



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI GEOSCIENZE

Direttrice: Prof.ssa Cristina Stefani

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

IN

GEOLOGIA E GEOLOGIA TECNICA

**ARGILLE CALCINATE AD ATTIVAZIONE
ALCALINA PER LO SVILUPPO DI NUOVI
LEGANTI IDRAULICI A BASSO IMPATTO
AMBIENTALE**

Relatore: Dott. Luca Valentini

Correlatori: Dott.ssa Maria Chiara Dalconi

Dott. Michele Secco

Laureanda: Irene Chiossi

ANNO ACCADEMICO 2015/2016

INDICE

ABSTRACT	1
INTRODUZIONE	3
1. L'INDUSTRIA DEL CEMENTO.....	5
1.1 INTRODUZIONE AI LEGANTI	6
1.2 IL CEMENTO PORTLAND	7
1.3 ADDITIVI	8
1.4 LE PROBLEMATICHE AMBIENTALI DEL CEMENTO PORTLAND.....	9
2. MATERIALI LEGANTI ALTERNATIVI: ARGILLE CALCINATE AD ATTIVAZIONE ALCALINA	13
2.1 MATERIE PRIME.....	13
2.1.1 Struttura e composizione dei minerali argillosi.....	15
2.1.1.1 Caolinite	18
2.1.1.2 Montmorillonite.....	21
2.2 CALCINAZIONE DELLE ARGILLE.....	24
2.2.1 Metacaolino	27
2.3 ATTIVATORI ALCALINI	30
2.4 PROCESSO DI ATTIVAZIONE ALCALINA E TEMPI DI CONSOLIDAMENTO	31
2.5 STRUTTURA DEL PRODOTTO DI REAZIONE.....	33
2.6 VANTAGGI E APPLICAZIONI	35
3. METODOLOGIA DI ANALISI E MODALITÀ DI MISURA.....	39
3.1 SPETTROMETRIA IN FLUORESCENZA A RAGGI X (XRF)	39
3.2 DIFFRAZIONE DI RAGGI X DA POLVERI (XRPD)	41
3.2.1 Analisi qualitativa e software utilizzato	43
3.2.2 Analisi quantitativa e software utilizzato	44
3.3 MICROSCOPIA ELETTRONICA A SCANSIONE (SEM).....	47
3.4 PROVA DI RESISTENZA MECCANICA ALLA COMPRESSIONE	50
4. MATERIALI E PREPARAZIONE DEI CAMPIONI.....	53

4.1	MATERIALI.....	53
4.1.1	Argille pure	53
4.1.1.1	Caolino G30M “C”.....	53
4.1.1.2	Argilla Vincon “V”	55
4.1.3	Terreni argillosi naturali.....	57
4.1.1.3	Terreno argilloso caolinitico “TAC”	57
4.1.1.4	Terreno argilloso smectitico “TAS”.....	59
4.1.2	Idrossido di sodio (NaOH)	60
4.1.3	Carbonato di calcio CaCO ₃	62
4.1.4	Additivi.....	63
4.2	PREPARAZIONE DEI CAMPIONI	65
4.2.1	Calcinazione dei materiali argillosi.....	66
4.2.2	Preparazione dei campioni per la diffrazione da polveri.....	67
4.2.3	Preparazione dei provini per la misura della resistenza meccanica a compressione	68
4.2.4	Preparazione dei campioni per analisi al SEM.....	69
5.	RISULTATI E DISCUSSIONE	71
5.1	RISULTATI ARGILLE PURE.....	71
5.1.1	Impasti e resistenze meccaniche alla compressione.....	71
5.1.2	Risultati diffrazione di raggi X da polveri (XRPD)	79
5.1.2.1	Caolino G30M.....	79
5.1.2.2	Vincon	84
5.1.3	Microscopia elettronica a scansione (SEM).....	90
5.1.3.1	Caolino G30M.....	90
5.1.3.2	Vincon	93
5.2	RISULTATI TERRENI ARGILLOSI NATURALI	97
5.2.1	Impasti e resistenze meccaniche alla compressione.....	97
5.2.2	Risultati diffrazione di raggi X da polveri (XRPD)	100
5.2.2.1	Terreno argilloso caolinitico “TAC”	100
5.2.2.2	Terreno argilloso smectitico “TAS”.....	103

5.2.3	Microscopia elettronica a scansione (SEM)	105
5.2.3.1	Terreno argilloso caolinitico “TAC”	105
5.2.3.2	Terreno argilloso smectitico “TAS”	107
5.3	DISCUSSIONE.....	109
6.	CONCLUSIONI	117
	BIBLIOGRAFIA	119
	RINGRAZIAMENTI.....	131

ABSTRACT

Cement is the most widely produced material around the world. Developing countries are facing a growth of population that required an increase of infrastructures. Due to this situation, the cement industry needs to find the best compromise between increasing the cement production and reducing the associated CO₂ emission. A promising solution has been found in the use of alkali-activated binders. These materials offer technical properties comparable to those of Portland cement, but with a much lower CO₂ footprint.

The aim of this project is the synthesis of alkali-activated binders from calcined clays (kaolin and smectite) activated with an 8M NaOH solution and cured at room temperature. The effect of the addition of calcite and various additives is investigated. All the specimens studied in this thesis were characterized by different techniques, including X-ray powder diffraction (XRPD), scanning electron microscopy (SEM) and compressive strength tests. The data show that the compressive strength is higher for the samples treated at 750 °C. For what concern the natural row materials, smectite shows higher compressive strength. The addition of 30% calcite in all specimens increases the compressive strength, possibly due to the interaction with the alkaline activator, leading to the formation of a more compact and stiff matrix.

