante da scarti e da carbon black come agente schiumante, dove viene infine addizionato un vetro ricco in ferro appositamente progettato per promuovere l’ossidazione del carbonio. Inoltre un vetro derivante da rifiuti ricco in ferro, può schiumare anche da solo (senza agenti schiumanti) grazie alla succitata riduzione da  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  ad elevata temperatura (attorno ai  $1100^\circ\text{C}$ ). Tuttavia questo tipo di schiumaggio, favorito da una bassa viscosità della matrice vetrosa, porta alla formazione di grosse bolle la cui controllabilità è tutt’ora oggetto di studi.

I parametri fondamentali sui quali si può agire in modo da bilanciare i processi di sinterizzazione e cristallizzazione, ai quali si sovrappone il bilanciamento delle reazioni di schiumaggio per ottenere il miglior sviluppo di gas, sono:

- La granulometria delle polveri di vetro e dell’agente schiumante. Questi fattori determinano la morfologia e le dimensioni finali delle celle. Inoltre le dimensioni dell’agente schiumante influiscono sull’omogeneità della microstruttura, e sulla distribuzione dimensionale dei pori. Quest’ultima è una caratteristica molto importante per quanto riguarda la resistenza a compressione che si ottiene nel prodotto finito.
- La velocità di riscaldamento deve essere scelta accuratamente, in modo da non creare gradienti termici troppo elevati nel materiale poco conduttivo. Allo stesso modo non deve essere troppo lenta da causare uno sviluppo prematuro di fasi gassose che non verrebbero trattenute nella massa vetrosa. Anche il gradiente termico all’interno del forno dovrebbe essere controllato e mantenuto basso, sotto i  $\pm 5^\circ\text{C}$ , per non causare disomogeneità nella schiuma.
- La temperatura di schiumaggio, è un parametro di fondamentale importanza, da cui dipende la viscosità del vetro e di conseguenza la stabilità della schiuma. Inoltre si devono considerare le reazioni che portano allo sviluppo di gas, in modo da avere un rilascio di fasi gassose che consenta di ottenere pori omogenei in dimensioni e forma.

La temperatura è quindi un parametro chiave, che influenza fortemente l'equilibrio tra i fenomeni chimico-fisici concorrenti nello schiumaggio del vetro.

- La durata del trattamento termico è in relazione con la densità della vetroschiuma. Infatti durante il rilascio di gas la densità decresce fino ad un minimo per poi ricominciare a crescere quando la coalescenza dei pori fa collassare la schiuma. È dunque necessario calcolare precisamente il tempo di permanenza alla temperatura di schiumaggio, e rimuovere la schiuma di vetro dal forno prima che inizi il processo di coalescenza.
- La velocità di raffreddamento deve essere tale da congelare la struttura porosa ed il gas generato senza che il ritiro della schiuma, dovuto all'abbassamento di pressione del gas all'interno dei pori, porti allo sviluppo di tensioni interne. Il rilassamento di eventuali stress termici si può ottenere adottando una bassa velocità di raffreddamento nell'intervallo di transizione; tuttavia la velocità di rilascio delle tensioni interne dipende da vari fattori, e può essere controllata solo dalla durata del processo.

Infine, come si è visto in precedenza, se lo schiumaggio avviene per ossidazione di specie carboniose (come nella maggior parte dei casi), si devono controllare anche la capacità ossidativa del vetro e l'atmosfera del forno.

## 2.5 Proprietà e prodotti in vetro cellulare

Le applicazioni del vetro cellulare possono variare molto a seconda della tipologia di porosità, e del volume complessivo dei pori. Le vetroschiume ottenute con PMMA come agente schiumante presentano una porosità aperta variabile fino al 97% con una distribuzione dimensionale delle celle particolarmente fine e regolare, la loro densità è compresa tra  $0.28 \div 0.5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  mentre la resistenza a compressione può arrivare anche a 11 Mpa. La figura 2.3 mostra la morfologia di tre vetroschiume ottenute con l'impiego di PMMA come agente schiumante. Questo tipo di schiume potrebbe essere utilizzato ad esempio come supporto per agenti depuranti in impianti di trattamento delle acque oppure come filtri o membrane per gas o liquidi.

Le vetroschiume caratterizzate invece da una porosità prevalentemente chiusa, sono eccellenti isolanti termici ed acustici, e resistono bene a carichi di compressione, infine al contrario delle schiume polimeriche sono incombustibili. In questa categoria di vetri cellulari, che può essere considerata la più importante, si trova il noto FOAMGLAS® della Pittsburgh Corning. Questa vetroschioma viene prodotta in lastre, pannelli e in altre forme speciali per assolvere particolari funzioni. Le caratteristiche principali di questo prodotto sono:

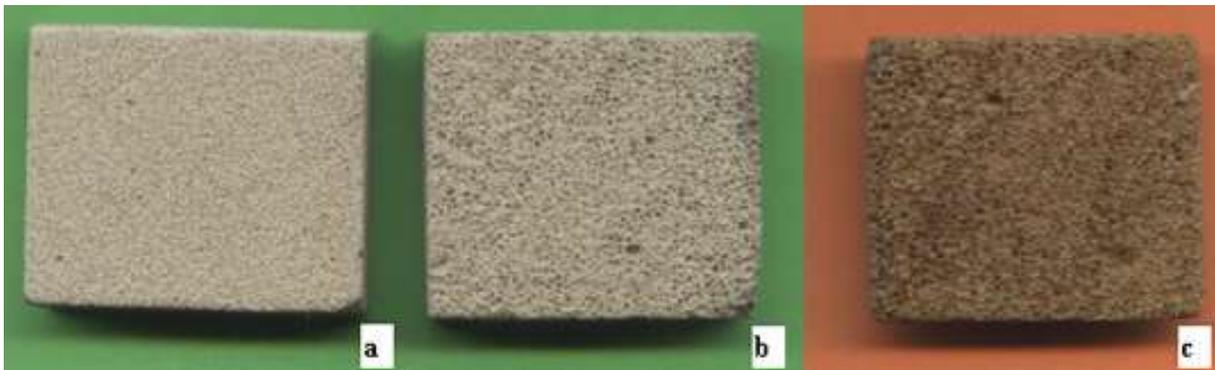


Figura 2.3: Esempio della morfologia di vetrochiume ottenute con l'impiego di PMMA come agente schiumante.

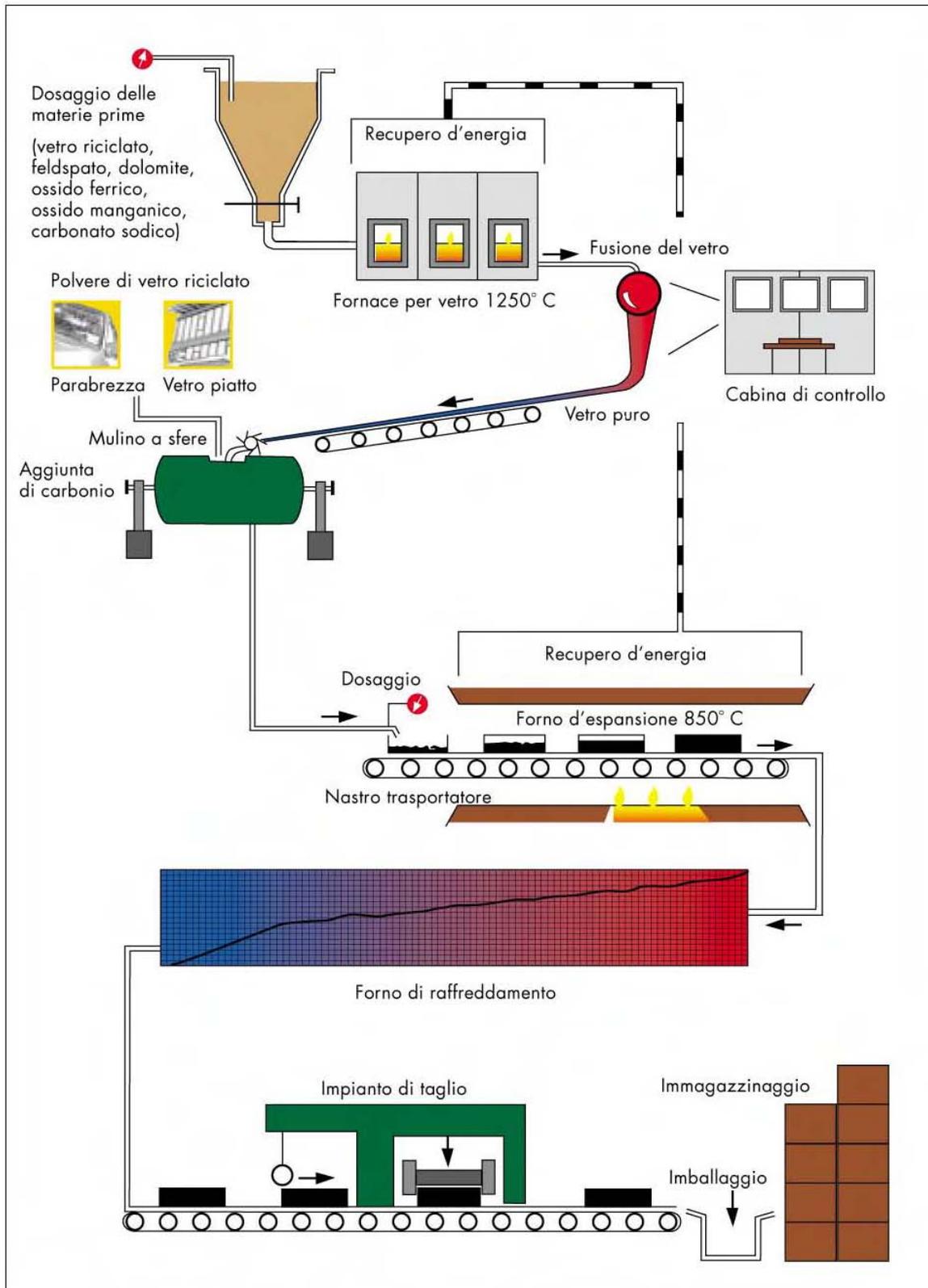
- Impermeabilità all'acqua. Non assorbe umidità e non si gonfia perché è composto da vetroschiuma a porosità chiusa.
- Stagno al vapore, non assorbendo umidità agisce da barriera contro il vapore grazie alla propria tipologia di porosità, che rende l'isolamento costante e duraturo nel tempo.
- Incombustibile, non propaga le fiamme e in caso di incendio non sviluppa fumi né gas nocivi, contrariamente alle schiume polimeriche.
- Resistente a parassiti e roditori, grazie alla sua natura inorganica è imputrescibile e non può essere attaccato da microorganismi o batteri.
- Resistenza alla compressione data dalla geometria dei suoi pori, questo prodotto resiste bene alla compressione a lunga durata.
- Stabilità dimensionale. La vetroschiuma è stabile a variazioni di temperatura e umidità grazie al suo basso coefficiente di dilatazione lineare. Per cui non si generano fessure o ritiri.
- Resistente agli acidi e ai solventi organici in quanto vetro.
- Facile nella lavorazione in quanto gli struts sono abbastanza sottili da consentirne il taglio, per cui può essere modellato anche durante la messa in opera.
- Ecologico. Le schiume di vetro mantengono le loro proprietà inalterate per lunghi periodi di tempo, per cui possono essere riutilizzate anche dopo smaltimento come riempitivo o come granulato isolante. Restando sempre sicuro dal punto di vista ambientale.

La densità di questo vetro cellulare è molto bassa e può arrivare a valori di  $100 \div 170 \text{ Kg}\cdot\text{m}^{-3}$  con porosità superiori al 90%; portando ad una conduttività termica di  $0.04 \div 0.05 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Questo materiale risulta dunque un ottimo isolante termico per edifici, e viene impiegato nell'isolamento di: pareti a contatto con la terra, facciate, interni, e tetti.

Il processo produttivo del FOAMGLAS<sup>®</sup> è rappresentato schematicamente in figura 2.4. Si può vedere che la miscela costituita da vetro riciclato e vetro puro, viene polverizzata in un mulino a sfere insieme all'agente schiumante costituito da carbonio. Successivamente si riempiono degli stampi, con quantità dosate di polvere, dunque gli stampi passano in un forno a  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  per essere sottoposti al trattamento termico di schiumaggio. A schiumaggio completato, i blocchi di vetroschiuma devono passare attraverso un forno di raffreddamento in cui subiscono un lungo trattamento di distensione per eliminare gli stress termici interni e per stabilizzare il prodotto. Con blocchi di grandi dimensioni, crescono le problematiche legate alla trasmissione del calore all'interno dei blocchi; questo è dovuto all'elevato isolamento termico del materiale e dello stampo, per cui può succedere che all'esterno le celle comincino a collassare quando all'interno la sinterizzazione non si sia ancora verificata. I blocchi vengono dunque tagliati per ottenere la forma finale, e infine passano all'imballaggio e immagazzinamento.

## 2.6 Prospettive future

Nonostante il vetro cellulare sia conosciuto da molto tempo e abbia molte applicazioni grazie alle sue particolari proprietà di leggerezza e resistenza, la sua produzione industriale è relativamente bassa e i produttori molto limitati. Le ragioni principali della mancata crescita di questo settore sono probabilmente attribuibili a costi e domanda. Tuttavia mentre in passato il vetro cellulare veniva prodotto a partire da vetri appositamente progettati (comportando costi elevati), oggi la crescente disponibilità di vetro derivante da scarti e una miglior conoscenza dei parametri di processo, consente una produzione a costi inferiori e a minor impatto ambientale. Il vetro cellulare prodotto a partire da scarti vetrosi e rifiuti costituisce inoltre un efficace mezzo di riciclo e di inertizzazione di rifiuti pericolosi, per questo motivo ci si aspetta che nel prossimo futuro questo materiale diventi sempre più importante.



Gennaio 2007

Figura 2.4: Schema del processo di fabbricazione del FOAMGLAS®.

## Capitolo 3

# Materiali e metodi

### 3.1 Scoria Metallurgica

Nell'ottica di ottenere un prodotto ad elevato valore aggiunto, e di contribuire allo smaltimento di rifiuti pericolosi; si è scelto come agente schiumante una particolare scoria metallurgica fornita dall'acciaieria *ArcelorMittal*<sup>1</sup>. La scoria viene prodotta dall'impianto di depurazione dei fumi in uscita dall'altoforno. I gas vengono fatti entrare in un ciclone (o depolveratore centrifugo), che permette la purificazione dalle polveri sfruttando il principio della forza centrifuga. Si tratta di un trattamento preliminare e parziale dei fumi che permette la rimozione delle particelle inquinanti con dimensioni maggiori di 50  $\mu\text{m}$ . I cicloni sono sistemi di abbattimento che, senza utilizzo di organi in movimento e sfruttando ingressi opportunamente sagomati, permettono di separare le particelle contaminanti dai gas. In particolare, la corrente di gas e polvere viene fatta passare in un sistema composto da due cilindri concentrici. Al gas in entrata viene imposto un moto a spirale nell'intercapedine presente tra i due cilindri, dall'alto verso il basso. I gas escono passando attraverso il cilindro interno, più basso di quello esterno; mentre le particelle, aventi maggiore inerzia rispetto al gas, tendono a sbattere contro le pareti del cilindro più esterno, e a cadere sul fondo del sistema, ove è collocata una tramoggia per il recupero delle polveri. Le polveri recuperate vengono quindi avviate ad un ulteriore trattamento; mentre i gas in uscita parzialmente purificati, sono convogliati in un depolveratore ad umido che rimuove la frazione più fine delle polveri attraverso l'impiego di un liquido. Lo scopo del dispositivo è quello di catturare le particelle inquinanti per poterle trattare successivamente. Il liquido può essere in forma atomizzata, in forma di velo su pareti

---

<sup>1</sup> *ArcelorMittal*, è un colosso industriale mondiale, leader nel settore dell'acciaio, nato dalla fusione di due tra le più grandi aziende del settore, la *Arcelor* e la *Mittal Steel Company*, avvenuta nel 2006. Oltre a essere il più grande produttore d'acciaio, è anche leader di mercato nella fornitura di acciaio per l'industria automobilistica e per i settori delle costruzioni, degli elettrodomestici e degli imballaggi.

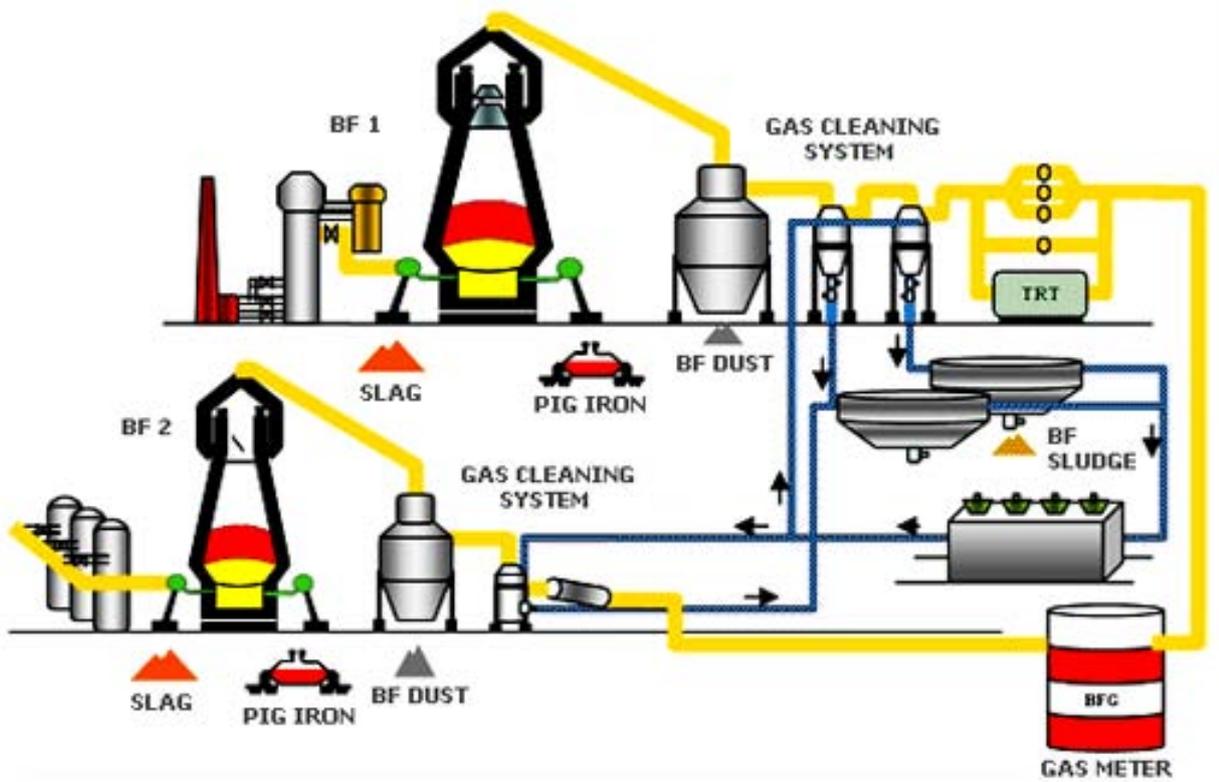


Figura 3.1: Schema dell'impianto utilizzato da ArcelorMittal per la depurazione dei gas.

collocate nel percorso del flusso gassoso o in forme combinate gas-liquido. Le fasi del sistema di depolverazione ad umido sono le seguenti:

- condizionamento del gas;
- trasformazione del liquido sotto forma di gocce, veli e vortici allo scopo di aumentare la superficie di contatto gas-liquido;
- cattura delle particelle inquinanti per urto o condensazione;
- separazione dal flusso gassoso dei nuclei particelle-liquido formati nel processo.