INTRODUZIONE

Il cemento è uno dei materiali sintetici più ampiamente prodotti. Si stima infatti che ogni anno l'industria del cemento ne produca circa 4×10^9 t a livello mondiale (U.S. Geological Survey, 2015). L'enorme richiesta di infrastrutture e la continua urbanizzazione, riguardante soprattutto i paesi in via di sviluppo, hanno determinato la crescita esponenziale della domanda mondiale di cemento e calcestruzzo negli ultimi vent'anni. Purtroppo, quella del cemento risulta essere un'industria energivora ed estremamente inquinante, a causa dell'immissione di gas serra nell'atmosfera. Questa serie di considerazioni pone il settore delle costruzioni davanti ad una sfida molto importante: quella di sostenere la crescita della popolazione attraverso la realizzazione di infrastrutture e abitazioni garantendo la protezione dell'ambiente. Una possibile alternativa al cemento Portland è rappresentata da una nuova classe di materiali leganti inorganici amorfi composti da polveri alluminosilicatiche attivate a freddo attraverso una soluzione alcalina (AAM: *Alkali Activated Materials*). Le materie prime più comunemente utilizzate per la produzione di questi leganti idraulici alternativi sono i metacaolini, le scorie d'altoforno e le ceneri volanti. Tuttavia, i prodotti provenienti dai processi di scarto delle lavorazioni industriali, come le ceneri volanti e le scorie d'altoforno, non possono soddisfare la crescente domanda di materiali cementizi alternativi, in quanto non reperibili in natura e disponibili in quantità relativamente limitate principalmente nei paesi ampiamente industrializzati.

A fronte di queste considerazioni, il presente studio si è concentrato sull'utilizzo dei minerali argillosi come materia prima ricca in alluminio e silicio, provenienti sia da argille commerciali che da terreni argillosi naturali. I principali vantaggi del loro impiego sono dati dalla facilità nel poter reperire materiali di questo tipo in qualsiasi parte del mondo, ottenendo così una riduzione delle distanze di trasporto e favorendo le economie locali. Il seguente elaborato ha come scopo la ricerca e la produzione di nuovi leganti ad attivazione alcalina,

ottenuti unicamente tramite miscelazione di argille calcinate con una soluzione NaOH 8M, che siano in grado di fornire caratteristiche composizionali e proprietà simili a quelle del cemento Portland. Inoltre, l'utilizzo di questi materiali alternativi consente di ottenere una riduzione delle emissioni di CO₂ rispetto al cemento tradizionale non essendo necessaria, per la loro produzione, la cottura ad alte temperature, favorendo in questo modo una ricerca sostenibile nel settore delle infrastrutture.

Le misure sono state realizzate utilizzando la prova di resistenza meccanica alla compressione per la verifica delle caratteristiche meccaniche dei provini; la diffrazione di raggi X da polveri (XRPD), da cui è stata ottenuta un'analisi qualitativa e quantitativa dei materiali di partenza e degli impasti maturi; e infine la microscopia elettronica a scansione (SEM), che ha consentito uno studio del contrasto morfologico e composizionale delle diverse fasi presenti nei campioni analizzati.

1. L'INDUSTRIA DEL CEMENTO

L'utilizzo dei leganti idraulici come materiale da costruzione ha origini molto antiche. I romani furono i primi e i più abili a produrre leganti idraulici, in particolare malte in grado di indurire a contatto con l'acqua. Essi si accorsero che la calce, ottenuta artificialmente per cottura (decarbonatazione) di calcari molto puri, quando veniva impastata con acqua e pozzolana (un materiale piroclastico incoerente di cui è ricca la regione di Pozzuoli) formava una malta che induriva anche sott'acqua, sviluppando ragguardevoli resistenze meccaniche. Con la caduta dell'Impero Romano furono perse molte delle capacità produttive fino ad allora acquisite. Solo verso la fine del '700 in Gran Bretagna, paese con ampio sviluppo di coste, si cominciò ad avvertire l'esigenza di produrre leganti idonei a realizzare costruzioni anche in ambiente marino. Infatti, nel 1756 John Smeaton scoprì che la calce, per possedere qualità idrauliche con caratteristiche analoghe a quelle della miscela calce-pozzolana, doveva essere ottenuta dalla cottura non di calcari puri ma di calcari marnosi, contenenti cioè una considerevole quantità di argilla (15-25%). Una volta intuito che il meccanismo di reazione della calce idraulica era legato alla presenza di impurità argillose, cominciarono le sperimentazioni nella cottura di miscele artificiali di calcare ed argilla. Solo nel 1818 il francese L.J. Vicat formulò una teoria secondo cui lo stesso effetto può essere ottenuto partendo da una "miscela artificiale" di argilla e calcare e a lui si attribuisce la prima distinzione fra la calce idraulica naturale e artificiale: la prima ottenibile per cottura di calcari argillosi, la seconda utilizzando miscele di calcare e argilla. Bisogna aspettare il 1824 perché un muratore inglese, Joseph Aspdin, arrivasse a perfezionare i processi di selezione dei calcari fino a raggiungere quel livello di qualità e di resistenza tramandato fino ai giorni nostri. Egli brevettò un prodotto che fu da lui stesso chiamato "cemento Portland" poiché, una volta indurito, aveva l'aspetto lapideo e il colore grigio di una pietra da costruzione, allora molto usata in Inghilterra, cavata dall'isola di Portland. L'impulso decisivo allo sviluppo dei leganti idraulici fu innescato dall'intuizione di Isaac Charles Johnson che, nel 1845, riuscì a produrre un legante dalle caratteristiche paragonabili all'odierno

cemento Portland. Egli studiò l'influenza del rapporto calcare/argilla e della temperatura di cottura per trovare l'appropriata composizione delle materie prime e per ottenere le migliori caratteristiche meccaniche. Intorno al 1860, la tecnologia di Johnson si diffuse dalla Gran Bretagna al resto del mondo, aumentando considerevolmente la produzione e dell'utilizzo del cemento Portland, provocando un notevole disuso delle calce idrauliche. La rapida diffusione del legante proseguì di pari passo con gli studi volti a comprendere le reazioni chimiche alla base del fenomeno di idratazione della polvere di cemento.