Come risultato della fase di separazione si ottiene la scoria metallurgica in questione sotto forma di fango. In figura 3.1 viene schematizzato l'impianto di depurazione appena descritto, come si può vedere all'uscita dei cicloni si raccolgono le polveri più grossolane (indicate come BF DUST) mentre all'uscita dei depolveratori ad umido si raccoglie la scoria sotto forma di fango (indicata come BF SLUDGE).

In un altoforno la quantità di Zn che viene introdotta non deve superare un certo valore medio, perchè durante il processo siderurgico questo metallo evapora a causa delle

Tabella 3.1: Composizione della scoria metallurgica.

<b>Elementi</b>	<b>[wt%]</b>
Fe	19.80%
C	44.70%
S	3.00%
MnO	0.13%
CaO	2.84%
Cl	0.34%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.83%
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.10%
MgO	0.11%
SiO <sub>2</sub>	5.75%
TiO <sub>2</sub>	0.12%
Na <sub>2</sub> O	0.17%
K <sub>2</sub> O	0.85%
Cd	0.00%
Pb	1.30%
Zn	5.80%

elevate temperature per condensare successivamente sulle pareti dell'altoforno, causando danni al rivestimento in refrattario. La parte di zinco che invece non condensa, passa nell'impianto di depurazione e rimane intrappolata nella scoria. All'uscita dai cicloni si trovano concentrazioni di zinco inferiori allo 0.1%, dunque le polveri più grossolane possono essere riutilizzate direttamente nell'altoforno. Mentre nella scoria generata dai depolveratori ad umido si trovano concentrazioni di zinco variabili tra l'1% e il 3.2% circa, e dunque non può essere riutilizzata direttamente. In Europa l'industria dell'acciaio produce circa 500'000 t l'anno di scoria che non può essere smaltita in discarica, perchè classificata come rifiuto metallurgico pericoloso.

La composizione della scoria fornita dall'acciaieria *ArcelorMittal* viene riportata in tabella 3.1, come si può vedere, i costituenti principali sono ferro e carbonio, elementi di fondamentale importanza nel processo metallurgico. Tuttavia non sono ancora disponibili tecniche adeguate per il recupero e la separazione di metalli come lo zinco che ostacolano il riutilizzo diretto della scoria in altoforno. Ciò rende necessario sviluppare un processo per inertizzare la scoria in modo da poterla smaltire in discarica senza rischio di inquinamento,

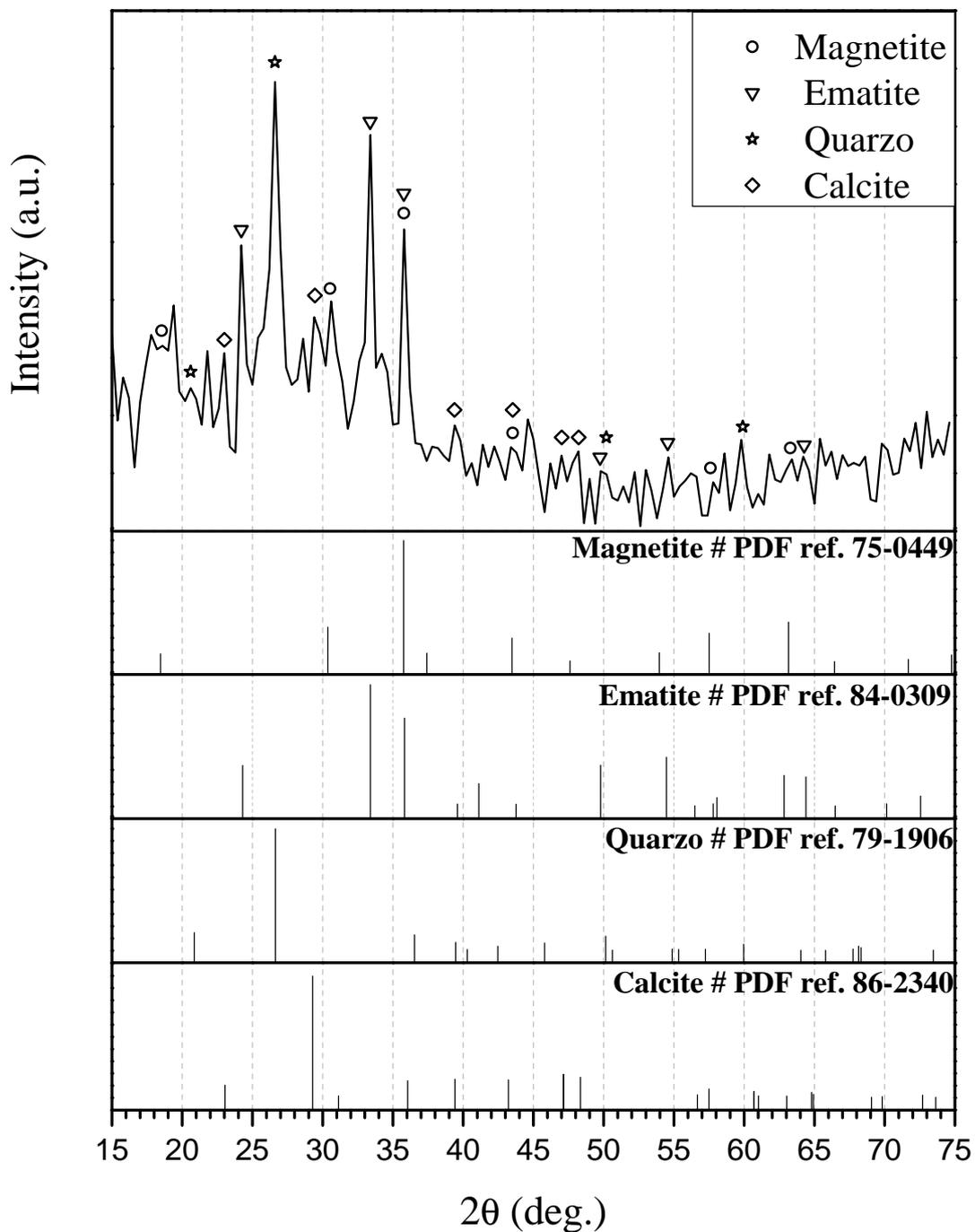


Figura 3.2: Spettro di diffrazione di raggi X ottenuto dal campione di scoria metallurgica fornito dall'acciaieria ArcelorMittal.

o da poterla riutilizzare in agglomerati. Il motivo che ha spinto a chiedersi se questa scoria metallurgica possa trovare un riutilizzo come materia prima nella produzione di vetroschiume, sono i contenuti di carbonio e ossido di ferro presenti. Infatti l'ossido di

ferro riducendosi potrebbe ossidare il carbonio e sviluppare fasi gassose, come visto al §2.4 in una condizione di autoschiumaggio. La concentrazione degli elementi presenti in scoria tuttavia, può variare a seconda della carica introdotta nell'altoforno e del processo di trattamento dei fumi in uscita.

La scoria è stata fornita sotto forma di fango, quindi è stata essiccata in stufa ad 80°C per eliminare l'umidità e ottenere una polvere asciutta di granulometria compresa tra  $30 \div 90 \mu\text{m}$  da utilizzare nel processo di sinterizzazione. Per identificare le fasi presenti nella scoria è stata eseguita un'analisi di diffrazione ai raggi X (XRD) sulla polvere essiccata. Lo spettro risultante, riportato in figura 3.2, è stato analizzato tramite il *software* Match!<sup>®</sup>, che confrontando i dati ottenuti dalla misura con i dati contenuti in un *database* di spettri, ha portato all'identificazione di quattro fasi principali: ematite, magnetite, quarzo e calcite. Ematite e magnetite derivano dai minerali di ferro. Il quarzo arriva principalmente dalle ceneri, ma anche dai fondenti e dai minerali di ferro. Infine la presenza di calcite è dovuta al calcare che viene aggiunto in altoforno per portare la loppa alla basicità voluta, data la natura acida delle ganghe e delle ceneri di coke. Il *background* crescente ad angoli  $2\theta$  compresi tra  $15^\circ$  e  $35^\circ$ , indica la presenza di una fase amorfa. Tale fase è costituita principalmente da coke, ma potrebbero essere presenti anche ossidi meno cristallini di Al, Zn, Pb o di altri metalli che a causa del loro basso contenuto non possono essere identificati facilmente.

## 3.2 Vetri utilizzati

I vetri utilizzati per produrre le vetroschiume che verranno presentate alla fine di questo capitolo, derivano tutti da scarti industriali o da rifiuti per conseguire l'obiettivo di abbattere i costi di produzione e risparmiare preziose risorse naturali; allo stesso tempo le vetroschiume consentono di inertizzare efficacemente rifiuti pericolosi che altrimenti non potrebbero essere smaltiti nemmeno in discarica, a causa del rischio di inquinamento. I vetri utilizzati sono: vetro soda lime da scarti industriali e da rifiuti, vetro di tubi catodici destinati a discarica, vetro LCD da scarti industriali, e vetro derivante dalla vetrificazione di rifiuti.

### 3.2.1 Il vetro soda lime

Il vetro soda lime o sodico calcico è il tipo di vetro impiegato nella produzione di finestre, bottiglie e contenitori; e ricopre circa il 90% della produzione vetraria. La composizione tipica di un vetro soda lime include: 75 SiO<sub>2</sub>, 10 CaO, 15 Na<sub>2</sub>O (wt%). La struttura di questo vetro è schematizzata in figura 3.3, dove si può notare che le maglie costituite da tetraedri di silice sono aperte, permettendo agli ioni di calcio e di sodio di disporsi in posi-

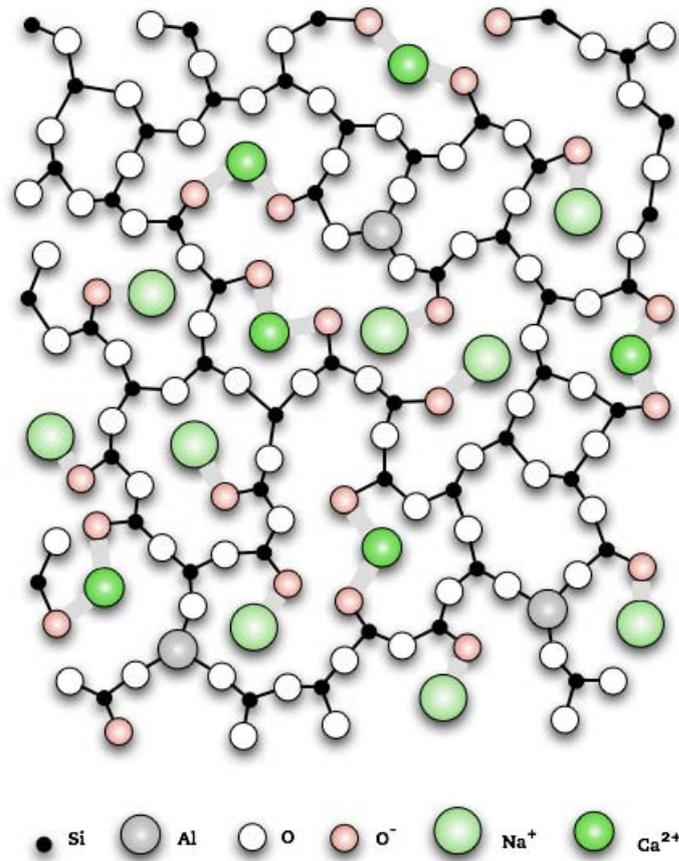


Figura 3.3: Rappresentazione bidimensionale della struttura di un vetro sodico calcico.

zioni interstiziali. Ad un vetro sodico (come quello visto in figura 1.3) viene generalmente aggiunto anche l'ossido di calcio ( $\text{CaO}$ ), di conseguenza all'interno della struttura gli ioni  $\text{Ca}^{2+}$  vanno a formare legami ionici con due ossigeni non pontanti ciascuno (figura 3.3). Questo tipo di legami non sono forti come quelli covalenti di un ossigeno pontante, ma sono più forti dei legami formati tra il sodio ed un solo ossigeno non pontante; la viscosità del fuso risultante presenta dunque un periodo di lavorabilità più breve. Inoltre un vetro contenente solo ossido di sodio è solubile in acqua, e l'aggiunta di calcio serve anche a rendere il vetro soda lime più stabile chimicamente e meccanicamente. Infine in questo tipo di vetri si trovano anche bassi contenuti di allumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e magnesia ( $\text{MgO}$ ). Dalla figura 3.3 si possono vedere i cationi di allumina ( $\text{Al}^{3+}$ ), che è un ossido intermedio, prendere parte alla formazione del vetro soda lime creando strutture tetraedriche. Il ruolo di questi ossidi è quello di migliorare ulteriormente la stabilità chimica e la durabilità del vetro, ritardando il fenomeno della devetrificazione ovvero la tendenza del materiale vetroso a cristallizzare.

Tabella 3.2: Composizione della *glassy sand*.

Ossido	[wt%]
CaO	9.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.00
MgO	3.90
SiO <sub>2</sub>	71.60
Na <sub>2</sub> O	13.50
K <sub>2</sub> O	0.04
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01

Il vetro soda lime derivante dalla raccolta differenziata, prima di poter essere impiegato nell'industria vetraria, viene sottoposto a costosi processi di separazione al termine dei quali si ottengono: una frazione di puro vetro pronto per essere riutilizzato nella produzione di nuovi articoli, ed una frazione ricca di contaminanti ceramici e metallici. Quest'ultima frazione rimane inutilizzata e spesso viene smaltita in discarica. Dal 2005 l'azienda italiana SASIL tratta questo tipo di rifiuti vetrosi attraverso un processo proprietario, da cui ricava la *glassy sand*, costituita da rifiuti di vetro soda lime impoveriti del loro contenuto di impurità, e riutilizzabile come materia prima secondaria in altri processi, come ad esempio quello di schiumaggio per la produzione di vetro cellulare. La *glassy sand* è la materia prima principale nella produzione delle vetroschiume ottenute in questo lavoro. La sua composizione fornita dal produttore, è riportata in tabella 3.2. Pur derivando da scarti, si può vedere che la composizione di questo vetro non contiene molti elementi estranei ad un comune soda lime derivante dalla produzione primaria. Infatti il vetro derivante da rifiuti viene mescolato con scarti della produzione che potrebbero essere rifusi direttamente. La struttura della *sandy glass* è stata indagata tramite diffrattometria di raggi X, lo spettro risultante dall'analisi è riportato in figura 3.4. Dallo spettro si ha un'evidenza della struttura amorfa del vetro, infatti non sono presenti picchi ben definiti dovuti alla diffrazione dei raggi X su fasi cristalline. Tuttavia la presenza di una banda molto allargata intorno ad un angolo  $2\theta = 25^\circ$  potrebbe indicare la presenza di cristalliti di silicati di dimensioni nanometriche. La struttura del vetro infatti è ordinata a corto raggio, entro distanze comparabili con quelle dei tetraedri di silice, i quali potrebbero aver dato luogo alla banda di diffrazione che si vede nello spettro.

All'interno delle vetroschiume che si andranno a produrre, questo vetro ha il compito di dar luogo al fenomeno di sinterizzazione, risulta quindi di fondamentale importanza conoscere come le proprietà di questo materiale dipendano dalla temperatura. È stata

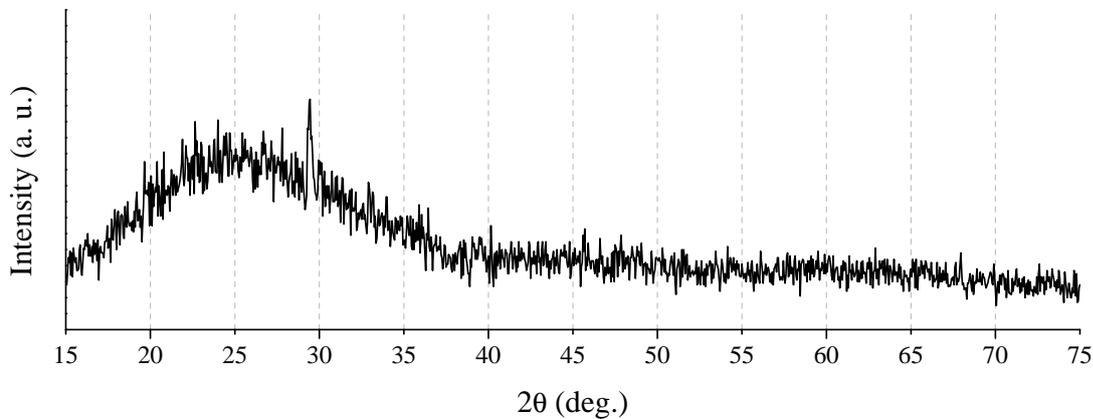


Figura 3.4: Spettro di diffrazione di raggi X di un campione di *glassy sand*.

eseguita a tale scopo un'analisi dilatometrica, la curva risultante è riportata in figura 3.5. La prova termo-dilatometrica permette di ottenere, oltre al coefficiente di dilatazione termica, importanti dati sul comportamento viscoelastico del vetro quali: la temperatura di transizione vetrosa e il punto di rammollimento dilatometrico (dilatometric softening point a cui corrisponde una viscosità compresa tra  $10^8 \div 10^9$  Pa·s), diverso dal punto di rammollimento di Littleton (a cui corrisponde una viscosità di  $10^{6.6}$  Pa·s). Al di sopra del punto di Littleton si inizia ad avere un flusso viscoso di sinterizzazione, e dunque si entra nell'intervallo di viscosità utile allo schiumaggio. Un'analisi dilatometrica dei vetri di partenza è dunque necessaria per poter scegliere una temperatura massima di schiumaggio adeguata. Dalla curva di figura 3.5 si trova la temperatura di transizione vetrosa a  $570^\circ\text{C}$ , e il punto di rammollimento dilatometrico a  $639^\circ\text{C}$ ; il punto di Littleton per questo vetro si trova a circa  $750^\circ\text{C}$ , mentre il punto di lavorabilità (a cui corrisponde una viscosità  $\eta \approx 10^3$  Pa·s) si trova a circa  $1050^\circ\text{C}$ . L'intervallo di temperature compreso tra il punto di Littleton e di lavorabilità, delimita il range di viscosità utili al processo di schiumaggio, per cui la temperatura massima di trattamento termico, a cui vengono sottoposte le vetroschiume, deve essere scelta all'interno di questo intervallo (come segnalato al §2.3). L'analisi della curva dilatometrica permette di misurare il coefficiente di espansione termica, questo infatti si deduce dalla pendenza della curva in un intervallo di temperature prestabilito, tipicamente tra  $50^\circ\text{C}$  e  $400^\circ\text{C}$ . Il coefficiente di espansione termica del vetro sodico calcico risulta  $\alpha = 8.67 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  e comporta dunque una notevole sensibilità del materiale agli sbalzi termici. Nel caso delle vetroschiume infatti, se il raffreddamento successivo allo schiumaggio è troppo rapido, questo vetro tende a sviluppare forti tensioni interne che possono portare alla formazione di cricche e fratture.