1.1 Introduzione ai leganti

Per la realizzazione di costruzioni destinate agli impieghi più svariati si fa comunemente uso di malte e calcestruzzi; questi materiali sono ottenuti con elementi lapidei o con altro materiale inerte tenuto insieme da leganti. Nel settore delle costruzioni i materiali leganti sono definiti come quei prodotti che, mescolati con acqua, danno origine ad impasti che induriscono progressivamente ed acquistano con il tempo consistenza lapidea. Il miscelamento di legante con acqua d'impasto induce una serie di interazioni chimico-fisiche, che nel tempo conferiscono una apprezzabile rigidità e resistenza meccanica dell'impasto cementizio.

Lo sviluppo di proprietà meccaniche consta di due fasi:

- La presa (o fase iniziale della stagionatura), la cui durata può variare a seconda del tipo di legante da alcuni minuti a qualche giorno. Si considera terminata quando l'impasto non è più sufficientemente plastico da poter essere manipolato;
- L'indurimento, ovvero la fase durante la quale l'impasto già rappreso acquista resistenza meccanica che, a seconda del tipo di legante e delle condizioni di stagionatura, può durare da qualche ora a qualche anno.

In generale, i leganti si possono distinguere in due categorie determinate secondo l'ambiente in cui avviene l'indurimento della miscela:

- Leganti aerei: sono quelli che fanno presa e induriscono solo a contatto con l'atmosfera; si tratta di materiali aventi resistenze meccaniche medio-

basse. Esempi di questa tipologia di leganti sono la calce aerea ed il gesso.

- Leganti idraulici: sono quelli che possono fare presa e indurire anche a contatto con l'acqua. Gli impasti realizzati con leganti idraulici possono sviluppare resistenze molto alte. A questa categoria appartengono i cementi veri e propri e le calce idrauliche.

1.2 Il cemento Portland

Un particolare componente della famiglia dei leganti idraulici è il cemento Portland. Quest'ultimo è il prodotto derivante dalla macinazione di una miscela, detta clinker, avente come componenti primari calce, ossidi di alluminio, ferro, manganese e magnesio. Il clinker di cemento Portland si ricava dalla cottura a 1450 °C, fino a parziale fusione, di una miscela di calcari e argille. I componenti principali del clinker, riportati in **Tab. 1.1** con le relative percentuali, sono quattro: alite, belite, alluminato tricalcico e ferrite.

Componenti principali	Formula chimica	Formula abbreviata	Percentuale	Aspetto
Silicato tricalcico	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	C_3S	50-70%	Cristalli euedrali
Silicato bicalcico	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	C_2S	15-30%	Cristalli arrotondati
Alluminato tricalcico	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	5-10%	Matrice di supporto di C_3S e C_2S
Alluminato ferrico tetra calcico	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	5-15%.	Costituisce la fase continua con C_3A

Tab. 1.1: Denominazione, formula e caratteristiche dei composti del clinker.

Il processo di produzione del clinker si suddivide in 4 fasi:

- Estrazione, macinazione, essiccazione, omogeneizzazione delle materie prime (preparazione del crudo)
- Pre-calcinazione durante la quale le farine raggiungono temperature massime di 800 °C.
- Cottura nel forno. La miscela viene fatta fondere parzialmente (clinkerizzazione) fino ad ottenere dal 20% al 30% di fase liquida.
- Raffreddamento rapido del prodotto di cottura e macinazione del clinker insieme a solfati ed altri materiali aggiuntivi (es gesso).

1.3 Additivi

Gli additivi per calcestruzzo sono sostanze chimiche di natura organica ed inorganica, generalmente impiegate in forma liquida, che vengono aggiunte in percentuali variabili tra lo 0.1 e il 5% (rispetto alla massa del cemento e delle aggiunte pozzolaniche), migliorando notevolmente la qualità degli impasti e del materiale indurito. L'utilizzo di questi prodotti ha assunto un ruolo di primaria importanza, soprattutto negli ultimi 40 anni (Cheung *et al.*, 2011), all'interno del ciclo di produzione del calcestruzzo. Queste sostanze vengono utilizzate allo scopo di incrementare le proprietà meccaniche del cemento, quali la lavorabilità e la resistenza, di creare nuovi prodotti per l'industria del cemento, ed infine, di sviluppare una produzione industriale a minor impatto ambientale. Gli additivi vengono aggiunti inizialmente o durante il processo di miscelazione del clinker con l'acqua e vengono classificati dalla norma UNI-EN 934-2 in base alle proprietà che impartiscono al calcestruzzo.

Le diverse tipologie di additivi sono le seguenti:

- Fluidificanti (riduttori di acqua)
- Superfluidificanti (riduttori di acqua ad alta efficacia).
- Antiritiro.
- Aeranti.
- Acceleranti di presa e di indurimento.
- Ritardanti di presa.

- Additivi modificatori di viscosità.