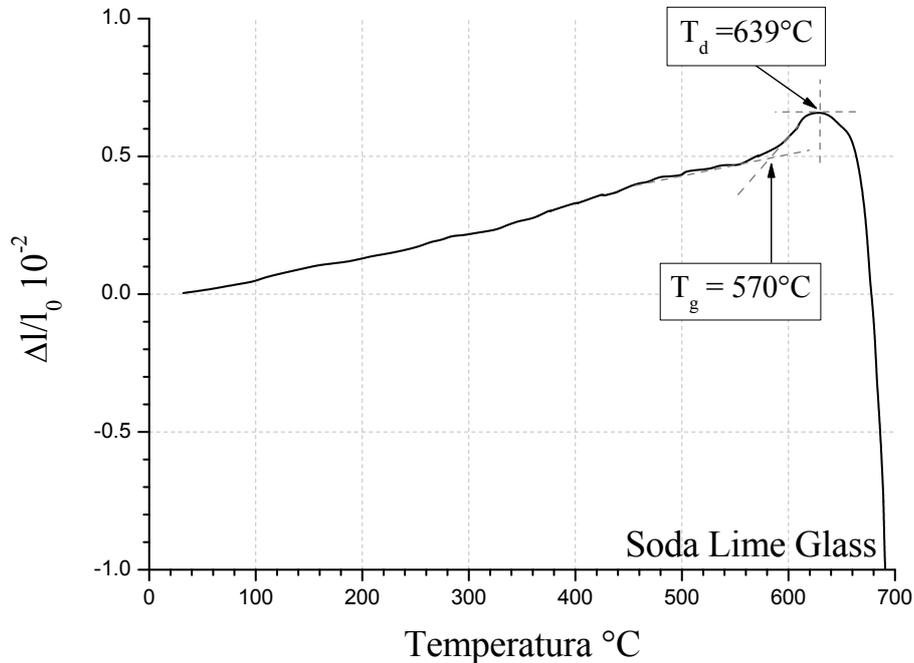


Figura 3.5: Curva dilatometrica del vetro sodico-calcico.

### 3.2.2 Vetro da CRT dismessi

Un tubo a raggi catodici (o CRT, *cathode ray tube*) è un dispositivo elettronico composto principalmente da un tubo di vetro evacuato, al cui interno si trova un cannone elettronico in grado di emettere per effetto termoionico fasci di elettroni che permettono di visualizzare immagini su uno schermo.

La figura 3.6 è una rappresentazione del tubo di vetro di un CRT, come si può notare è composto da quattro parti indicate come:

- Pannello (*panel*) il vetro di cui è fatto lo schermo, costituisce circa i due terzi del peso dell'intero tubo catodico. La sua composizione contiene ossido di bario (BaO) e ossido di stronzio (SrO) in percentuali in peso comprese tra 8 ÷ 11 wt%.
- Cono (*funnel*) il vetro che costituisce la parte di tubo saldata al pannello, tramite una giunzione di vetro detta fritta (*frit*). Il cono copre circa un terzo del peso totale del CRT, ed è composto di vetro al piombo nel quale è presente circa il 18 ÷ 20 wt% di ossido di piombo (PbO).

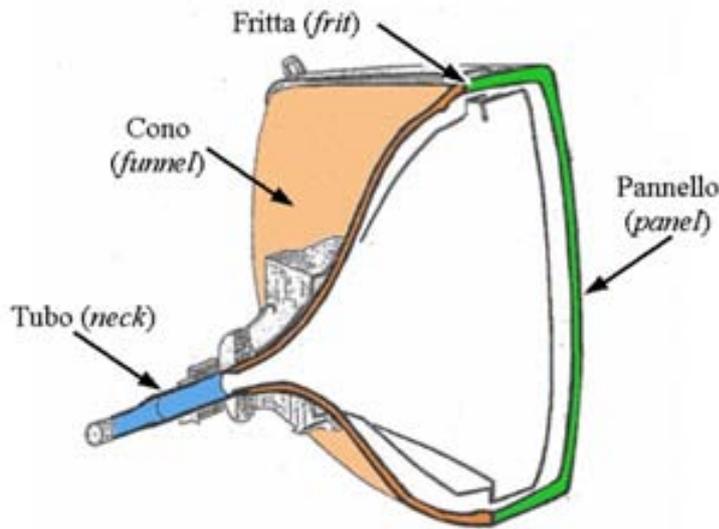


Figura 3.6: Illustrazione del tubo di vetro di un tipico CRT utilizzato per televisori

- Tubo (*neck*) il vetro che racchiude il cannone elettronico. Come il cono, anche questa parte è realizzata in vetro al piombo, ma contiene una percentuale in peso di ossido di piombo maggiore, attorno al 25 wt%.
- Fritta è il vetro utilizzato per la congiunzione delle altre tre parti. Questo vetro contiene percentuali di ossido di piombo molto elevate, circa il 70 wt%, e risulta particolarmente bassofondente.

Il vetro bario-stronzio viene usato solo nel pannello di tubi catodici a colori dove, oltre all'assorbimento di raggi X, servono determinate proprietà ottiche per visualizzare le immagini in maniera corretta; se venisse utilizzato vetro al piombo per produrre il pannello di un CRT a colori, si avrebbe un effetto di scolorimento delle immagini. Cono e tubo invece hanno il compito di schermare le emissioni di raggi X e UV prodotte dal cannone elettronico e vengono prodotte con vetri più economici, contenenti diverse percentuali in peso di ossido di piombo. Le composizioni chimiche di questi vetri devono essere determinate in modo da avere coefficienti di dilatazione termica pressochè identici, al fine di minimizzare le tensioni meccaniche dovute all'accoppiamento di materiali diversi. Il tubo che racchiude il cannone elettronico, è soggetto ad un irraggiamento di radiazioni X di intensità superiore alle altre parti, e per questo motivo nella sua composizione chimica il contenuto di ossido di piombo è superiore a quello del cono. Tuttavia le proprietà schermanti del vetro al piombo possono venire meno a seguito dell'irraggiamento elettronico prodotto dal cannone elettronico, che permette al piombo di acquistare una coppia di elettroni e ridursi in forma metallica rompendo il legame con l'ossigeno come segue:



Per mantenere stabile l'ossido di piombo, queste tipologie di vetro contengono una certa quantità di ossigeno disciolto in modo da ostacolare la riduzione del piombo; e per questa loro caratteristica vengono indicati come vetri ossidati.

Attualmente molti televisori CRT sono stati rimpiazzati da tecnologie più recenti come i televisori al plasma e a cristalli liquidi (LCD *liquid crystal display*), che comportano minori costi di produzione e di trasporto. I televisori a tubo catodico, contenendo percentuali di metalli pesanti e fosfuri, non sono di facile riutilizzo nell'industria vetraria e vengono classificati come rifiuti pericolosi per l'ambiente. Il loro smaltimento è regolamentato dalla direttiva europea 2002/96/EC sui rifiuti elettrici e componenti elettronici (WEEE *waste electric and electronic equipment*). In Italia nel 2010 sono state raccolte circa 80'000 t di vecchi televisori a tubo catodico. Il vetro da CRT qui impiegato come materia prima, arriva proprio dallo smaltimento dei pannelli di vecchi televisori e monitor di computer. La composizione fornita dal produttore è riportata in tabella 3.3.

Tabella 3.3: Composizione del vetro pannello derivante dallo smaltimento di televisori a tubo catodico e monitor di computer.

Ossido	[wt%]
CaO	0.0 - 2.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5 - 3.0
MgO	0.0 - 1.0
SiO <sub>2</sub>	59.0 - 61.0
Na <sub>2</sub> O	7.5 - 8.0
K <sub>2</sub> O	6.0 - 7.0
SrO	4.5 - 8.5
ZrO <sub>2</sub>	1.0 - 5.0
BaO	10.0 - 12.0

Questo vetro è stato fornito dall'azienda SASIL in frantumi, perciò è stato polverizzato utilizzando un mulino a palle, fino ad ottenere una dimensione granulometrica inferiore ai 90  $\mu\text{m}$ . Sulla polvere ottenuta è stata dunque eseguita un'analisi XRD per verificare la struttura del vetro e l'eventuale presenza di impurità cristalline. Lo spettro risultante è riportato in figura 3.7. Lo spettro di diffrazione ottenuto dal campione di vetro pannello è simile a quello ottenuto per il vetro soda lime, non sono infatti presenti fasi cristalline dato che non si vedono picchi ben definiti; ma solo una banda molto allargata con l'apice ad un angolo  $2\theta$  compreso tra  $25^\circ \div 30^\circ$  che indica la natura amorfa del materiale.

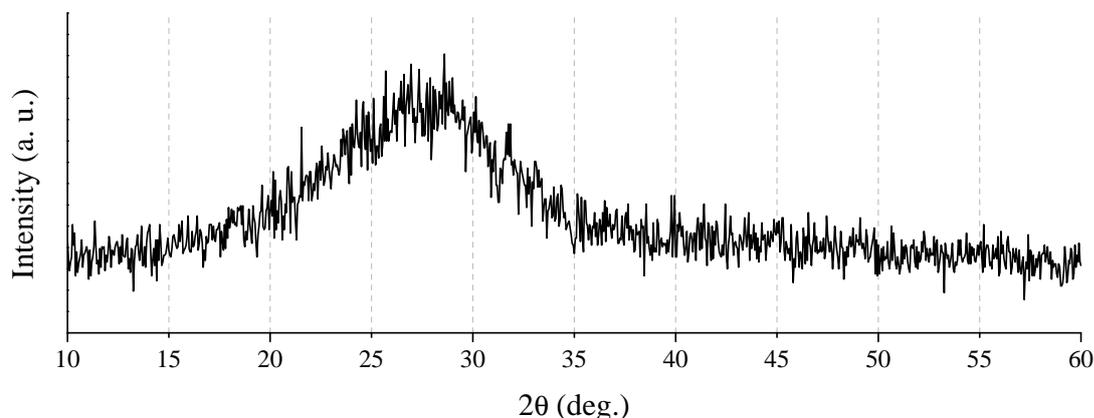


Figura 3.7: Spettro di diffrazione di raggi X ottenuto da un campione di polvere di vetro pannello derivante dallo smaltimento dei CRT.

Su questo vetro è stata eseguita un'analisi dilatometrica per ricavare le temperature caratteristiche di transizione vetrosa e di rammollimento dilatometrico, oltre al coefficiente di dilatazione termica. La curva ottenuta dalla prova è riportata in figura 3.8. Come si può vedere dalla misura, le temperature caratteristiche di questo vetro sono inferiori rispetto a quelle del vetro sodico calcico, in particolare la temperatura di rammollimento dilatometrico risulta inferiore di un centinaio di gradi. Il coefficiente di dilatazione termica di questo vetro risulta pari a  $\alpha = 9.90 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , conferendo una sensibilità agli *shock* termici inferiore a quella del vetro sodico calcico.

### 3.2.3 Il vetro da LCD

Lo schermo a cristalli liquidi (LCD *liquid crystals display*) sfrutta le particolari proprietà ottiche dei cristalli liquidi; le cui molecole infatti possono alterare la polarizzazione della luce, allineandosi lungo un campo elettrico applicato. Tali sostanze liquide sono racchiuse da due superfici vetrose provviste di numerosi contatti elettrici che consentono di modulare la trasmissione di luce attraverso dei filtri polarizzatori posti sulle facce esterne dei pannelli in vetro. Le principali caratteristiche di questo tipo di vetri sono: l'elevata resistenza meccanica anche per bassi spessori, le buone proprietà dielettriche, e la possibilità di venire notevolmente rinforzato tramite scambio ionico. Il vetro da LCD utilizzato in questo lavoro è prodotto dall'azienda giapponese Nippon Electric Glass (NEG)<sup>2</sup>; che ha fornito materiale derivante da scarti generati nei processi di lavorazione del vetro. La composizione di questo vetro è riportata in tabella 3.4. Dalla composizione si vede che la frazione ponderale di allumina supera quella di anidride borica, in questo caso si

<sup>2</sup>La *Nippon Electric Glass* è una nota azienda giapponese produttrice di vetro, fondata nel 1949. Attualmente detiene una quota attorno al 20% sulla produzione mondiale di vetri da LCD.

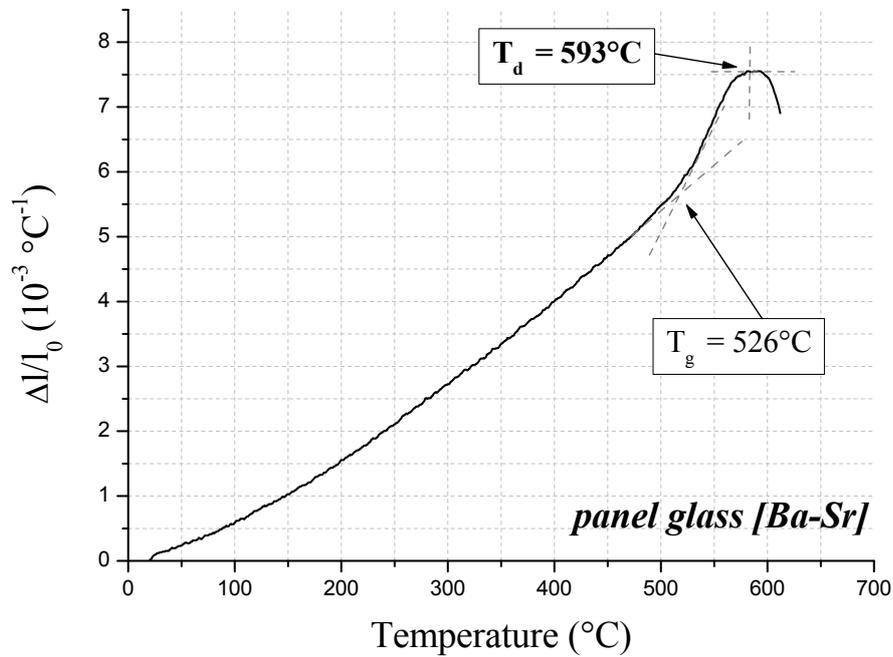


Figura 3.8: Curva dilatometrica del vetro pannello.

può parlare di vetri alluminosilicati. Questi vetri hanno generalmente bassi contenuti di modificatori alcalini o alcalino-terrosi, che conferiscono loro una maggiore resistenza alle elevate temperature comportando costi di produzione più elevati rispetto ai vetri *soda lime*. Di fondamentale importanza in questo tipo di vetri è il rapporto tra il contenuto di allumina ed il contenuto di modificatori alcalini: se tale rapporto  $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{M}_2\text{O}] < 1$  l'allumina tende ad entrare nel reticolo come formatore legandosi agli ossigeni non pontanti dati dalla presenza degli alcali  $\text{M}^+$ , mentre se il contenuto di allumina supera quello

Tabella 3.4: Composizione del vetro derivante da scarti industriali di vetro per LCD.

Ossido	[wt%]
CaO	1.50
$\text{Al}_2\text{O}_3$	16.30
MgO	1.16
$\text{SiO}_2$	61.20
$\text{B}_2\text{O}_3$	10.72

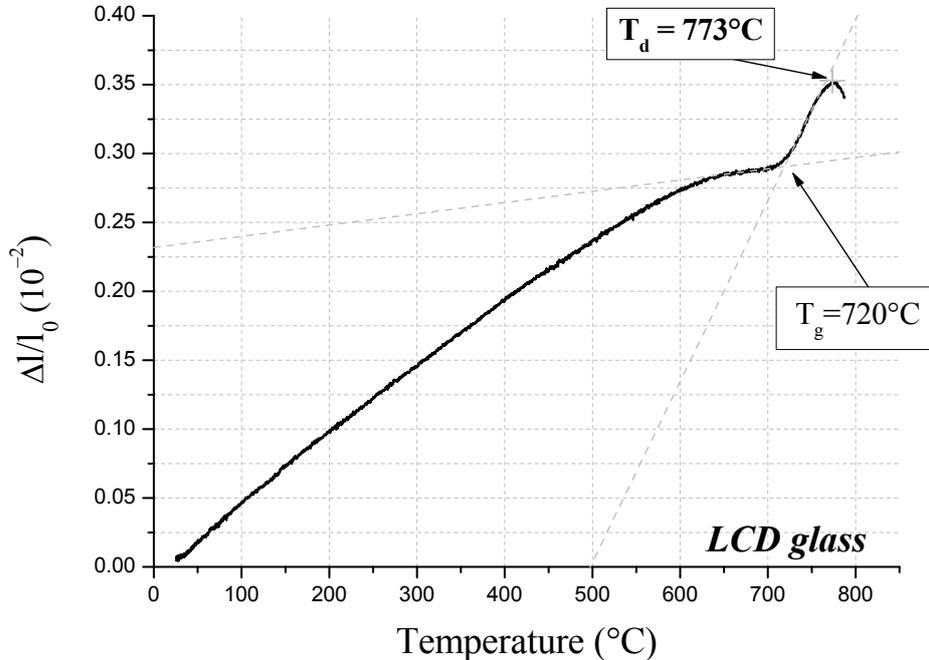


Figura 3.9: Curva dilatometrica del vetro da LCD derivante da sfridi industriali.

degli alcali lo ione  $\text{Al}^{3+}$  entra nel reticolo come modificatore. Molte proprietà dei vetri alluminosilicati quali: densità, viscosità, espansione termica, conduttività elettrica e diffusività ionica; sono sensibili al variare di tale rapporto. Ad esempio la disponibilità di composizioni chimiche in cui non siano presenti alcali, ne permette l'applicazione in dispositivi elettronici, dove la presenza di ioni alcalini comprometterebbe le prestazioni di dispositivi semiconduttori a base di silicio.

La curva dilatometrica di questo vetro è riportata in figura 3.9. Come si può vedere dall'analisi si tratta di un vetro corto, ovvero ha un breve intervallo di transizione in cui passa da liquido sottoraffreddato a vetro; inoltre presenta una temperatura di transizione vetrosa a  $720^\circ\text{C}$  mentre il punto di rammollimento dilatometrico si trova a  $773^\circ\text{C}$ . Il coefficiente di dilatazione termica di questo vetro ottenuto dall'analisi dilatometrica risulta  $\alpha = 4.76 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ .

### 3.2.4 Il vetro da inertizzazione di rifiuti

La vetrificazione (come anticipato al §1.6) consente di inertizzare rifiuti pericolosi sfruttando l'elevata inerzia chimica del vetro, nel quale vengono inglobati gli ossidi degli elementi pericolosi. I rifiuti vetrificati principali sono:

Tabella 3.5: Composizione del vetro derivante dalla vetrificazione di rifiuti.

Ossido	[wt%]
SiO <sub>2</sub>	41.1
CaO	13.9
Na <sub>2</sub> O	10.3
K <sub>2</sub> O	3.2
MgO	4.6
MnO	0.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.1

- Ceneri volanti, materiale inorganico e incombustibile molto fine, che viene trascinato dai fumi generati in molti processi industriali.
- Scorie metallurgiche provenienti dalla produzione della ghisa all'altoforno, o dalle reazioni al convertitore nella trasformazione della ghisa in acciaio.
- I fanghi tra i rifiuti vetrificabili presentano la composizione più mutevole, inoltre il loro contenuto di acqua rende necessari pretrattamenti.

La tecnologia di vetrificazione così come la composizione del vetro risultante, dipende dal tipo di rifiuto che si deve inertizzare.

Il vetro utilizzato in questo lavoro è stato fornito dall'inceneritore di Vercelli sotto forma di polvere, la cui composizione viene riportata in tabella 3.5. Da notare il contenuto di ossido di ferro che arriva al 4%, molto importante nel processo di schiumaggio, in quanto il ferro riducendosi da Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup> promuove lo schiumaggio favorendo agenti schiumanti che lavorano per ossidazione, come il carbonio. Questo vetro funge dunque da promotore di ossidazione apportando ossigeno al processo di schiumaggio per via chimica. Lo spettro di diffrazione di raggi X ottenuto analizzando la polvere vetrosa derivante dalla vetrificazione di rifiuti, è riportato in figura 3.10. Anche in questo caso non si nota la presenza di alcun picco a indicare una qualche fase cristallina, si può dunque concludere che anche la struttura di questo vetro sia completamente amorfa. Tuttavia nei vetri ottenuti dall'inertizzazione di rifiuti, la tendenza a cristallizzare risulta solitamente maggiore rispetto a quella dei vetri visti in precedenza, i quali vengono in qualche modo selezionati. Il motivo di ciò si può attribuire ad un elevato contenuto di contaminanti inglobati durante il processo di vetrificazione che favoriscono la devetrificazione.