I fluidificanti e i superfluidificanti rappresentano sicuramente gli additivi più diffusi e maggiormente impiegati nell'industria delle costruzioni. Vengono impiegati al fine di aumentare la lavorabilità, di incrementare la resistenza alla compressione, di controllare la porosità del cemento e di ottenere un impasto maggiormente fluido. Il dosaggio d'impiego per i fluidificanti è variabile tra 0.2-0.6 % sul peso del cemento mentre per i superfluidificanti è tra 0.6-2.0%. Gli acceleranti aumentano la velocità di idratazione del cemento e vengono suddivisi in acceleranti di presa o di indurimento. I primi anticipano i tempi di inizio e fine presa del conglomerato, i secondi favoriscono un più rapido sviluppo delle resistenze meccaniche a compressione incrementando il grado di idratazione del calcestruzzo. Contrariamente, i ritardanti hanno lo scopo di ritardare la presa del cemento per conservarne il più a lungo possibile la lavorabilità. La loro produzione deriva solitamente dalla combinazione di prodotti fluidificanti che presentano tipiche caratteristiche ritardanti. Il ritardo subito dal processo di idratazione del cemento comporta una bassa resistenza meccanica alle brevi stagionature con un recupero ed un incremento alle lunghe stagionature rispetto ad un calcestruzzo normale.

1.4 Le problematiche ambientali del cemento Portland

Negli ultimi vent'anni la domanda mondiale di cemento e calcestruzzo è cresciuta in maniera esponenziale a causa del continuo aumento della popolazione e della necessità di realizzare nuove infrastrutture e abitazioni, soprattutto nei paesi in via di sviluppo. A tal proposito, il rapporto del Programma delle Nazioni Unite per gli insediamenti umani (Un-Habitat) presentato a Nairobi (Kenya) nel 2011, riporta che entro il 2030 la popolazione urbana in Africa raddoppierà, passando dagli attuali 373 milioni a oltre 759 milioni di persone. Questo fattore, unito alla grave carenza di infrastrutture presenti nel territorio, ha delineato la necessità di attuare degli investimenti nel settore dell'edilizia e delle infrastrutture, in modo da favorire la produttività e la competitività delle imprese locali.

Il cemento risulta essere quindi la prima sostanza più prodotta e la seconda utilizzata al mondo dopo l'acqua: secondo il rapporto "Mineral Commodity Summaries" pubblicato dall'USGS, nel 2015, l'industria del cemento ha prodotto circa 4×10^9 t di cemento a livello mondiale. Sebbene il consumo di energia e il rilascio di CO_2 per unità di massa prodotta nella produzione del cemento e calcestruzzo sia di molto inferiore rispetto ad altri materiali da costruzione come plastica, legno, alluminio e vetro (**Fig. 1.1**), quella cementiera rimane un'industria energivora e inquinante.

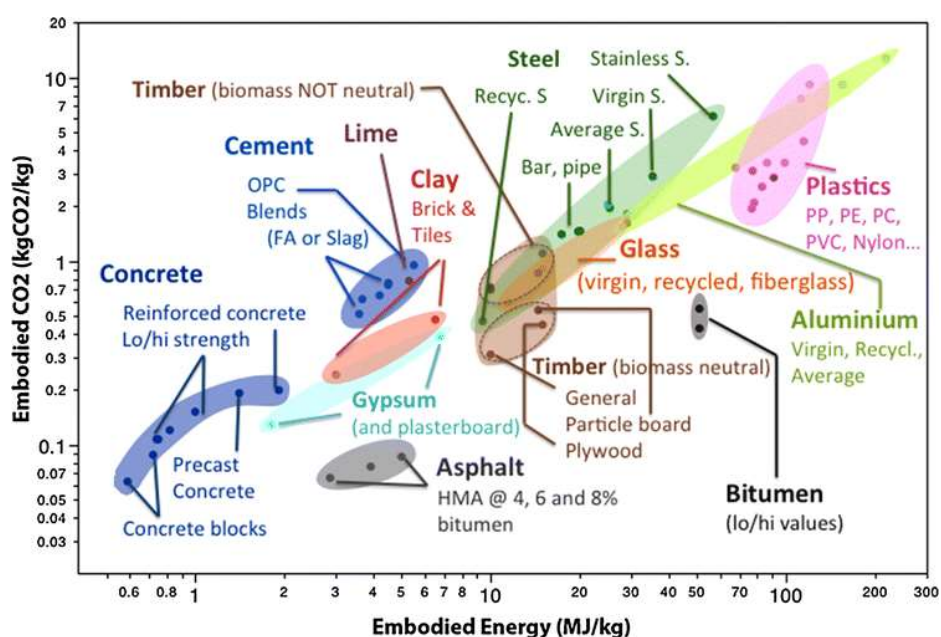


Fig. 1.1: Consumo di energia e rilascio di CO_2 per unità di massa prodotta per i materiali più comunemente utilizzati nell'industria delle costruzioni (Hammond e Jones, 2011)

Per produrre una tonnellata di clinker servono da 3200 a 4200 MJ e il combustibile fossile prevalentemente usato nei cementifici italiani è il pet coke (o carbone petrolifero), una tipologia di carbone prodotto durante la raffinazione del petrolio (in Italia viene importato prevalentemente da Stati Uniti, Canada e Venezuela). In media ogni anno il settore cementiero italiano consuma 2.3×10^6 t di combustibile fossile non rinnovabile. Secondo il rapporto di sostenibilità AITEC 2014, un cementificio che produce 8×10^5 t di clinker l'anno necessita di 8×10^4 t di pet coke, per un costo complessivo di circa 8 milioni di euro secondo

gli attuali valori di mercato (i costi per l'energia termica ed elettrica rappresentano all'incirca il 40% del costo di produzione del cemento). La produzione di cemento Portland, oltre a richiedere elevati consumi energetici, è anche una significativa fonte di emissione di gas serra. Esso rappresenta il 10% del totale delle emissioni di CO₂ di origine antropica, il principale gas coinvolto nell'effetto serra, ritenuto il responsabile del riscaldamento del pianeta e dei cambiamenti climatici degli ultimi anni (Habert *et al.*, 2010). Complessivamente le emissioni dovute all'industria del cemento sono legate alle materie prime, al carburante utilizzato, alla produzione e al trasporto finale (**Fig. 1.2**).