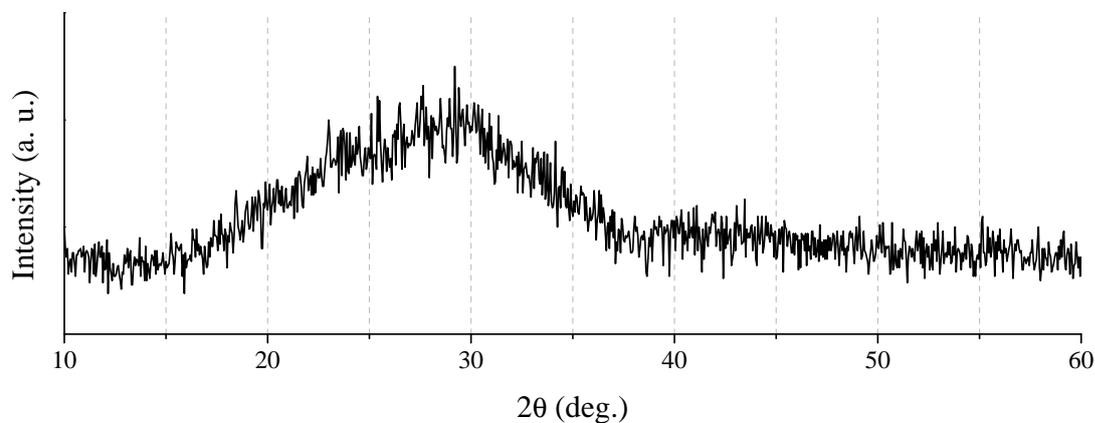
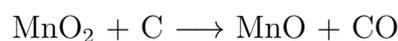


Figura 3.10: Spettro di diffrazione di raggi X della polvere di vetro derivante da inceneritore.

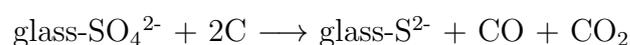
### 3.3 Additivi

Nel tentativo di utilizzare un agente schiumante derivato da rifiuti, è stato necessario ricorrere ad agenti chimici che promuovessero lo schiumaggio. Considerato che la scoria metallurgica usata come agente schiumante agisce per ossidazione del carbonio, gli additivi sono stati scelti in base alla loro capacità di decomporsi e liberare ossigeno. Gli additivi testati sono due: il diossido di manganese, e il solfato di calcio biidrato (o gesso).

Il biossido di manganese  $\text{MnO}_2$ , viene generalmente usato per la decolorazione del vetro, infatti può ossidare gli ioni di ferro  $\text{Fe}^{2+}$ , che conferiscono al vetro una colorazione verde, a  $\text{Fe}^{3+}$  molto meno colorati; inoltre il manganese riducendosi conferisce al vetro un colore rosso, complementare a quello del ferro, per cui il vetro appare incolore, anche se in realtà diventa grigio. Il suo potere ossidativo torna utile nei processi di schiumaggio, quando l'agente schiumante agisce per ossidazione. Il biossido di manganese infatti si decompone rendendo disponibile ossigeno per l'ossidazione del carbonio, come segue:



Anche il gesso  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  decompendosi favorisce l'ossidazione del carbonio, la reazione chimica che porta allo sviluppo di fasi gassose può essere espressa come segue:



Questi additivi sono stati aggiunti in miscela in proporzioni molari, rispetto al contenuto di carbonio della scoria metallurgica, pari a 1, 0.5 e 0.25.

## 3.4 Caratterizzazione dei campioni

I metodi impiegati nella caratterizzazione dei provini di vetro cellulare ottenuti comprendono misure di: diffrazione di raggi X, densità, porosità, resistenza a compressione, e liscivazione.

### 3.4.1 Realizzazione dei provini in vetro cellulare

Innanzitutto la scoria metallurgica, che arriva da un sistema di abbattimento ad umido, è stata essicata in stufa a 80°C per la durata di una notte, in modo da rimuovere il contenuto di umidità residua. Altri pretrattamenti sono stati necessari solo per il vetro pannello e per il vetro da LCD: sottoposti a tre cicli di macinazione da 30 min in un mulino a sfere a velocità di 450 rpm così da uniformare le dimensioni granulometriche con quelle delle altre polveri utilizzate, e da favorire il processo di sinterizzazione.

La scoria, il vetro ed eventuali altri additivi, opportunamente pesati, vengono quindi mescolati a secco in un contenitore di agata messo in rotazione dal mulino a sfere; la velocità di rotazione è stata impostata a 350 rpm per un tempo di 30 min. La miscela così ottenuta viene fatta passare attraverso un setaccio con maglie di luce netta pari a 90  $\mu\text{m}$ , se la granulometria risulta inferiore si può procedere alla produzione dei provini da sottoporre a schiumaggio.

I campioni, di forma discoidale, vengono prodotti mediante uno stampo cilindrico in acciaio. Lungo l'asse del cilindro è presente un foro passante di 31 mm di diametro, in cui vengono alloggiati due pistoni. All'interno dello stampo, tra i due pistoni, vengono depositati 3 g di miscela, dunque si inserisce lo stampo in una pressa idraulica manuale con la quale si imprime al provino una pressione di 40 MPa. Per far in modo che il campione una volta pressato non si frantumi durante l'estrazione dallo stampo, alla polvere viene solitamente aggiunto il 5 ÷ 10 wt% di acqua distillata come legante. Prima del trattamento termico il legante viene rimosso essiccando i provini in stufa a 80°C per la durata di una notte.

### 3.4.2 Diffrazione di raggi X

Tramite diffrazione di raggi X si possono identificare fasi cristalline all'interno di un campione. La radiazione X emessa dal tubo radiogeno utilizzato ha una lunghezza d'onda pari a 1.541874 Å ed è generata dalla transizione  $K\alpha$  del rame, indicata come  $\text{Cu}K\alpha$ . Tale radiazione investe il portacampioni con certo angolo  $\theta$ , che viene misurato. Nella configurazione adottata ( $\theta/\theta$ ), il portacampioni rimane fisso mentre tubo radiogeno e rivelatore si muovono contemporaneamente e con lo stesso incremento angolare rispetto all'orizzontale. Nel momento in cui le radiazioni collidono con il campione, si possono

verificare due fenomeni: l'assorbimento dell'onda incidente, o la diffusione (o *scattering*) che cambia la direzione di propagazione dell'onda incidente. La tecnica di diffrazione di raggi X si basa sul fenomeno di *scattering* elastico coerente, che per manifestarsi richiede necessariamente la presenza di una struttura atomica ordinata a lungo raggio, come nei cristalli. Sfruttando dunque la legge di Bragg:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin(\theta) \quad n \in \mathbb{N}$$

dove:

- $n\lambda$  è un multiplo intero della lunghezza d'onda della radiazione incidente.
- $d$  è la distanza tra i piani cristallini.
- $\theta$  è l'angolo misurato tra la radiazione incidente e il piano cristallino come si vede dalla figura 3.11.

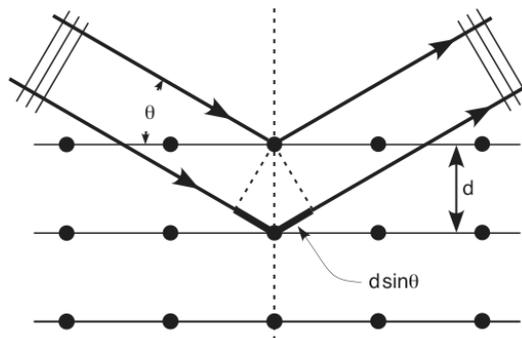


Figura 3.11: Rifrazione di raggi X su piani cristallini adiacenti.

Si può risalire alle costanti reticolari del cristallo che ha generato la diffrazione del fascio incidente. Per l'identificazione della fase cristallina, si deve tuttavia analizzare lo spettro risultante tramite un software (nelle analisi esposte è stato utilizzato Match!<sup>®</sup>) che permetta il confronto con un database di spettri, in modo da identificare e quantificare le fasi cristalline presenti nel campione.

### 3.4.3 Misure di densità e porosità

La densità, solitamente indicata con  $\rho$ , è definita come il rapporto tra massa e volume; e nel S.I. viene misurata in  $\text{Kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Per un materiale poroso tuttavia, si possono definire densità diverse a seconda del volume considerato:

- Densità geometrica: si riferisce alla massa di un materiale divisa per il suo volume complessivo, considerando anche il volume della porosità.

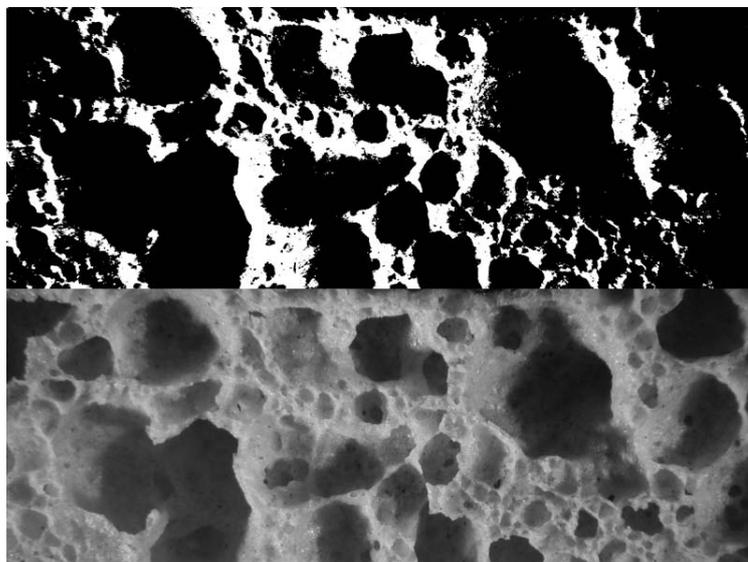


Figura 3.12: Confronto tra immagine ottenuta al microscopio ottico (in basso) con quella elaborata con il software ImageJ per la stima della porosità (in alto).

- Densità apparente: si riferisce alla massa di un materiale divisa per un volume che non comprende il volume occupato dalla porosità aperta.
- Densità reale: calcolata come il rapporto tra massa ed un volume che non comprende alcuna porosità, sia aperta o chiusa.

Si tratta di misure molto semplici che sono state eseguite manualmente tramite bilancia di precisione e calibro.

Per le misure di porosità invece, sono state sfruttate le immagini ottenute al microscopio ottico. Tali immagini sono state elaborate tramite il software ImageJ, il quale in base a soglie di intensità, è in grado di calcolare e stimare aree e porosità ad esempio. In figura 3.12 viene messa a confronto l'immagine ottenuta al microscopio ottico (in basso nella figura) con quella ottenuta dal software ImageJ dopo elaborazione (in alto in figura).

#### 3.4.4 Resistenza a compressione

Per le misure di resistenza a compressione è stata utilizzata una macchina Instron 1121. La prova di compressione viene effettuata mettendo il campione da testare tra due piastre, di cui una fissa e l'altra mobile. La velocità di avanzamento della piastra mobile (o testa) è stata impostata su  $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ , sulla testa è presente una cella di carico che produce un segnale elettrico di intensità direttamente proporzionale alla forza esercitata sul campione. Il segnale viene opportunamente elaborato e visualizzato sul monitor di un computer in

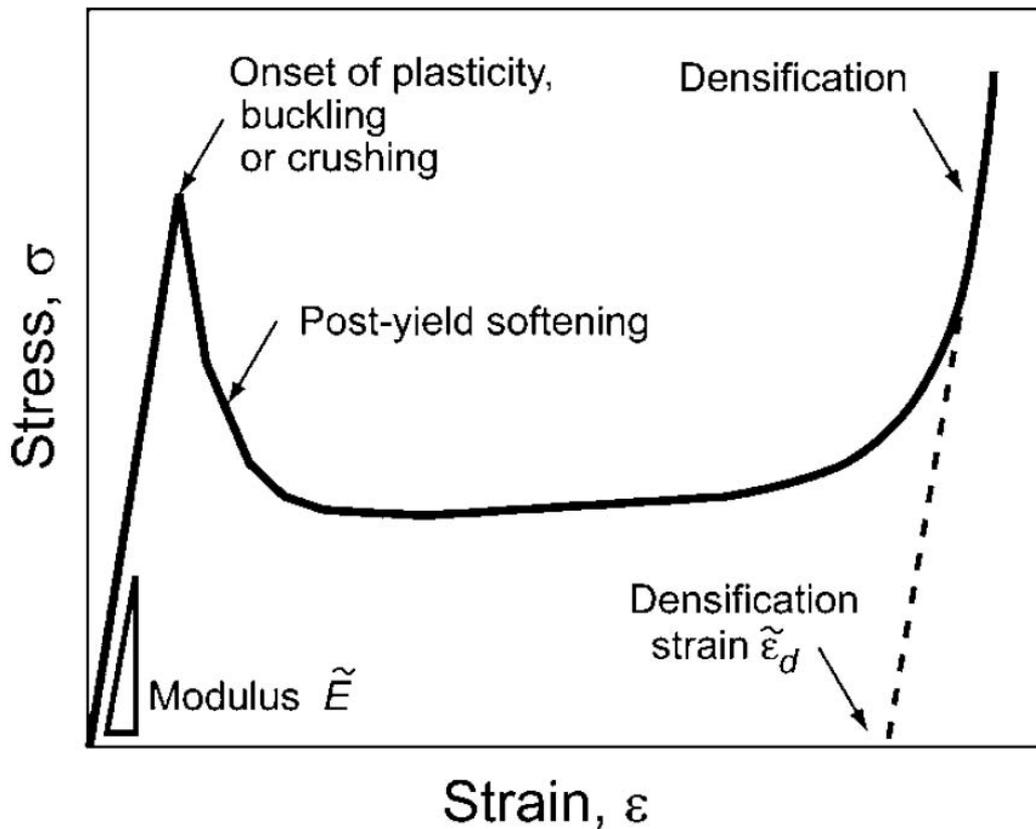


Figura 3.13: Curva tensione–deformazione per un materiale cellulare.

tempo reale. Il grafico risultante dalla prova riporta il carico applicato in funzione del tempo. Lo sforzo di compressione viene calcolato conoscendo l'area della superficie sulla quale è applicata la forza, tramite la formula:

$$\sigma_c = \frac{F}{A}$$

dove:  $F$  è la forza applicata in N, e  $A$  l'area della superficie di applicazione della forza.

I diagrammi ottenuti hanno un andamento simile a quello di figura 3.13. Come si può vedere dalla figura, il materiale si deforma elasticamente fino a raggiungere lo sforzo massimo di compressione dove si ha il primo picco. Raggiunto lo sforzo massimo, gli *struts* cedono in modo fragile compromettendo la resistenza del materiale. Le cellule collassano progressivamente per uno sforzo di compressione costante portando alla densificazione del materiale poroso. Infine quando il fenomeno di densificazione diventa preponderante, e tutte le cellule sono collassate, lo sforzo di compressione ricomincia a salire velocemente a causa del forte attrito che si genera tra le polveri residue. In questa fase non vi è più alcuna struttura cellulare riconoscibile.

Questo tipo di comportamento è adeguato per applicazioni strutturali, tuttavia la frattura fragile del vetro è un processo stocastico, che dipende dalla presenza e dalla distribuzione di difetti negli *struts*. Non si può dunque prevedere il cedimento di questi materiali, in quanto il collasso del primo *strut* non necessariamente innesca la frattura dell'intero pezzo.

### 3.4.5 Prova di liscivazione (leaching test)

Il rilascio di composti solubili al contatto con l'acqua è considerato uno dei principali meccanismi di rilascio in grado di produrre un potenziale rischio per l'ambiente durante il riutilizzo o lo smaltimento dei rifiuti. La prova di liscivazione serve a determinare se il rilascio di elementi inquinanti da parte della vetroschiuma ottenuta da rifiuti è inferiore ai limiti previsti dalla legislazione vigente. Tale prova è regolamentata dalla norma europea EN 12457. La norma specifica una prova di conformità che fornisce informazioni sulla liscivazione di rifiuti granulari e fanghi con un rapporto liquido/solido di  $10 \text{ l}\cdot\text{Kg}^{-1}$ , in cui il solido deve avere particelle di dimensione inferiore ai 4 mm, con o senza riduzione delle dimensioni.

Il materiale campione è stato frantumato e setacciato, per raccogliere la frazione con dimensioni comprese tra 0.1 mm e 4 mm. Il solido così trattato è stato messo a contatto con un volume di acqua distillata, pari a 10 ml per grammo di fase solida, in un provetta di polipropilene (PP). La provetta viene dunque posta in rotazione da un agitatore, a circa 10 rpm per un tempo complessivo di 24 h. Al termine della fase di agitazione si lascia decantare la sospensione per 15 min e si procede con la separazione del residuo solido dall'eluato. La separazione si ottiene mediante un dispositivo di filtrazione sottovuoto che fa passare la sospensione attraverso una membrana filtrante da  $0.45 \mu\text{m}$ . Le condizioni di liscivazione vengono registrate in termini di pH, e l'eluato ottenuto viene sottoposto all'analisi chimica ICP per determinare le quantità di elementi liscivati dal solido. Per la verifica del procedimento di liscivazione, viene eseguita anche una prova in bianco in cui il solo agente liscivante (acqua distillata) viene sottoposto all'intero processo. Infine i valori ottenuti dalla prova vengono valutati confrontandoli con i limiti ammissibili per legge.

## 3.5 Ottimizzazione miscele

La formulazione della miscela da sottoporre al trattamento di schiumaggio è un punto cruciale, soprattutto quando si utilizzano materie prime derivanti da rifiuti. Ottenere il controllo sui parametri di processo e sulle proprietà finali delle schiume, risulta infatti un compito particolarmente complesso.

Come prima cosa sono stati fatti dei tentativi finalizzati a determinare la quantità ottimale di scoria da introdurre in miscela e a verificare la sussistenza delle condizioni di autoschiumaggio citate al §3.1, dunque utilizzando un sistema binario vetro-scoria. La composizione adottata è riportata in tabella 3.6.

Tabella 3.6: Composizione miscela I.

Componente	[wt%]
Glassy sand	95
Scoria	5

I provini prodotti con la miscela I sono stati disposti su un refrattario ricoperto con polvere di allumina, e sottoposti a trattamenti di sinterizzazione diretta (dunque infornati una volta che il forno ha raggiunto la massima temperatura di trattamento termico) a temperature di 800°C, 850°C e 900°C, per 30 minuti. Nel trattamento termico eseguito a 800°C non si è verificato alcuno schiumaggio perchè la viscosità del vetro risulta troppo elevata, ed il gas sviluppato (CO o CO<sub>2</sub>) invece di formare bolle, resta disciolto nel materiale. A 850°C e a 900°C sono state ottenute delle vetroschiume, che tuttavia presentavano dei problemi come ad esempio l'insorgenza di tensioni termiche a deformare i provini; ma il problema principale, la cui soluzione ha richiesto la maggior parte del lavoro, è la parziale ossidazione del carbonio contenuto nella scoria e la conseguente formazione di "cuore nero".

La formazione di cuore nero durante la sinterizzazione di materiali ceramici è un fenomeno conosciuto, ma che può essere dovuto a diversi fattori. Il cuore nero si presenta come uno strato al centro dello spessore del provino, di materiale compatto, di colore nero dovuto ad una scarsa combustione del carbonio presente in miscela che può essere causata da due principali aspetti:

- Un aspetto tecnologico, ovvero l'effetto di schermo termico che la superficie schiumata esercita sul centro del materiale.
- Un aspetto ingegneristico, ovvero lo scarso apporto di ossigeno che può trovarsi disciolto chimicamente in miscela o arrivare dall'ambiente di cottura.