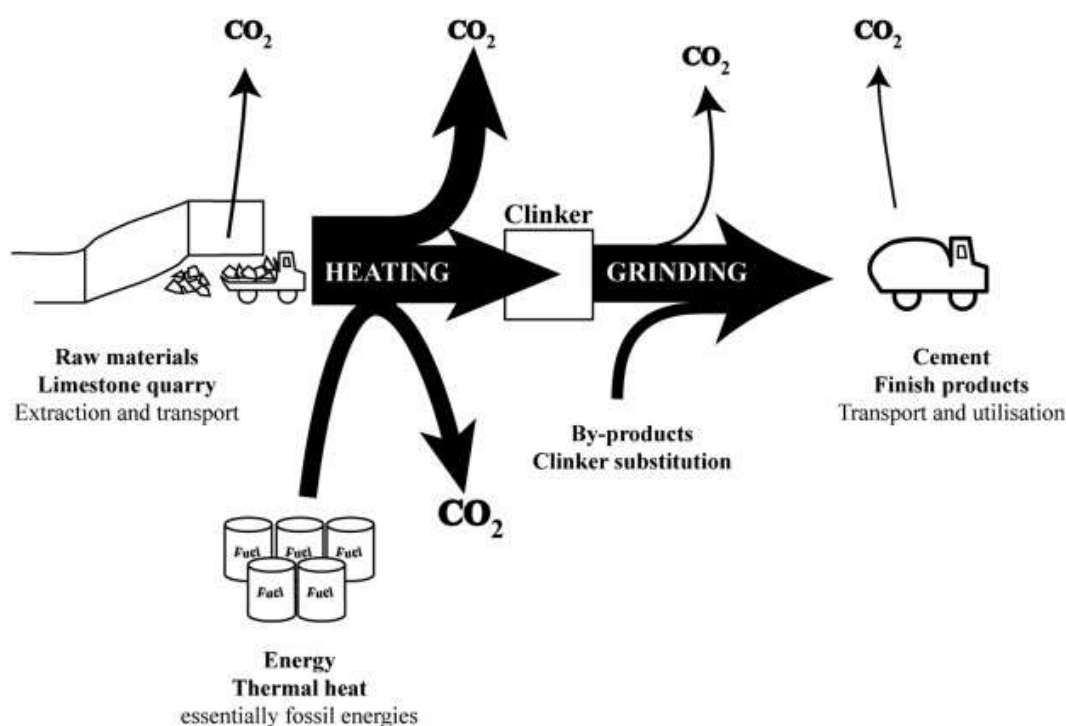


Fig. 1.2: Semplificazione del processo di fabbricazione del cemento, con un interesse specifico nelle emissioni di CO₂. Lo spessore delle frecce è proporzionale alla quantità di materiale (da Habert *et al.*, 2010).

In un cementificio, la metà delle emissioni totali di CO₂ è legata al processo di decarbonatazione del calcare, la materia prima principalmente utilizzata, che è formato principalmente da carbonato di calcio CaCO₃ (Gartner & Macphee, 2011). Quest'ultimo viene portato ad una temperatura media di circa 1450 °C in forni rotanti e viene trasformato in clinker, un materiale granulare formato da

silicati di calcio e alluminati, dalla cui macinazione si ottiene la polvere di cemento. Per produrre 1 t di clinker vengono immesse in atmosfera circa 0.92 t di CO₂ con quantità minori di altri gas quali gas nitrosi (NO_x) e metano (CH₄), estremamente dannosi per l'ambiente. (Rashad Alaa *et al.*, 2011). I contributi maggiori di rilascio di CO₂ provengono dunque dalla decarbonatazione e dall'uso di combustibili a base di C per riscaldamento (0.39 t). Di gran lunga inferiore è invece il contributo dovuto ai processi di macinazione (0.1 t.), per lo più associati alla produzione di energia elettrica (Gartner, 2004). A seguito di queste considerazioni, per diminuire l'emissione di CO₂ si rende necessario ridurre la produzione di clinker Portland, ad esempio sostituendolo con materiali secondari (SCMs: *Secondary Cementitious Materials*) che presentano una natura legante simile al cemento, permettendo di ridurre il consumo di energia con evidenti vantaggi sia economici che ambientali. Tramite l'utilizzo di questi leganti idraulici alternativi privi di CO₂ incorporata, si abbatte l'emissione di gas serra favorendo una ricerca sostenibile nel settore delle infrastrutture, in particolar modo nei paesi in via di sviluppo.

2. MATERIALI LEGANTI ALTERNATIVI: ARGILLE CALCINATE AD ATTIVAZIONE ALCALINA

Una possibile alternativa al cemento Portland è rappresentata da una nuova classe di materiali inorganici amorfi composti da polveri allumino-silicatiche attivate a freddo attraverso una soluzione alcalina (AAM: *Alkali Activated Materials*). La reazione tra la polvere di natura alluminosilicatica e la soluzione acquosa, composta da idrossidi o silicati alcalini, produce un materiale alluminosilicatico amorfo o semicristallino caratterizzato da una elevata resistenza alla compressione.