Questi due aspetti non sono indipendenti, ma risultano entrambi legati ai processi di sinterizzazione e cristallizzazione che avvengono contemporaneamente durante il trattamento termico, ciò rende lo schiumaggio un processo molto delicato e difficile da equilibrare. In figura 3.14 vengono riportati gli spettri XRD ottenuti dai campioni sinterizzati direttamente a 850°C e 900°C, come si può vedere rispetto alla *glassy sand* di partenza, c'è stata una parziale cristallizzazione di Wollastonite. Questo fenomeno può rendere più

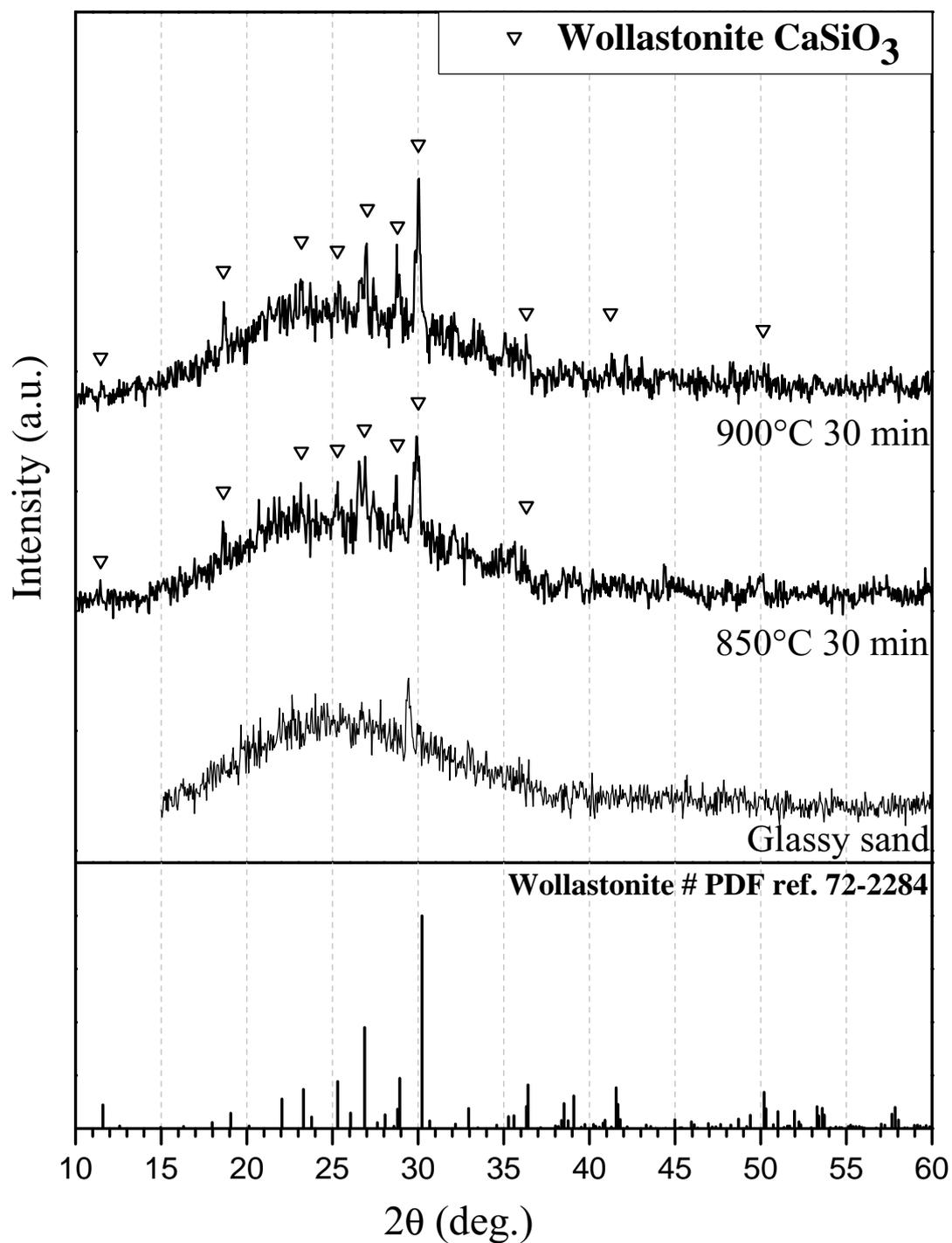


Figura 3.14: Confronto tra spettri XRD: in basso si riporta lo spettro della *Glassy Sand*, in centro lo spettro del campione sinterizzato a  $850^\circ\text{C}$ , in alto lo spettro del campione sinterizzato a  $900^\circ\text{C}$

difficile l'espansione volumetrica della vetroschiama e l'afflusso di ossigeno dall'ambiente di cottura, d'altra parte influenza positivamente le proprietà meccaniche. Inizialmente le prove sono state rivolte a migliorare l'aspetto tecnologico, dunque senza modificare la miscela di partenza, si è cercato di uniformare il più possibile la temperatura all'interno dei provini cuocendoli a 850°C e 900°C su un substrato con struttura a nido d'ape, quindi molto leggero e con una bassa inerzia termica. Lo spessore delle vetroschiume ottenute, come nel caso precedente, si presentava ben schiumato ed espanso vicino alle superfici esterne, mentre il centro restava compatto. Nonostante la sostituzione del substrato di cottura dunque, non sono stati riportati miglioramenti. Successivamente è stato fatto un tentativo per migliorare l'apporto di ossigeno dall'ambiente di cottura. È stata dunque abbassata la pressione di formatura dei campioni cosicché, all'interno del verde, gli spazi tra una particella e l'altra risultassero più ampi facilitando l'infiltrazione dell'ossigeno. In questo caso i provini poco pressati, o non pressati, sono stati formati direttamente sul substrato in refrattario, perchè la loro consistenza non permetteva di spostarli facilmente senza romperli. Tali provini sono stati dunque sottoposti a sinterizzazione diretta ad una temperatura di 900°C, scelta come ottimale sulla base delle cotture precedenti, per un tempo di trattamento fisso a 30 min. Sono state ottenute vetroschiume che ancora una volta presentavano al centro dello spessore uno strato compatto di materiale nero. La non pressatura ha aggiunto un ulteriore problema di forma geometrica, perchè i provini sinterizzati risultavano molto irregolari dato che il verde non aveva la resistenza necessaria a mantenere la forma durante la sinterizzazione. Soluzioni possibili al problema di formazione di cuore nero, nel sistema binario vetro-scoria, che utilizzassero temperature di schiumaggio più elevate o trattamenti termici più lunghi, sono state scartate a priori per ragioni economiche essendo l'obiettivo un prodotto ad elevato valore aggiunto. Altre soluzioni come l'impiego di spessori più bassi o granulometrie più elevate, per facilitare la completa ossidazione del carbonio, comprometterebbero le proprietà meccaniche e l'omogeneità finali della vetroschiama. Infine usare un contenuto di agente schiumante minore, non consentirebbe un riciclo abbastanza efficace di scoria metallurgica, che deve essere inertizzata.

I tentativi mirati a migliorare il profilo termico e l'apporto di ossigeno all'interno dei campioni, sono falliti probabilmente perchè la causa che porta alla formazione del cuore nero è dovuta ad una combinazione di entrambi gli aspetti. La conclusione a cui si è arrivati è che l'effetto di schermo termico, esercitato dalle superfici schiumate molto rapidamente, non permettano al centro del pezzo di raggiungere temperature abbastanza elevate da ridurre completamente l'ossido di ferro contenuto nella scoria, e da garantire quindi l'ossidazione del carbonio. L'approccio che ha permesso di risolvere questo problema, all'interno delle vetroschiume prodotte da rifiuti, si rispecchia in quello industriale

Tabella 3.7: Composizione miscele II.

Componente	[wt%]	[wt%]	[wt%]
Glassy sand	82	88	91
Scoria	4	5	5
MnO <sub>2</sub>	14	7	4

Tabella 3.8: Composizione miscele III.

Componente	[wt%]	[wt%]	[wt%]
Glassy sand	72	82	88
Scoria	4	4	5
CaSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	24	14	7

utilizzato dalla Corning nella produzione del FOAMGLAS<sup>®</sup> (§2.5). È stato quindi abbandonato il sistema binario vetro-scoria, risultato molto difficile da omogeneizzare, a favore di un sistema ternario composto da: vetro, scoria e ossidante. Nel processo produttivo del FOAMGLAS<sup>®</sup> come promotore di ossidazione viene utilizzato un vetro ossidato, fuso ex novo (come si vede in figura 2.4). In questo sistema l'ossidazione del carbonio risulta facilitata dalla presenza di ossigeno fissato chimicamente negli ossidi di metalli che si trovano allo stato di valenza più alto.

Gli ossidanti, o promotori di ossidazione, che sono stati utilizzati inizialmente nella formulazione di miscele ternarie sono gli additivi descritti al §3.3, ovvero il biossido di manganese e il gesso. Gli additivi sono stati addizionati in proporzione alle moli di carbonio contenute nella miscela I; sono dunque state preparate tre miscele con tre diverse costanti di proporzionalità, pari a 1, 0.5 e 0.25, per ogni additivo. Le composizioni risultanti vengono riportate nelle tabelle 3.7 e 3.8 in frazioni ponderali. I provini preparati con le miscele II e III sono stati sinterizzati direttamente a 900°C per 30 minuti, e ad eccezione delle composizioni contenenti il 7 wt% e 4 wt% di MnO<sub>2</sub> della miscela II che presentavano ancora un cuore non schiumato ma di colore più chiaro, il carbonio è stato ossidato completamente. Tuttavia con l'aggiunta di solfato di calcio nelle miscele III, si ha un aumento di viscosità del vetro che porta ad ottenere una microporosità in una struttura fortemente cristallizzata. L'importante cristallizzazione limita molto l'espansione volumetrica, portando la densità del provino a valori più elevati, e questo va a scapito delle proprietà meccaniche specifiche. Un risultato migliore si è ottenuto con la miscela contenente il 14 wt% di MnO<sub>2</sub>, tuttavia il biossido di manganese è un prodotto abbastanza costoso e quindi la vetroschiuma ottenuta è stata accantonata per provare strade

alternative. In figura 3.15 viene riportato lo spettro XRD del campione contenente il 24 wt% di gesso, si può notare la completa cristallizzazione del campione. L'ottimizzazione

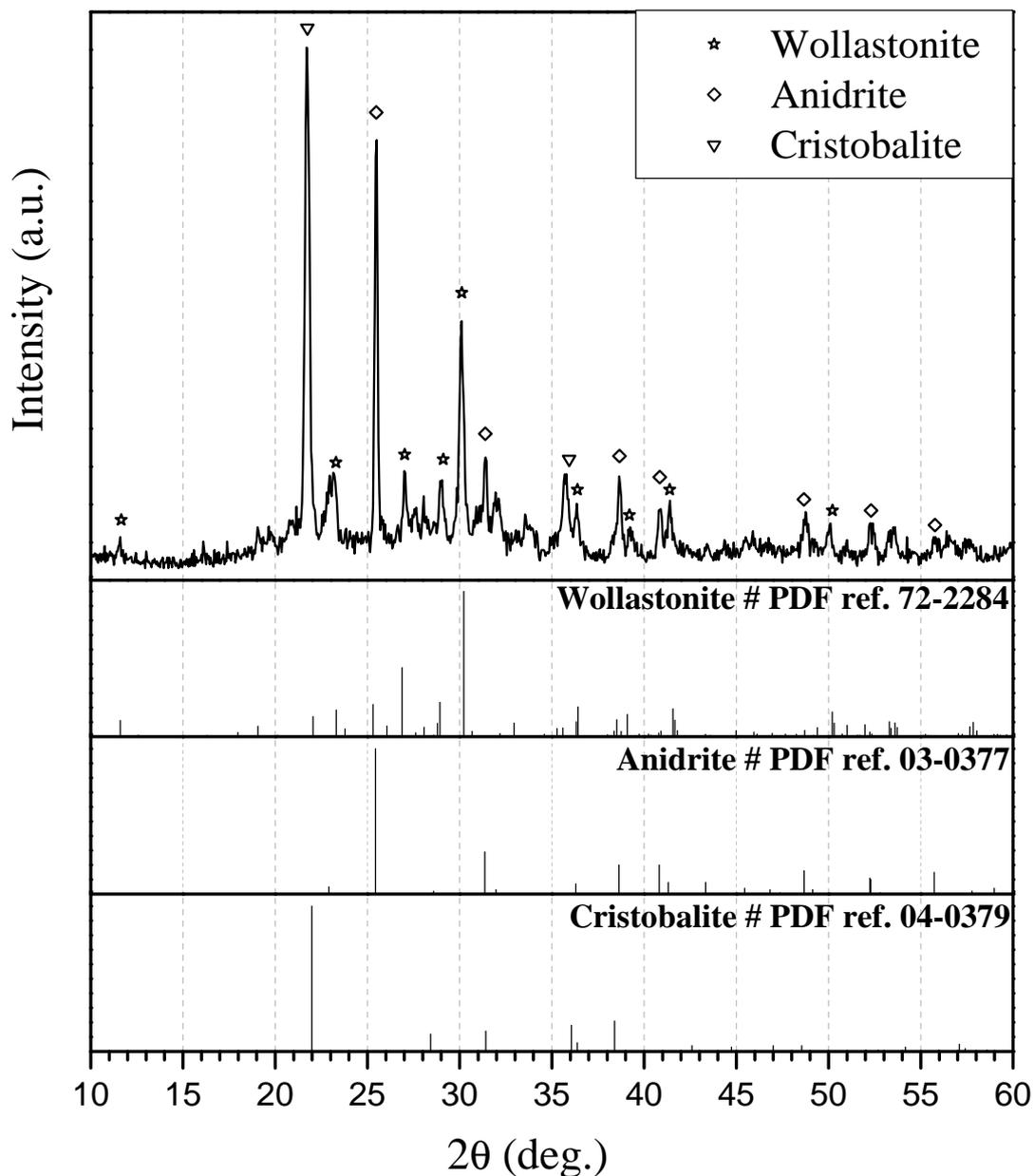


Figura 3.15: Spettro XRD del campione contenente gesso, con una costante di proporzionalità rispetto alle moli di carbonio pari a 1.

delle miscele è stata infine ottenuta, analogamente al processo utilizzato dalla Corning, utilizzando come promotori di ossidazione dei vetri ossidati, ma derivanti da rifiuti. I vetri sono: il vetro pannello (§3.2.2) ed il vetro derivante dall'inertizzazione di rifiuti

(§3.2.4). La formulazione delle miscele contenenti questi vetri ossidati come promotori di ossidazione, viene riportata nelle tabelle 3.9 e 3.10. I provini prodotti con la misce-

Tabella 3.9: Composizione miscela IV.

<b>Componente</b>	<b>[wt%]</b>
Glassy sand	80
Scoria	5
Vetro Pannello	10

Tabella 3.10: Composizione miscela V.

<b>Componente</b>	<b>[wt%]</b>
Glassy sand	90
Scoria	5
Vetro VC	5

la IV sono stati sinterizzati direttamente a 800°C per 30 minuti, in quanto il contenuto di vetro pannello diminuisce la viscosità del vetro sodico calcico (come visto dalle curve dilatometriche). La vetrochiuma ottenuta da questa miscela ha presentato una buona espansione volumetrica (a causa della minore densità del vetro), ma si sono verificati fenomeni di coalescenza delle bolle durante lo schiumaggio. Questo ha portato alla formazione di canali tra i pori, e all'aumento di spessore delle pareti che delimitano le celle. Il risultato migliore è stato ottenuto sinterizzando direttamente a 900°C per 30 minuti, i provini realizzati con la miscela V. Questi infatti hanno mostrato una buona espansione volumetrica, ma soprattutto una buona omogeneità per quanto riguarda composizione e dimensione dei pori. In figura 3.16 vengono riportati gli spettri del campione prodotto con la miscela IV a 800°C e V a 900°C, come si può vedere la vetrischiuma ottenuta con il vetro pannello presenta un basso grado di cristallizzazione e la sua struttura rimane quasi completamente amorfa; mentre la vetroschiuma ottenuta con il vetro ossidato, proveniente dall'inceneritore, presenta una parziale cristallizzazione di wollastonite. Questo perché il vetro derivante dall'inertizzazione di rifiuti, tende a cristallizzare con più facilità a causa del contenuto di impurità. La parziale cristallizzazione inoltre rinforza le proprietà meccaniche di resistenza rispetto alla struttura amorfa.

Un'altra tipologia di prodotti è stata ottenuta a partire dal vetro da LCD (§3.2.3), con il quale sono state preparate due mescole: una contenente il 10 wt% di scoria, ed una contenente scoria più ossidante per verificare le possibilità di schiumaggio. La tabella 3.11 riporta le composizioni delle mescole preparate. I provini preparati con le mescole VI

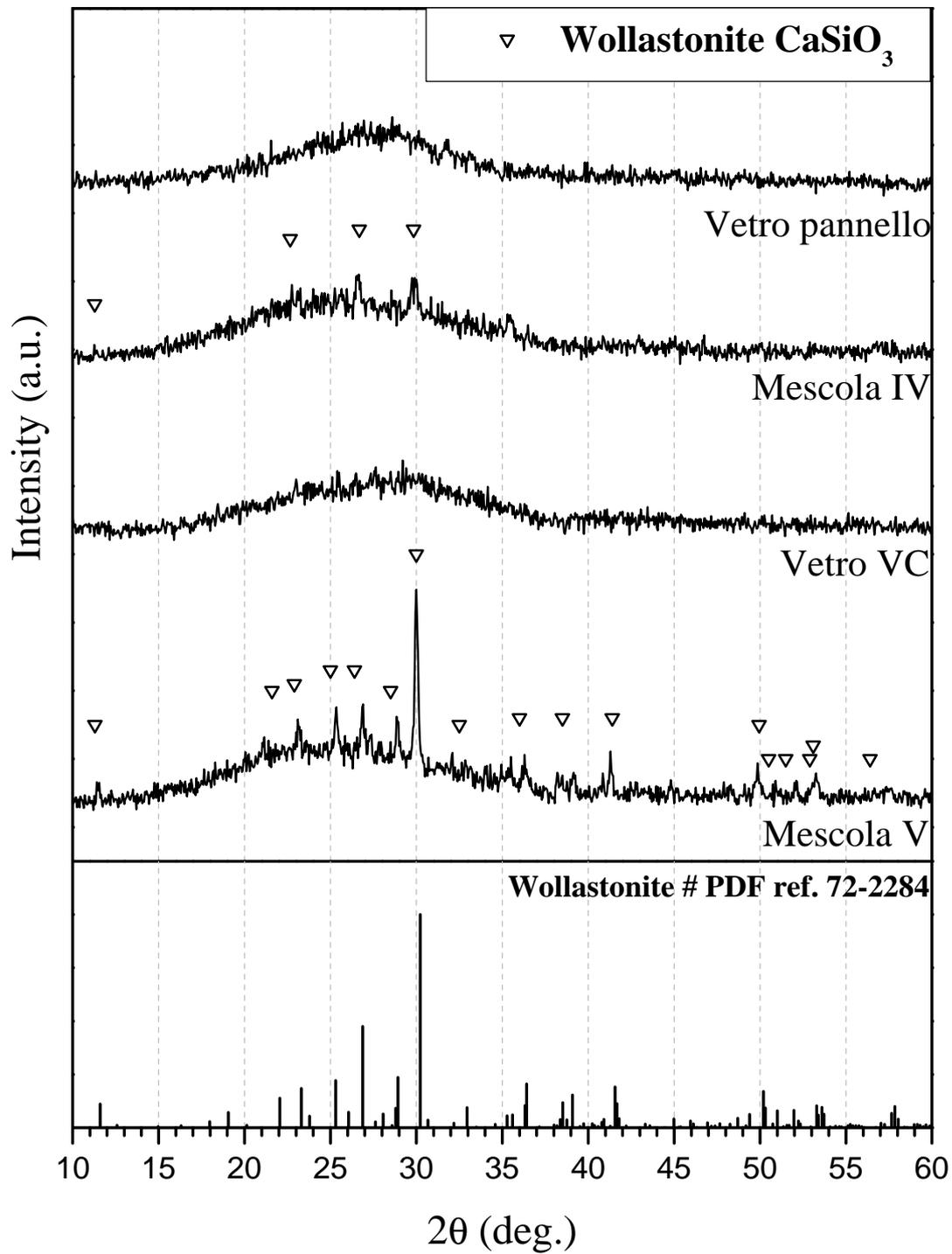


Figura 3.16: Spettro XRD dei campioni ottenuti con le mescole IV a 800°C e V a 900°C.

sono stati sinterizzati direttamente a 900°C per 30 minuti. Durante il trattamento, questo vetro ha mostrato una forte tendenza alla sinterizzazione inglobando maggiori quantità di

Tabella 3.11: Composizione miscele VI.

Componente	[wt%]	[wt%]
Vetro LCD	95	80
Scoria	5	10
Vetro VC	-	10

scoria, tuttavia lo schiumaggio anche se ottenuto con la miscela contenente vetro ossidato come promotore di ossidazione, presentava qualche problema di omogeneità, al contrario del provino non schiumato.

### 3.6 Prodotti

Le vetroschiume che presentavano formazione di cuore nero, non sono state classificate come prodotti a causa della struttura disomogenea, che va a scapito delle prestazioni del materiale. In alcuni di questi campioni inoltre la scoria non era completamente sinte-rizzata, impedendone la caratterizzazione. La figura 3.17 a) riporta la fotografia di un campione prodotto con la miscela I a 900°C, che presentava il problema di cuore di nero.

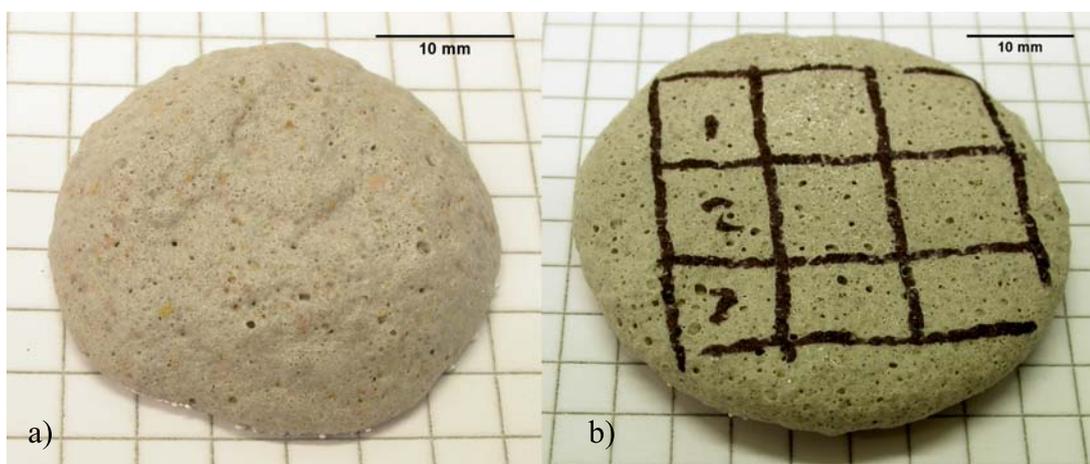


Figura 3.17: Fotografie dei provini di vetro cellulare prodotti: a) con la miscela I, e b) con la miscela V.

Il vetro cellulare prodotto con la miscela V, è illustrato in figura 3.17 b), si può vedere che il campione risulta più espanso e meno deformato rispetto a quello prodotto con la miscela I. La densità e la porosità misurata sui provini di vetro cellulare ottenuti con le mescole I e V sono riportate in tabella 3.12. Come si può notare la densità delle

Tabella 3.12: Densità e porosità delle vetroschiume prodotte con la mescola I e V.

T (°C)	Mescola I			Mescola V		
	$\rho$ (g·cm <sup>-3</sup> )	std. Dev.	Porosità (%)	$\rho$ (g·cm <sup>-3</sup> )	std. Dev.	Porosità (%)
850	1.1288	0.8725	56.71			
900	0.7463	0.2659	71.59	0.3573	0.0432	74.63

Tabella 3.13: Resistenza meccanica a compressione delle vetroschiume prodotte con le mescole I e V.

T (°C)	Mescola I		Mescola V	
	$\sigma_r$ (MPa)	std. Dev.	$\sigma_r$ (MPa)	std. Dev.
850	1.39	0.34		
900	2.03	0.86	1.18	0.3929

vetroschiume con cuore nero è ben più elevata rispetto a quella della vetroschiuma ottenuta con la mescola V, ciò è dovuto allo strato nero compatto e non schiumato, formatosi dalla scarsa combustione del carbonio. In tabella 3.13 si riportano i risultati di resistenza meccanica ottenuti dalle prove di compressione. La maggiore densità dei provini ottenuti con la mescola I, comporta una maggiore resistenza a compressione. Infine in tabella 3.14, viene esposto il risultato della prova di liscivazione eseguita sul vetro cellulare prodotto con la mescola V. Tale prova risulta molto efficace su materiali porosi dotati di un'elevata area superficiale a contatto con l'agente liscivante, inoltre la membrana filtrante utilizzata in questa prova era da 0.8  $\mu\text{m}$  anziché 0.45  $\mu\text{m}$ , questo comporta un incremento della concentrazione di ioni ed eventuali residui nell'eluato rendendo le condizioni di prova leggermente più severe rispetto alla norma EN 14157-2. In tabella sono riportati anche i limiti di liscivazione ammissibili per legge nello smaltimento di rifiuti inorganici. La prova di liscivazione conferma l'efficace inertizzazione del rifiuto metallurgico, che in questo modo può essere smaltito senza rischio di inquinamento.

In figura 3.18 a) è mostrato il provino prodotto con la mescola VI senza ossidante, come si può vedere non si è verificato schiumaggio, ma solo una netta sinterizzazione che rende il provino omogeneo e lucido in superficie. Al contrario del provino di figura 3.17 a) prodotto con la stessa formulazione utilizzando il vetro sodico calcico, che mostrava un certo schiumaggio ma maggiori disomogeneità. Il risultato ottenuto dal tentativo di schiumaggio del vetro da LCD è illustrato in figura 3.18 b). Lo schiumaggio è stato ottenuto con l'aggiunta del 10 wt% di vetro derivante da inertizzazione di rifiuti, tuttavia il risultato è meno omogeneo in termini di composizione e dimensione dei pori, rispetto al

Tabella 3.14: Risultati della prova di lisciviazione secondo la normativa EN14157-2

Element	Leachate (ppm)	Limit [EN] (ppm)	Limit [EPA] (ppm)
As	<0.0049	0.50	5.00
Ba	0.0000	20.00	100.00
Cd	<0.0002	0.02	1.00
Cr	<0.0004	0.20	5.00
Cu	<0.0001	0.10	5.00
Hg	<0.0004	2.00	0.2
Mo	<0.0033	0.50	-
Ni	<0.0014	2.00	-
Pb	<0.0047	0.20	-
Sb	<0.0099	0.06	-
Se	<0.0123	0.03	1.00
Zn	<0.0026	0.50	-
Ag	<0.0007	-	5.00

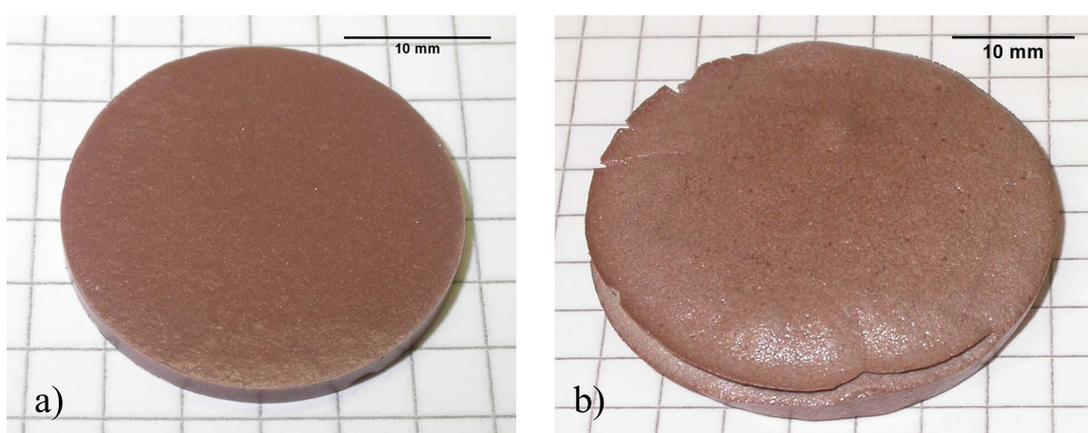


Figura 3.18: Fotografia dei campioni di vetro cellulare prodotti con la miscela VI: a) senza ossidante; b) con ossidante.

campione di figura 3.17 b) ottenuto con il vetro sodico calcico. Il provino inoltre presenta una delaminazione dello strato superficiale, probabilmente legata alla pressatura in fase di formazione del provino. Le misure di densità e resistenza a compressione del provino schiumato, vengono riportate in tabella 3.15. La densità di questo vetro cellulare risulta maggiore di quello prodotto con il vetro sodico calcico a causa delle disomogeneità presenti al suo interno, tuttavia la sua resistenza a compressione risulta molto più elevata rispetto ai vetri precedenti.

Tabella 3.15: Densità e resistenza a compressione del vetro cellulare prodotto con la miscela VI contenente ossidante.

<b>Miscela VI</b>			
$\rho$ (g·cm <sup>-3</sup> )	std. Dev.	$\sigma_r$ (MPa)	std. Dev.
0.6828	0.0638	3.99	0.4217

## Capitolo 4

# Risultati e discussione

### 4.1 Obiettivi

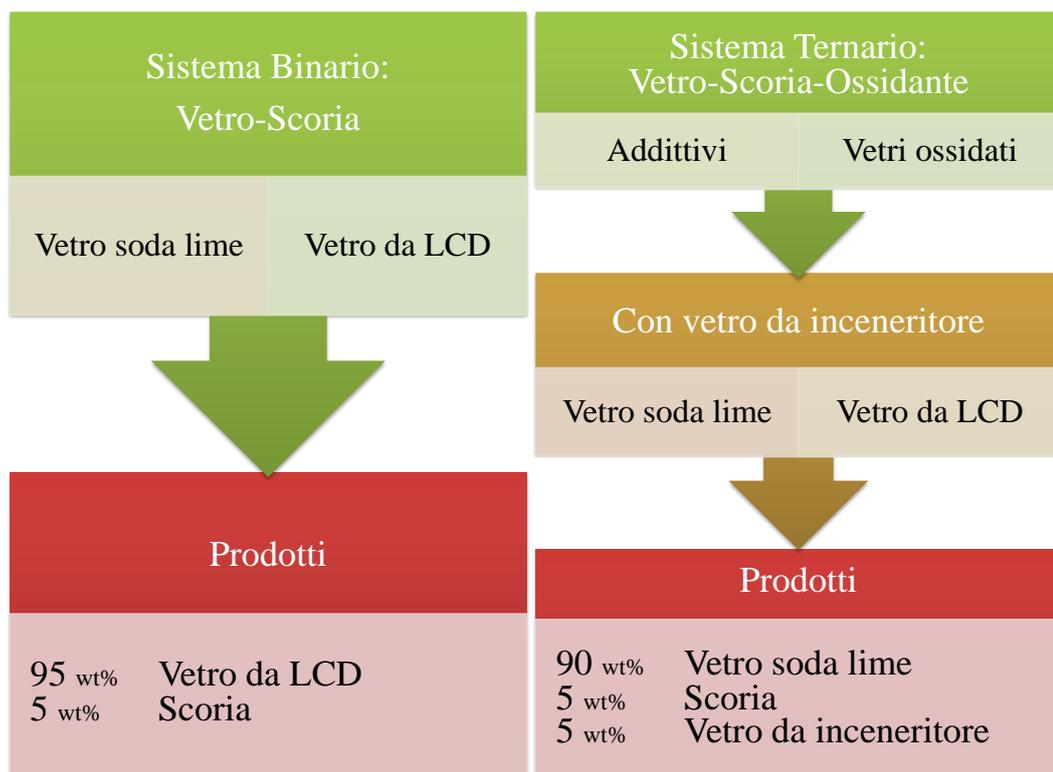


Figura 4.1: Diagramma di ottenimento dei prodotti.

Gli obiettivi di questo lavoro consistono nella produzione di materiale vetroso cellulare ad elevato valore aggiunto, dunque a partire da materie prime secondarie, che per

qualche motivo non vengono impiegate nei settori di origine o che non possono essere smaltite perchè classificate come rifiuti pericolosi. Il prodotto quindi deve garantire anche un'efficace inertizzazione di rifiuti pericolosi, e presentare proprietà fisiche e meccaniche confrontabili con gli attuali prodotti in commercio. In sostanza si cerca di combinare l'aspetto produttivo commerciale con quello sostenibile ambientale. Il processo di ottimizzazione delle miscele adottato per sviluppare prodotti che raggiungano gli obiettivi prefissati viene riassunto nel diagramma di figura 4.1.

Perseguendo tali obiettivi è stato sviluppato un materiale innovativo con specifiche applicazioni funzionali, che permette un riciclo "su misura" di rifiuti altrimenti destinati a discarica e al tempo stesso di minimizzare i consumi energetici e di risorse nella produzione di nuovi materiali. In tabella 4.1 vengono messi a confronto i valori di densità e di resistenza a compressione tra il vetro cellulare ottenuto da rifiuti industriali e alcuni prodotti commerciali<sup>1</sup>.

Tabella 4.1: Densità e resistenze a flessione di vetro cellulare ottenuto da rifiuti e di prodotti commerciali.

<b>Prodotto</b>	<b>Densità (Kg·m<sup>-3</sup>)</b>	<b>Resistenza a compressione (Mpa)</b>
Vetro cellulare da rifiuti	357	1.2
FOAMGLAS T4+	115	0.8
FOAMGLAS W+F	105	0.4
Misapor 10/75	130	0.4
Misapor 10/50	160	0.7
Reapor 25/50	270	1.2

Le proprietà selezionate appartengono a tre differenti tipologie di prodotti commerciali in vetro cellulare, utilizzati come isolanti termici o acustici. I prodotti FOAMGLAS<sup>®</sup> della Pittsburgh Corning sono già stati visti al §2.5, si tratta di pannelli con dimensioni fino a 1200 × 600 × 160 mm, molto performanti come si può intuire dalla bassissima densità geometrica riportata, pari a circa un terzo di quella ottenuta partendo da rifiuti. I prodotti Misapor<sup>2</sup> non vengono fabbricati in pannelli, ma sotto forma di ghiaia con dimensione dei pezzi di vetroschiuma che vanno da 5 ÷ 10 mm fino a 50 ÷ 75 mm. La ghiaia in vetroschiuma viene ottenuta attraverso un processo continuo in cui il vetro riciclato viene frantumato fino a raggiungere dimensioni tra i 75 ÷ 150 µm, per essere poi miscelato con l'agente schiumante. La miscela preparata viene fatta passare attraverso il forno ad una temperatura di circa 950°C con un nastro trasportatore, e infine frantumata per ottenere la

<sup>1</sup>I valori sono forniti dalle aziende attraverso le rispettive schede tecniche pubblicate *on-line*.

<sup>2</sup>Misapor è un'azienda indipendente svizzera fondata nel 1982, che produce ghiaia in vetro cellulare.

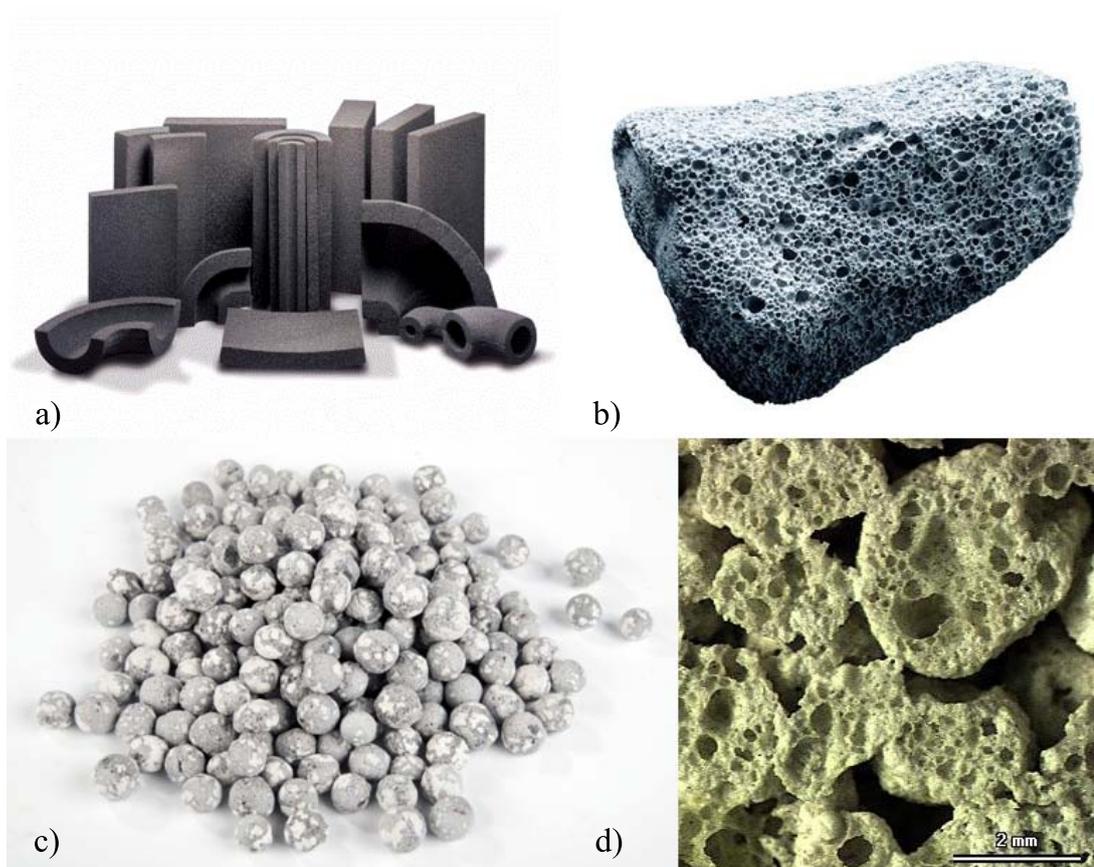


Figura 4.2: prodotti in vetro cellulare: a) pannelli e sagomati, b) ghiaia, c) *pellets*, d) dettaglio di un pannello prodotto con *pellets* sinterizzati.

ghiaia. Il prodotto Reapor viene fabbricato da Liaver<sup>3</sup>, si tratta di un pannello ottenuto tramite sinterizzazione di granuli (o *pellets*) di vetroschiuma. Questi granuli vengono prodotti inserendo la miscela di partenza in una pellettizzatrice, la quale alimenta un forno rotativo dove avviene lo schiumaggio dei granuli a temperature comprese tra i 750°C e i 900°C. I granuli in vetroschiuma così ottenuti possono essere usati nella produzione di pannelli isolanti come nel caso del Reapor. Per fabbricare tali pannelli i *pellets* di partenza vengono ricoperti con un agente sinterizzante e quindi sinterizzati per fondere insieme ogni singolo granulo a quello adiacente mediante la formazione di uno stretto collo. La figura 4.2 mostra le tipologie di prodotti messi a confronto con la vetroschiuma ottenuta da rifiuti, la figura a) mostra i pannelli e i sagomati prodotti dalla Pittsburgh Corning, in figura b) si può vedere un elemento costituente la ghiaia in vetroschiuma prodotta dalla Misapor, in figura c) e d) infine vengono mostrati rispettivamente i *pellets*

<sup>3</sup>Liaver è un'azienda tedesca del gruppo Liapor, che dal 1960 produce ceramici espansi per il settore delle costruzioni.

in vetroschiuma, e un dettaglio di un pannello prodotto tramite sinterizzazione dei *pellets* della Liaver.