2.1 Materie prime

La tipologia delle polveri alluminosilicatiche svolge un ruolo fondamentale nella formazione del legante idraulico, per il quale devono essere usate materie prime reattive ricche in silicio (come le ceneri volatili, le scorie d'alto forno o la lolla di riso) e materie prime ricche in alluminio (per esempio argille calcinate, come il metacaolino) (**Fig. 2.1**). I metacaolini sono i materiali più utilizzati, seguiti dalle ceneri delle centrali elettriche a carbone e le scorie d'altoforno (Khale *et al.*, 2007). La reattività delle polveri alluminosilicatiche in ambiente alcalino varia secondo il seguente ordine: metacaolini > zeoliti > scorie d'alto forno > ceneri volatili > pozzolane > caolini (Panagiotopoulou *et al.*, 2007). In particolare, le materie prime come i metacaolini, ceneri volanti e scorie d'alto forno, hanno una maggiore reattività durante la fase di idrolisi alcalina poiché il materiale termicamente attivato è più facilmente lisciviabile a causa della trasformazione della struttura cristallina in una fase amorfa (Xu *et al.*, 2002).



Fig. 2.1: Materie prime necessarie per la produzione di leganti idraulici ad attivazione alcalina, alternativi al cemento Portland.

E' inoltre opportuno tenere in considerazione il rapporto atomico Si/Al in funzione delle materie utilizzate, in particolare:

- $1 < \text{Si/Al} < 3$: polveri alluminosilicatiche ricche di alluminio come i metacaolini e le ceneri volatili.
- $1 < \text{Si/Al} < 5$: minerali costituenti le rocce (feldspati, miche, caoliniti, smectiti, cloriti ecc..) attivati in opportune condizioni alcaline in quanto scarsamente reattivi.
- $5 < \text{Si/Al} < 25$: lolla di riso, silice pirogenica (fumed silica) o microsilice.

Questi rapporti determinano la reattività della materia prima alluminosilicatica, permettendo, inoltre, di stimare la quantità di silicio e alluminio che vanno a reagire.

Se tuttavia si ipotizza un utilizzo di questi materiali a lungo termine, i prodotti provenienti dai processi di scarto delle lavorazioni industriali (ceneri volanti e scorie) non possono soddisfare la crescente domanda di materiali cementizi alternativi, in quanto non reperibili in natura o presenti in sufficienti quantità sul mercato. Ad esempio, per quanto riguarda le ceneri volanti, trattandosi di prodotti di scarto, la loro produzione è limitata al ciclo di incenerimento del combustibile solido all'interno delle centrali termoelettriche e,

per questo motivo, sono disponibili principalmente nei paesi ampiamente industrializzati e in quantità relativamente limitate (il contenuto medio di ceneri nei carboni per la generazione termoelettrica è di circa il 13% in peso). A fronte di queste considerazioni, il lavoro di tesi qui proposto descrive l'utilizzo di terreni argillosi impuri (fonte di Si ed Al) che, a seguito di processi di calcinazione e attivazione alcalina, conferiscono proprietà simili a un legante idraulico cementizio. I vantaggi principali del loro impiego sono dati dalla facilità nel poter reperire materiali di questo tipo in qualsiasi parte del mondo, ottenendo così una riduzione delle distanze di trasporto, e dal fatto che, in condizioni di calcinazione specifiche, queste materie mostrano eccellenti proprietà pozzolaniche. Tuttavia, essendo le argille il risultato di un complesso processo di erosione di rocce con diverse mineralogie, esse presentano una grande varietà di strutture cristallografiche e composizioni chimiche. I sedimenti argillosi che si trovano sulla crosta terrestre sono dunque generalmente composti da argille pure, combinazioni di tipi diversi di argille e altre associazioni di minerali. Queste particolari caratteristiche impongono la necessità di un approccio scientifico al problema per comprendere, in maniera migliore, l'influenza che i diversi tipi di argilla, e le loro eventuali impurità, hanno sul loro trattamento termico e sul loro potenziale di attivazione.

2.1.1 Struttura e composizione dei minerali argillosi

Le argille sono minerali di natura silicatica le cui dimensioni sono uguali o inferiori ai 2 μ m (Houben, 1994). Il processo di formazione include le fasi di alterazione dei materiali di provenienza, a cui segue l'erosione, il trasporto, ed infine la deposizione dei materiali; il risultato finale viene largamente influenzato anche dalle pressioni e dalle temperature a cui lo strato sedimentato è stato sottoposto. Tramite questi processi si forma una vasta famiglia di silico-alluminati idrati, chiamati minerali argillosi, appartenenti al gruppo dei fillosilicati e composti da due unità strutturali caratteristiche:

- Un foglietto di tetraedri silicatici, costituito di due strati di atomi di ossigeno contenenti silicio in coordinazione tetraedrica.

- Un foglietto ottaedrico, formato di due strati di atomi di ossigeno o di ossidrili, ai quali possono essere legati Al, Mg e Fe in coordinazione ottaedrica.

Nel foglio tetraedrico, i tetraedri sono tra di loro legati tramite i tre ossigeni basali di ciascun tetraedro e sono disposti in modo da formare anelli esagonali (**Fig. 2.2**). L'ossigeno non condiviso si trova in posizione apicale, perpendicolare al piano basale: tale disposizione bidimensionale dà origine ad unità strutturali $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$.

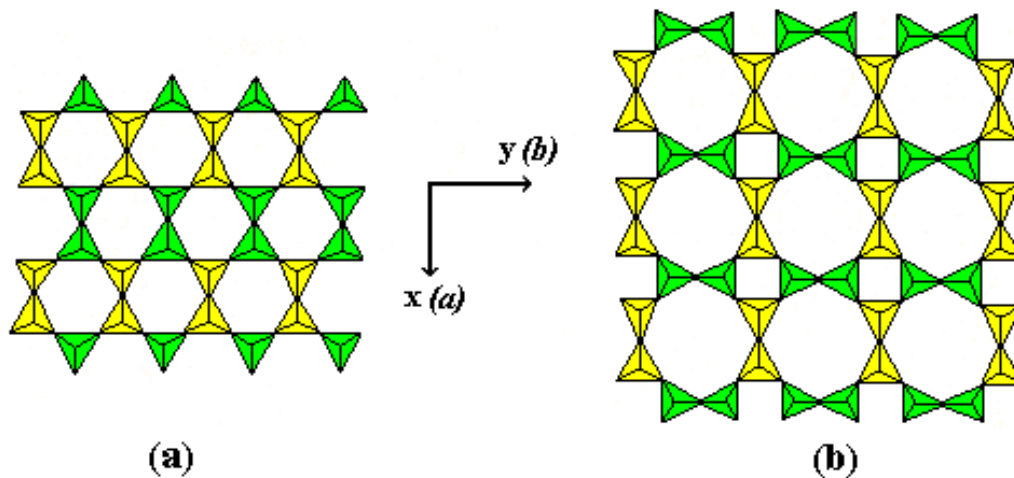


Fig. 2.2: Strato di tetraedri a maglia esagonale(a); strato di tetraedri a maglie alternativamente quadrate e ottagonali (b)

Il principale motivo strutturale dei minerali delle argille è dato dalla sovrapposizione dei livelli tetraedrici (T) ed ottaedrici (O); tale sequenza prende il nome di strato. Gli strati possono essere impilati secondo una sequenza 1:1 o di tipo TO, come nel gruppo della caolinite, o con sequenza 2:1 o di tipo TOT (gruppi delle illiti, smectiti e vermiculiti). Come riportato in **Tab. 2.1**, questi quattro gruppi di minerali argillosi si distinguono in base alla distanza basale e alla natura dell'interstrato.

	Gruppo della caolinite	Illiti	Smectiti	Vermiculiti
Tipo strutturale	1:1 tra la componente tetraedrica e ottaedrica	2:1	2.1	2.1
Principale catione interstrato	nessuno	K	Ca, Na	Mg
H ₂ O interstrato	solo nella halloysite	nella idromuscovite	Ca: due strati di molecole di H ₂ O. Na: uno strato	due strati
Distanza basale	7.1 Å (10 Å nella halloysite)	10 Å	variabile, principalmente e 15 Å	variabile, 14.4 Å quando completamente espansa

Tab. 2.1: Confronto delle principali caratteristiche dei quattro gruppi di minerali argillosi (Deer *et al.*, 1994).

Avendo molte proprietà in comune, si riscontra una grande affinità tra i gruppi O-H e le molecole d'acqua H₂O. Le argille, infatti, sono tutte fortemente igroscopiche, ovvero tendono ad assorbire e trattenere tenacemente l'acqua sia nello strato superficiale e, dove possibile, anche in interstrato. Questo comportamento conferisce al materiale una buona plasticità che consente di plasmare l'argilla nella forma desiderata.

In particolare, per questo lavoro di tesi sono state utilizzate due tipi di argille pure composte rispettivamente da caolinite e smectite, e due terreni argillosi naturali composti anche essi principalmente da caolinite e smectite, assieme a minerali accessori quali ossidi e feldspati. La scelta del caolino e della montmorillonite per questo progetto è dovuta alla loro alta reattività pozzolanica, al loro largo impiego industriale unito alla facile reperibilità e alla profonda

conoscenza da parte della comunità scientifica. Data l'importanza che questi minerali argillosi assumono all'interno di questa ricerca, analizzerò in dettaglio le principali caratteristiche mineralogiche di questi due fillosilicati.

2.1.1.1 *Caolinite*

I caolini sono materie prime naturali di origine sedimentaria, costituite da numerosi minerali e contenenti varie impurità che si sono in parte aggiunte durante il trasporto verso i bacini di sedimentazione. I caolini contengono prevalentemente il minerale argilloso denominato caolinite, sono relativamente plastici e vengono utilizzati, se poveri di ossidi coloranti, nella produzione di ceramiche fini (terraglie, gres artistici e porcellane) o, nel caso opposto, per la produzione di refrattari.

Struttura: la caolinite fa parte della famiglia dei fillosilicati in cui i tetraedri di coordinazione SiO_4 si uniscono a formare fogli che si estendono indefinitamente in due dimensioni. In generale, il foglio più frequente è quello che ha formula Si_2O_5 nel quale sono individuabili solo anelli di 6 tetraedri. Nella caolinite avviene l'unione di un foglio tetraedrico con uno ottaedrico tipo gibbsite $[\text{Al}_2(\text{OH})_6]$. In seguito a quest'unione, due terzi degli anioni che si trovano sulla faccia superiore del foglio ottaedrico vengono a far parte anche di quello tetraedrico (**Fig. 2.3**).

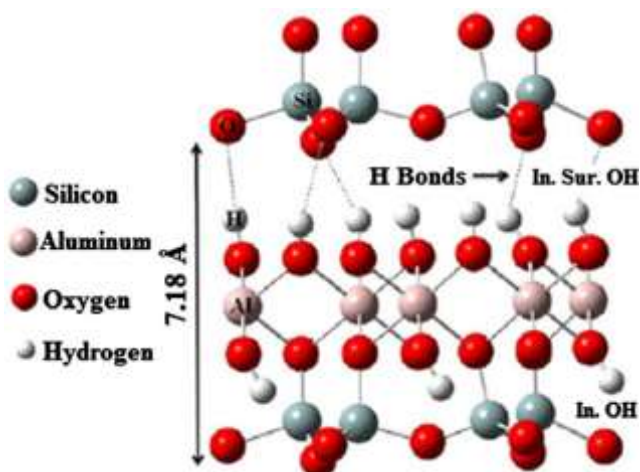


Fig. 2.3: Rappresentazione schematica della struttura della Caolinite (da Caglar *et al.*, 2013)

Lo spessore di un foglio ottaedrico o di un foglio tetraedrico è di circa 2.4 Å e tale risulta essere anche lo spessore di uno spazio interstrato. Ne consegue che la distanza reticolare basale sia di circa 7.2 Å (cioè, tre volte 2.4 Å per il foglio ottaedrico, per il foglio tetraedrico e per lo spazio interstrato).