Per valutare le prestazioni dei prodotti presentati, sottoposti a sollecitazioni di compressione, si desidera minimizzare la massa a parità di resistenza a compressione. La derivazione di un indice che permette il confronto tra le prestazioni è stata ottenuta mediante le seguenti relazioni.

$$m = \rho \cdot A \cdot h$$

Esprime la massa  $m$  in funzione della densità  $\rho$  moltiplicata per il volume, dato dall'area  $A$  (sulla quale agisce la forza  $F$ ) moltiplicata per l'altezza  $h$  del pezzo.

$$\sigma = \frac{F}{A} = \frac{F \cdot h \cdot \rho}{m} \leq \sigma_r$$

La sollecitazione di compressione  $\sigma$  viene esplicitata sostituendo l'area, e posta minore della tensione di rottura a compressione  $\sigma_r$  affinché il pezzo resista al carico applicato.

$$\frac{m}{F \cdot h} \geq \frac{\rho}{\sigma_r} \quad m \propto \frac{\rho}{\sigma_r}$$

L'indice che consente dunque di minimizzare la massa, con  $F$  e  $h$  costanti a parità di resistenza, è  $\frac{\rho}{\sigma_r}$  che deve essere a sua volta minimizzato. Passando ai logaritmi si ottiene:

$$\log \left( \frac{m}{F \cdot h} \right) \geq \log \left( \frac{\rho}{\sigma_r} \right)$$

$$\log \sigma_r \geq \log \rho - \log \left( \frac{m}{F \cdot h} \right)$$

Quest'ultima relazione, in un grafico  $\sigma_r - \rho$  a scala logaritmica, rappresenta una retta di coefficiente angolare unitario grazie alla quale è possibile fare una selezione dei materiali più performanti a seconda che si trovino sopra o sotto la retta di selezione. In questo caso i materiali più performanti si troveranno sopra la retta, considerato il verso della disuguaglianza nell'ultima relazione.

In figura 4.3 viene mostrato il grafico  $\sigma_r - \rho$  in scala logaritmica, sulla retta di selezione rappresentata, le prestazioni dei materiali si equivalgono. Come si può vedere dal grafico e dai dati in tabella 4.1, anche se la resistenza a compressione della vetroschiuma ottenuta da rifiuti risulta elevata in confronto agli altri prodotti commerciali riportati, le sue prestazioni sono in generale inferiori a causa della densità relativamente elevata. Tuttavia il divario che separa i prodotti in commercio con il vetro cellulare ottenuto da rifiuti non è poi così elevato, la ghiaia in vetroschiuma Misapor 10/75 si trova infatti sulla stessa linea di selezione.

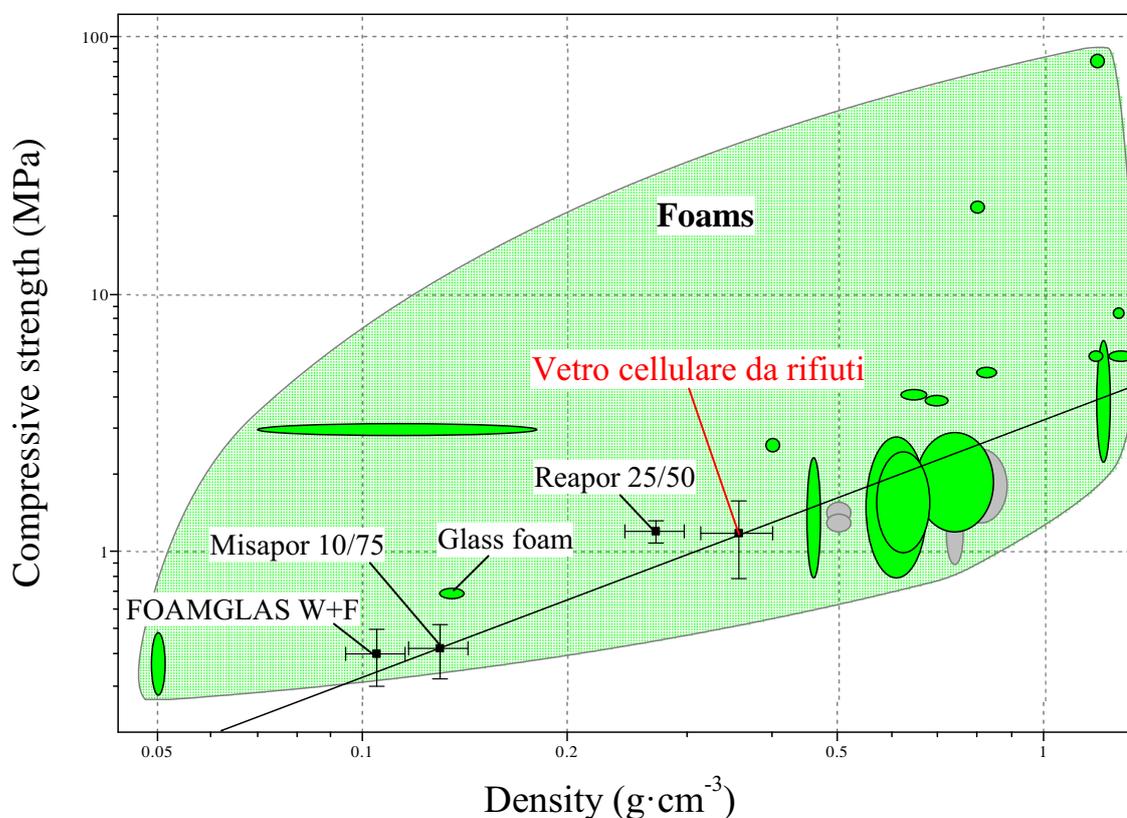


Figura 4.3: Grafico  $\sigma_r - \rho$  di selezione secondo il criterio adottato per minimizzare la massa.

## 4.2 Applicazioni

I prodotti in vetro cellulare, visti al paragrafo precedente, trovano molte applicazioni nel settore delle costruzioni in un mercato dunque molto vasto che può assorbire una notevole quantità di materiale, anche derivante da rifiuti. Questi prodotti vengono utilizzati come isolanti sottoposti a diversi gradi di sollecitazione meccanica a seconda della resistenza del prodotto. Considerato che le prestazioni del vetro cellulare ottenuto da rifiuti non sono eccellenti, questo materiale può sostituire i prodotti commerciali in applicazioni che non richiedono elevate resistenze meccaniche, come nell'isolamento di facciate o interni. Tuttavia il materiale ottenuto può essere fabbricato in ognuna delle categorie di prodotti presentati al paragrafo precedente, e questo influenza il campo applicativo del prodotto finito. La tabella 4.2 riporta le principali applicazioni dei prodotti commerciali visti, e anche se le applicazioni elencate non sono molto diversificate, a differenza degli altri prodotti che sono in forma di pannelli, la ghiaia in vetroschiuma Misapor può essere accoppiata in maniera semplice e veloce con il calcestruzzo per ottenere un nuovo materiale da costruzione più leggero, ed isolante. Il pannello Reapor invece, grazie alle sue caratteristiche

Tabella 4.2: Principali applicazioni dei prodotti in vetro cellulare presentati.

<b>Prodotti</b>	<b>Applicazioni</b>
	Applicazioni senza sollecitazioni meccaniche:
FOAMGLAS W+F	– facciate – isolamento interno (davanti a pareti o costruzioni aggiunte)
	Applicazioni con sollecitazioni meccaniche:
FOAMGLAS T4+	– tetti piani e inclinati – facciate – isolamento di pavimenti e perimetri – tetti metallici e tetti speciali – isolamento interno (pareti e soffitti)
Misapor	– facile accoppiamento con il calcestruzzo – isolamento perimetrale e platee di fondazione – isolamento tetti – wall-bag: isolamenti verticali di pareti a contatto con la terra
Reapor	– isolamenti antincendio – isolamento tunnel ferroviari e pozzi di ventilazione – isolamento impianti e macchine industriali – isolamento interni – barriere autostradali

di isolante acustico, trova altre applicazioni come l'isolamento di impianti e macchine industriali, o come barriera autostradale. Infine le applicazioni dei *pellets* in vetroschiuma prodotti da Liaver, consistono appunto nella produzione di pannelli (Reapor) o altri pezzi tramite sinterizzazione, oppure come riempitivo similmente alla ghiaia Misapor.

Ovviamente i vantaggi maggiori emergono quando si confronta il vetro cellulare ai materiali tradizionali per l'isolamento, come ad esempio le schiume polimeriche (polistirene e poliuretani) che sono combustibili e mancano di resistenza strutturale (§2.5). Inoltre il vetro cellulare consente di minimizzare alcuni problemi caratteristici come ad esempio la formazione di ponti termici nell'isolamento di facciate o fondamenta; e grazie alla sua impermeabilità e resistenza alla diffusione del vapore, consente di isolare ambienti interni senza il rischio di condensa e formazione di muffa, evitando danni da umidità e infiltrazioni. Infine la bassa densità del vetro cellulare comporta vantaggi come flessibilità progettuale,

tempi e costi di costruzione minori, ridotte lavorazioni manuali e minori costi di trasporto. Come già segnalato al §2.1 la combinazione di proprietà del vetro cellulare, lo rende un materiale praticamente insostituibile nell'edilizia, e la sua scarsa diffusione è legata soprattutto all'aspetto economico.

### 4.3 Considerazioni economiche e ambientali

A partire dagli anni '70 la progressiva presa di coscienza delle problematiche ambientali ha dato origine a un ampio dibattito sul futuro del pianeta. Tale dibattito ha coinvolto organizzazioni internazionali, movimenti di opinione e studiosi approdando al concetto di sviluppo sostenibile: “lo sviluppo che è in grado di soddisfare i bisogni delle generazioni attuali senza compromettere la possibilità che le generazioni future riescano a soddisfare i propri” (Gro Harlem Brundtland<sup>4</sup>, 1987). Il concetto di sviluppo sostenibile, è stato definito anche come: “svilupparsi mantenendosi entro la capacità di carico degli ecosistemi” (Herman Daly<sup>5</sup>, 1991). Quest'ultima definizione può essere tradotta all'interno del rapporto tra consumo di risorse naturali e attività umane, nelle seguenti condizioni generali:

- il peso dell'impatto antropico sui sistemi naturali non deve superare la capacità di carico della natura;
- il tasso di utilizzo delle risorse rinnovabili non deve essere superiore alla loro velocità di rigenerazione;
- l'immissione di sostanze inquinanti e di scorie non deve superare la capacità di assorbimento dell'ambiente;
- il prelievo di risorse non rinnovabili deve essere compensato dalla produzione di una pari quantità di risorse rinnovabili, in grado di sostituirle.

In Europa l'attuazione di uno sviluppo sostenibile avviene con l'emanazione della direttiva 337/85/CEE “concernente la valutazione dell'impatto ambientale di determinati progetti pubblici e privati” (VIA, valutazione impatto ambientale) che introduce le prime forme di controllo sulle attività interagenti con l'ambiente (sia in modo diretto che indiretto), mediante strumenti e procedure finalizzate a prevedere e valutare le conseguenze di

---

<sup>4</sup>Gro Harlem Brundtland nata a Oslo il 20 aprile 1939, è un medico e politica norvegese impegnata sul fronte ambientalista.

<sup>5</sup>Herman Daly nato nel 1938 è un professore presso il dipartimento di politiche pubbliche dell'Università del Maryland. È noto per essere uno dei maggiori economisti ecologici.

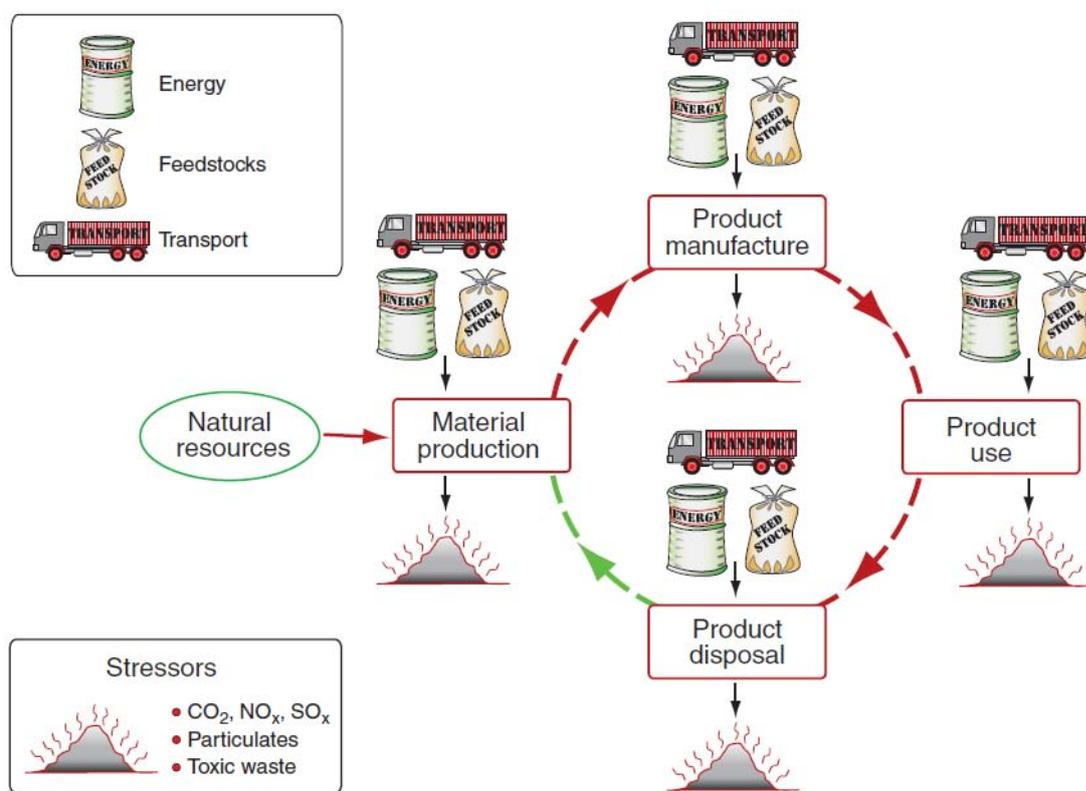


Figura 4.4: Rappresentazione del ciclo di vita di un prodotto.

determinati interventi. Uno di tali strumenti che può essere utilizzato all'interno della valutazione dell'impatto ambientale di un prodotto o di un servizio, è il *life cycle assessment* (LCA, o valutazione del ciclo di vita).

La valutazione del ciclo di vita è una metodologia per valutare gli impatti ambientali associati ad ogni fase della vita di un prodotto, dall'acquisizione delle materie prime fino allo smaltimento o riciclo del prodotto. In figura 4.4 vengono rappresentate in maniera schematica le fasi che costituiscono la vita di un prodotto, come si può vedere in ogni fase vengono consumate energia e risorse generando rifiuti ed emissioni solide, liquide e gassose. Sostanzialmente il LCA rappresenta un bilancio ecologico in cui vengono valutate le implicazioni ambientali di prodotti o servizi durante tutte le fasi del suo ciclo di vita, in modo da quantificare rilasci di sostanze nell'ambiente e potenziali impatti ambientali. La procedura di valutazione del ciclo di vita è regolamentata dalle norme UNI EN ISO 14040:2006 e 14044:2006, che definiscono le fasi principali in cui si svolge lo studio. La figura 4.5 riporta lo schema presente nella norma a indicare le quattro fasi principali che costituiscono la valutazione:

- Definizione dell'obiettivo e del campo di applicazione; in questa fase vengono de-

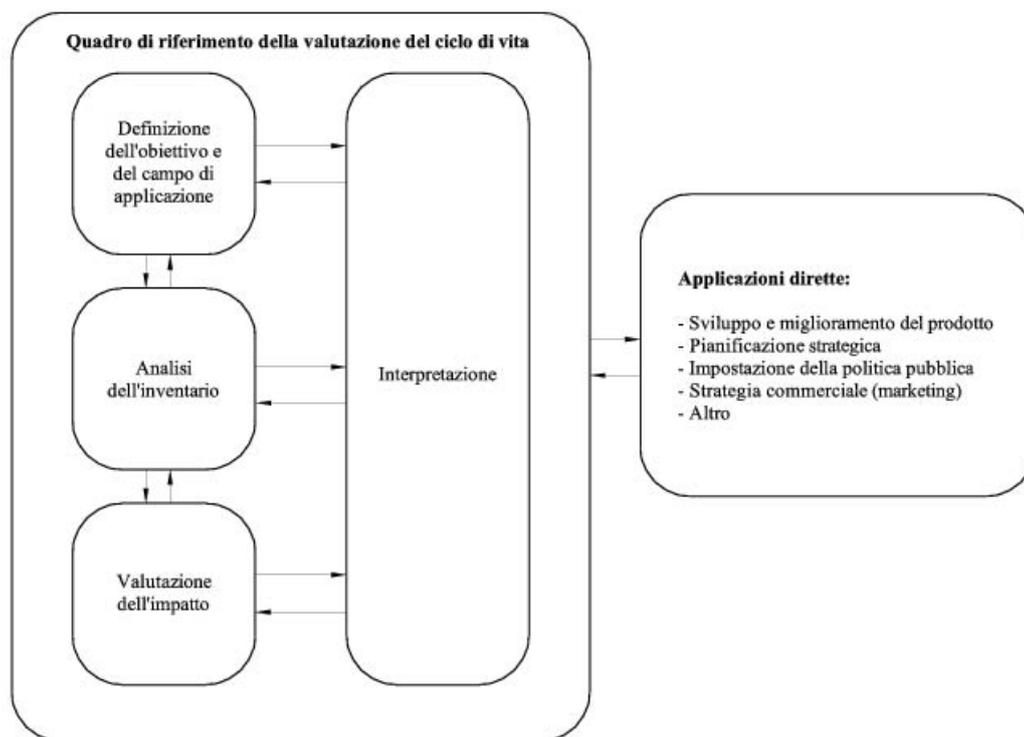


Figura 4.5: Rappresentazione delle fasi in cui viene valutato il ciclo di vita di un prodotto.

finiti il contesto dello studio, e il tipo di pubblico a cui si intendono comunicare i risultati. Vengono identificati dunque: l'unità funzionale di materiale a cui vengono riferiti gli elementi in ingresso e in uscita, i confini del sistema ovvero i processi unitari inclusi nel sistema in esame, le categorie di impatto selezionate, ipotesi e limitazioni.

- **Analisi dell'inventario (LCI);** questa fase comprende la raccolta dei dati e i procedimenti di calcolo che consentono di quantificare gli elementi in ingresso e in uscita pertinenti al sistema definito nella fase precedente. Si correlano dunque i dati di energia, materie prime e materiali ausiliari in ingresso, e di emissioni in aria e scarichi in acqua e nel suolo, con l'unità funzionale e i processi unitari entro i confini di sistema definiti precedentemente. Il risultato di questa fase può venire rappresentato con un diagramma di flusso che include tutte le attività valutate.
- **Valutazione dell'impatto (LCIA);** questa fase ha lo scopo di valutare la portata di potenziali impatti ambientali utilizzando i risultati dell'LCI. In generale questo processo comporta l'associare i dati dell'inventario a specifiche categorie di impatti ambientali e indicatori di categoria e l'approfondire la comprensione di questi im-

Tabella 4.3: Principali indicatori ambientali utilizzati nella LCIA.

Indicatore	Unità di misura	Descrizione
GER	[MJ]	Consumo di energia totale ( <i>global energy required</i> ).
NRER	[MJ]	Consumo di energia non rinnovabile ( <i>non-renewable energy required</i> ).
RER	[MJ]	Consumo di energia rinnovabile ( <i>renewable energy required</i> ).
GWP	[Kg CO <sub>2eq</sub> ]	Effetto serra ( <i>global warming potential</i> ).
ODP	[Kg R11 <sub>eq</sub> ]	Assottigliamento della fascia di ozono ( <i>ozone depletion potential</i> )
AP	[Kg SO <sub>2-<sub>eq</sub></sub> ]	Acidificazione ( <i>acidification potential</i> )
EP	[Kg PO <sup>3-</sup> <sub>4eq</sub> ]	Eutrofizzazione ( <i>eutrophication potential</i> )
POCP	[Kg C <sub>2</sub> H <sub>4eq</sub> ]	Formazione di smog fotochimico ( <i>photochemical oxidant formation</i> )

patti. La valutazione dell'impatto viene eseguita seguendo tre passaggi obbligatori: la selezione delle categorie di impatto, degli indicatori di categoria e dei modelli di caratterizzazione; la classificazione e l'assegnazione dei risultati dell'LCI a specifiche categorie di impatto; e infine il calcolo degli indicatori di categoria. In tabella 4.3 vengono riportati i principali indicatori ambientali utilizzati nella valutazione di impatto ambientale. Ai passaggi sopra descritti possono seguire altre operazioni opzionali: la normalizzazione in cui i risultati delle categorie di impatto vengono comparati con il totale degli impatti nella regione di interesse; il raggruppamento con cui può essere stilata una classifica delle categorie di impatto; e la ponderazione in cui le categorie di impatto vengono pesate una rispetto all'altra e sommate per ottenere un singolo valore che descrive l'impatto ambientale totale (l'uso di quest'ultima operazione è sconsigliata nelle valutazioni comparative pubbliche).

- Interpretazione; in questa fase i risultati di LCI e LCIA, vengono combinati tra loro coerentemente con l'obiettivo e il campo di applicazione definiti, al fine di trarre conclusioni, spiegare limitazioni e fornire raccomandazioni. L'interpretazione dovrebbe riflettere il fatto che i risultati dell'LCIA si basano su apprecio relativo, che indicano potenziali effetti ambientali e che non prevedono il superamento delle soglie, o i margini di sicurezza.

La valutazione del ciclo di vita di un prodotto viene usata sempre più spesso per lo sviluppo della dichiarazione ambientale di tipo III detta *environmental product declaration* (EPD, dichiarazione ambientale di prodotto). Tale dichiarazione presenta informazioni ambientali quantificate sul ciclo di vita di un prodotto per consentire confronti tra prodotti che soddisfano una medesima funzione. L'obiettivo delle EPD è quello di promuovere la domanda e l'offerta di quei prodotti in grado di causare meno danno all'ambiente, contribuendo così a stimolare un processo di miglioramento ambientale continuo guidato dal mercato.

In tabella 4.4 viene presentato un confronto tra il vetro cellulare prodotto dalla Pittsburgh Corning e dalla Misapor con alcuni prodotti tradizionali per l'isolamento. Il confronto avviene sulla base delle loro interazioni con l'ambiente durante le fasi del ciclo di vita del prodotto che vanno dall'acquisizione delle materie prime all'uscita del prodotto finito dalla fabbrica (*cradle-to-gate*), ad eccezione della ghiaia in vetroschiuma Misapor per cui i dati sono riferiti all'intero ciclo di vita del prodotto (*cradle-to-grave*). Come

Tabella 4.4: Confronto indici ambientali ottenuti dalle EPD pubblicate dalle aziende produttrici di materiali isolanti per unità di massa.

<b>Azienda</b>		ISOVER	IVPU	EXIBA	Corning	Misapor
<b>Prodotto</b>		Glass wool	PU	XPS	FOAMGLAS	10/50
<b>Descrizione</b>		Pannello	Pannello	Pannello	Pannello	Ghiaia
<b>Indice</b>	<b>Unità</b>	<b>Unità·Kg<sup>-1</sup></b>				
GER	[MJ]	30.10	93.90	93.82	24.47	9.04
NRER	[MJ]	28.76	92.27	92.89	15.26	8.88
RER	[MJ]	1.34	1.63	0.93	9.21	0.15
GWP	[Kg CO <sub>2eq</sub> ]	1.77	4.47	4.10	1.09	0.20
ODP	[Kg R11 <sub>eq</sub> ]	8.86·10 <sup>-8</sup>	7.30·10 <sup>-8</sup>	1.30·10 <sup>-7</sup>	7.40·10 <sup>-9</sup>	2.04·10 <sup>-8</sup>
AP	[Kg SO <sub>2-<sub>eq</sub></sub> ]	0.0067	0.0142	0.0133	0.0021	0.0010
EP	[Kg PO <sub>3-<sub>4eq</sub></sub> ]	0.0011	0.0015	0.0009	0.0002	0.0004
POCP	[Kg C <sub>2</sub> H <sub>4eq</sub> ]	0.0003	0.0024	0.0110	0.0002	0.0000

si può vedere dalla tabella la produzione degli isolanti polimerici in PU e PS richiede l'apporto energetico più elevato, questo è dovuto per il 70% ÷ 85% dall'acquisizione delle materie prime, e influisce anche sulle emissioni di gas serra che sono più elevate rispetto agli altri materiali. In questo tipo di isolanti vengono spesso aggiunti filler ritardanti di fiamma (2% ÷ 5%), che oltre ad essere molto costosi, possono essere nocivi per la salute. Il processo di produzione delle schiume polimeriche influisce soprattutto sugli indici

che riguardano l'assottigliamento dello strato di ozono, e l'inquinamento fotochimico da parte di ossidi di azoto e composti organici volatili (VOC). La lana di vetro non mostra gravi impatti ambientali, e nemmeno elevate richieste energetiche, dovuti in gran parte dal processo produttivo. Tuttavia è composta da fibre che a causa delle loro dimensioni possono essere respirate rappresentando un problema per la salute, inoltre per questo tipo di isolanti (ma anche per molti altri) è particolarmente importante l'utilizzo di uno strato protettivo antivapore in modo da evitare la formazione di muffa e umidità. Per il vetro cellulare il valore degli indici ambientali, riferiti all'unità di massa, risulta inferiore rispetto a quello degli altri materiali come anche la quantità di energia richiesta per la produzione di 1 Kg di materiale. Bisogna considerare però che gli indici presentati dipendono dal processo produttivo utilizzato, per questo motivo è stato riportato anche il nome dell'azienda produttrice; dalle EPD si può vedere inoltre che la P. Corning utilizza più energia rinnovabile degli altri produttori e questo influisce anche sulle emissioni.

In tabella 4.5 viene mostrato lo stesso confronto, a parità di resistenza termica  $R = 2 \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$ . Lo spessore di materiale necessario per ottenere lo stesso coefficiente, varia dai 6 cm del PU ai 17.8 cm della ghiaia Misapor, questo implica l'utilizzo di quantità diverse di materiale e quindi diversi potenziali impatti ambientali.

Tabella 4.5: Confronto indici ambientali ottenuti dalle EPD pubblicate dalle aziende produttrici di materiali isolanti a parità di resistenza termica  $R=2 \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$ .

<b>Prodotto</b>		Glass wool	PU	XPS	FOAMGLAS	Misapor
<b>Spessore</b>	[cm]	7.4	6.0	7.0	8.0	17.8
<b>Indice</b>	<b>Unità</b>	<b>Unità·m<sup>-2</sup></b>				
GER	[MJ]	222.74	169.01	226.58	195.76	265.49
NRER	[MJ]	212.82	166.08	224.32	122.08	260.95
RER	[MJ]	9.92	2.93	2.25	73.68	4.54
GWP	[Kg CO <sub>2eq</sub> ]	13.10	8.04	9.91	8.72	5.89
ODP	[Kg R11 <sub>eq</sub> ]	$6.56 \cdot 10^{-7}$	$1.31 \cdot 10^{-7}$	$3.21 \cdot 10^{-7}$	$5.92 \cdot 10^{-8}$	$5.98 \cdot 10^{-7}$
AP	[Kg SO <sub>2-eq</sub> ]	0.0496	0.0255	0.0322	0.0166	0.0292
EP	[Kg PO <sub>3-4eq</sub> ]	0.0081	0.0026	0.0021	0.0018	0.0130
POCP	[Kg C <sub>2H<sub>4eq</sub></sub> ]	0.0025	0.0043	0.0266	0.0015	0.0013

In favore dei bassi spessori, il poliuretano presenta la richiesta enertica globale inferiore, tuttavia c'è da considerare che la richiesta energetica non rinnovabile minore appartiene al FOAMGLAS<sup>®</sup>, mentre il dato riportato per la vetroschiuma Misapor è riferito all'intero ciclo di vita del prodotto compreso trasporto, utilizzo e riciclo. Gli indici selezionati,

mostrano che il vetro cellulare influisce in misura minore a diversi impatti ambientali, la ghiaia in vetroschioma Misapor presenta le più basse emissioni di gas serra, nonostante il dato sia riferito all'intero ciclo di vita. Per quanto riguarda gli altri impatti ambientali considerati, i valori minori si hanno per l'isolamento in FOAMGLAS®. Questo è dovuto alla percentuale di vetro riciclato utilizzato che consente di risparmiare sia in termini energetici che economici sull'acquisizione delle materie prime, ma soprattutto all'utilizzo di una considerevole quantità di energia rinnovabile. Nella produzione del FOAMGLAS® infatti viene usato circa il 68 wt% di vetro riciclato, mentre nel processo Misapor si arriva al 98 wt%. Per quanto riguarda le fasi di smaltimento dei materiali presentati, il vetro cellulare presenta meno problemi grazie alla sua nota inerzia chimica, e a differenza dei materiali polimerici potrebbe essere stoccato in discarica senza rischi di inquinamento, tuttavia può essere riutilizzato tranquillamente anche come materiale riempitivo in altre applicazioni, mantenendo le sue proprietà. Per i polimeri invece si recupera parte del loro elevato contenuto energetico tramite incenerimento nella generazione di calore o elettricità.

Il vetro cellulare prodotto da rifiuti presenta alcuni vantaggi rispetto ai prodotti attualmente in commercio. Innanzitutto la percentuale di materie prime derivanti dal riciclo del vetro o da scarti, è praticamente del 100%. Inoltre utilizzando il vetro derivante da inertizzazione di rifiuti come ossidante, viene evitata la fusione a 1250°C di un vetro ossidante nuovo eseguita nel processo produttivo della Corning (figura 2.4) per facilitare l'ossidazione del carbonio in modo da non permettere la formazione di cuore nero. Questo influisce direttamente sulle emissioni e sul consumo energetico specifico richiesto per la produzione di nuovo materiale. Infine si ha un risparmio economico ed ambientale nell'acquisizione delle materie prime che arrivando da scarti, permettono addirittura di ridurre gli impatti ambientali dell'acciaieria e dell'inceneritore da cui provengono, riducendo la generazione di scarti o rifiuti in favore del riutilizzo.

Il valore aggiunto al prodotto ottenuto da rifiuti dipende in buona parte dalla scelta del processo produttivo. Una produzione di pannelli di fatto conferisce al materiale un valore più elevato rispetto a granulati e ghiaia, tuttavia anche i problemi tecnici legati allo schiumaggio di pannelli sono più numerosi. Il vetro cellulare ottenuto da rifiuti è stato realizzato su scala di laboratorio e sarebbero necessarie prove su scala maggiore (su impianto pilota o industriale) per la verifica del tipo di produzione più adatto in termini economici e ambientali. Al giorno d'oggi l'incremento della densità demografica e del tenore di vita, comportano un continuo incremento del consumo di limitate risorse naturali. Trovare quindi nuove strategie per utilizzare materiali e risorse in maniera più efficiente, è un prerequisito per un futuro sostenibile.

## 4.4 Sviluppi futuri

I prodotti ottenuti presentano dei vantaggi ambientali non indifferenti, tuttavia per verificare la possibilità di una produzione su scala più ampia sarebbe necessaria un'ulteriore fase di sperimentazione in modo da ottimizzare il processo al fine di schiumare omogeneamente spessori molto più elevati, e quindi un'ulteriore caratterizzazione che verifichi le prestazioni di isolamento termico e acustico. Questi materiali grazie alle loro caratteristiche potrebbero trovare possibili applicazioni anche nella produzione di compositi di tipo sandwich, da utilizzare nell'isolamento termico di facciate ventilate dove sono rilevanti anche le caratteristiche estetiche del materiale.

Il 18 giugno 2010 è stata pubblicata sulla gazzetta ufficiale dell'Unione Europea la nuova direttiva sulla prestazione energetica nell'edilizia. Nell'articolo 1 si legge: “la presente direttiva promuove il miglioramento della prestazione energetica degli edifici all'interno dell'Unione, tenendo conto delle condizioni locali e climatiche esterne, nonché delle prescrizioni relative al clima degli ambienti interni e all'efficacia sotto il profilo dei costi”. La direttiva, in vigore dal 9 luglio 2010, costituisce un notevole passo avanti nel raggiungimento dello sviluppo sostenibile; stabilendo, fra le altre cose, che dal 31 dicembre 2020 tutti gli edifici di nuova costruzione siano “edifici a energia quasi zero”. Dove per “edificio a energia quasi zero” si intende: “edificio ad altissima prestazione energetica”; il cui “fabbisogno energetico molto basso o quasi nullo dovrebbe essere coperto in misura molto significativa da energia da fonti rinnovabili, compresa l'energia da fonti rinnovabili prodotta in loco o nelle vicinanze”. Ci si aspetta dunque una crescente sensibilità sui temi riguardanti l'ambiente e l'efficienza energetica, che potrebbe portare ad un utilizzo di nuovi materiali prodotti con tecnologie a minor impatto ambientale.

La ricerca in questo campo continuerà a confrontarsi con i problemi legati alla gestione dei rifiuti e alla produzione di materiali innovativi, testando nuove tipologie di rifiuti pericolosi che non trovano facilmente impiego in altri settori o che non possono essere smaltiti, questo grazie anche ai progetti europei per l'ambiente. L'azienda SASIL il 1 luglio 2013 ha fatto partire un nuovo progetto, chiamato FRELP (*Full Recovery End of Life Photovoltaic*), finalizzato al recupero del vetro derivante dallo smaltimento dei pannelli fotovoltaici in modo da esurire il vetro destinato a discarica.

## Capitolo 5

# Conclusioni

In questo studio è stata valutata la fattibilità del riutilizzo di una scoria metallurgica, attualmente senza applicazioni, nella produzione di un nuovo materiale vetroceramico cellulare da utilizzare come isolante termico e acustico, con caratteristiche paragonabili ai prodotti attualmente in commercio. Sono state riscontrate serie difficoltà nell'ottenere uno schiumaggio omogeneo, a causa della formazione di cuore nero, dovuta ai fenomeni di barriera termica della superficie rispetto al centro del materiale e all'incompleta ossidazione del carbonio presente in scoria. Le prove hanno dato comunque risultati soddisfacenti per quanto riguarda l'inertizzazione della scoria, classificata come rifiuto pericoloso, che trova dunque un mezzo per essere smaltita, seppure non nel settore dove è stata originata. Per quanto riguarda le prestazioni, la vetroschiuma prodotta si trova in una posizione di leggero svantaggio rispetto agli equivalenti commerciali che presentano densità molto più basse. Il vetro cellulare ottenuto da rifiuti tuttavia presenta vantaggi ambientali rispetto ai prodotti commerciali, infatti consente di ridurre l'impatto ambientale dovuto alla vetrificazione dei rifiuti utilizzando lo stesso vetro per ossidare il carbonio presente nella scoria metallurgica; e di ridurre l'impatto ambientale dell'acciaieria riducendo la produzione di rifiuti pericolosi, che possono venire riutilizzati per schiumare vetro riciclato. In questo modo si possono ottenere materiali innovativi con proprietà isolanti e buone caratteristiche di resistenza meccanica grazie alla parziale cristallizzazione ottenuta durante il trattamento termico di schiumaggio.

Le prove eseguite sul vetro derivante dalla produzione di schermi LCD hanno permesso una valutazione preliminare, ma non sono state esplorate nel dettaglio a causa della difficoltà di ottenere strutture cellulari. Questo vetro infatti presentava una forte tendenza alla sinterizzazione, ed è probabilmente in grado di inglobare senza problemi quantità maggiori di scoria rispetto al vetro *soda-lime*. Il campione ottenuto con il sistema binario vetro-scoria in proporzioni ponderali 95 a 5, ha portato all'ottenimento di un prodotto molto omogeneo e probabilmente può trovare applicazioni nel settore delle costruzioni.



# Bibliografia

- A. R. Boccaccini, R. K. Chinnam, A. A. Francis, J. Will, E. Bernardo. Functional glasses and glass-ceramics derived from iron rich waste and combination of industrial residues. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 365: 63–74, 2013.
- Ashby, Michael F. *Materials Selection in Mechanical Design*. ELSEVIER, 2005.
- Bernardo, E. Micro- and macro-cellular sintered glass-ceramics from wastes. *Journal of the European Ceramic Society*, 27:2415–2422, 2007.
- C. Barry Carter, M. Grant Norton. *Ceramic Materials Science and Engineering*. Springer, 2007.
- E. Bernardo, I. Ponsot. Self glazed glass ceramic foams from metallurgical slag and recycled glass. *Journal of Cleaner Production*, 59(0):245 – 250, 2013. ISSN 0959-6526.
- E. Bernardo, R. Cedro, M. Florean, S. Hreglich. Reutilization and stabilization of wastes by the production of glass foams. *Ceramics International*, 33:963–968, 2007.
- Harper, Charles A. *Handbook of Ceramics, Glasses, and Diamonds*. McGraw-Hill, 2001.
- H.R. Fernandes, D.U. Tulyaganov, J.M.F. Ferreira. Preparation and characterization of foams from sheet glass and fly ash using carbonates as foaming agents. *Ceramics International*, 35:229–235, 2009.
- Hurley, J. Glass Research and Development Final Report: a U.K. Market Survey for Glass Foam. Technical report, WRAP (The Waste and Resources Action Programme), 2002.
- J.M.F. Ferreira, D.U. Tulyaganov, H.R. Fernandes, S. Agathopoulos. Preparation and characterization of high compressive strength foams from sheet glass. *J Porous Mater*, 13:133–139, 2006.
- L. Ramon, E. Bernardo, G. Scarinci, P. Bertuzzi, P. Ercole. Recycling of waste glasses into partially crystallized glass foams. *J Porous Mater*, 17:359–365, 2010.
- Michael Ashby, Hugh Shercliff, David Cebon. *Materials Engineering, Science, Processing and Design*. ELSEVIER, 2007.
- Michael Scheffler, Paolo Colombo, editor. *Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications*. WILEY-VCH, 2005.
- Misapor, website. Online Contents, 2014. URL [www.misapor.ch](http://www.misapor.ch).
- P. Corning, FOAMGLAS Buildings. Online Contents, 2014. URL [www.foamglas.com](http://www.foamglas.com).
- V. Sepelak, J. Veres, S. Jakabsky. Chemical, Physical, Morphological and Structural Characterization of Blast Furnace Sludge. *Journal for the Basic Principles of Diffusion Theory*, 12:88–91, 2010.