Genesi e caratteristiche dei depositi contenenti caolinite: i giacimenti di caolino possono essere classificati in primari (idrotermali e residuali) e secondari (sedimentari). I giacimenti primari di caolino si formano a seguito di alterazione "in situ" di rocce madri di tipo granitico ad opera di processi di dilavamento (weathering) o idrotermali che, in certi casi, possono essere associati a fenomeni di natura vulcanica. Le caratteristiche della roccia di partenza sono fondamentali per la definizione delle caratteristiche del giacimento, in particolare per quanto riguarda il contenuto di minerali di ferro, presenti prevalentemente come ossidi. Il contenuto di caolinite nel giacimento è estremamente variabile ed è generalmente compreso fra 20 e 40%. Il giacimento si trova generalmente in superficie formando un mantello residuale sulla roccia madre. Occasionalmente i giacimenti primari si possono trovare associati a depositi di bauxite. I depositi secondari di caolinite si generano a seguito del trasporto e del deposito di minerali argillosi lontano dalla roccia di partenza, che nel caso dei caolini primari può essere di tipo granitico. I depositi di caolino secondario sono generalmente più ricchi in minerali argillosi rispetto ai giacimenti primari. In questo caso, i minerali argillosi di natura caolinitica possono essere presenti anche in quantità comprese fra 60 e 70% ed il fenomeno di trasporto gioca un ruolo fondamentale per quanto riguarda il contenuto di impurezze.

Analisi mineralogiche di materiali caolinitici: l'identificazione della caolinite tramite analisi diffrattometrica ai raggi X comporta essenzialmente l'osservazione delle diffrazioni dei piani basali. Sul diffrattogramma, con radiazione Cu, i picchi più intensi si formano all'incirca nelle seguenti posizioni angolari: 12.51° 2θ (001), 20.90° 2θ (110), 21.40° 2θ (101), 25.0° 2θ (002) (**Fig. 2.4**).

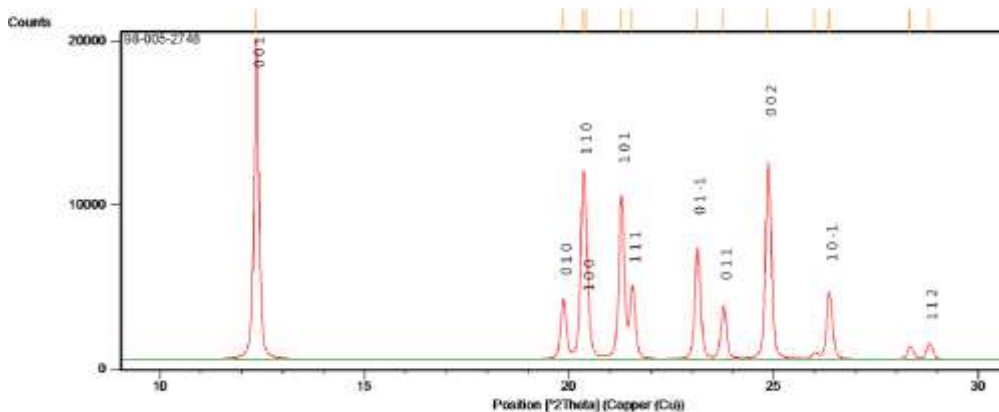
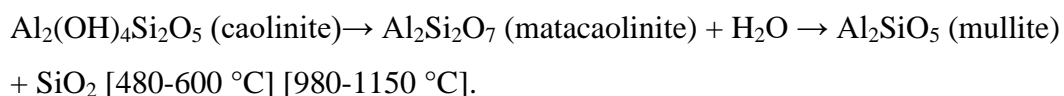


Fig. 2.4: Diffrattogramma ideale di una caolinite.

La presenza di cloriti può mascherare la presenza di caolinite a causa della coincidenza dei riflessi basali a $12.50^\circ 2\theta$ (corrispondenti a 7.18 \AA). In questo caso occorre verificare l'eventuale sdoppiamento che si verifica nella riflessione sul piano (002), dato che sussiste una piccola differenza tra la distanza basale della caolinite e della clorite a cui corrispondono posizionamenti dei picchi rispettivamente a $24.90^\circ 2\theta$ e $25.20^\circ 2\theta$. Il diagramma dell'analisi termodifferenziale (DTA) (**Fig. 2.5**) di una caolinite presenta un netto picco endotermico nell'intervallo $400\text{-}600^\circ \text{C}$ dovuto alla trasformazione della caolinite in metacaolinite con perdita dell'acqua di cristallizzazione; attorno ai 980°C si manifesta invece un marcato picco esotermico probabilmente connesso con la cristallizzazione di mullite o spinello:



La silice liberata tra i 980 e i 1150°C porta alla successiva formazione di cristobalite. Il diagramma dell'analisi termogravimetrica (TG) (**Fig. 2.5**) corrispondente, invece, presenta una forte perdita in peso attorno ai $480\text{-}600^\circ \text{C}$, quando cioè si realizza la deossidrilazione; nessuna variazione si osserva invece verso i 980°C , dato che questa reazione esotermica è dovuta alla liberazione di energie di legame (calore latente di cristallizzazione) e non all'allontanamento di materia.

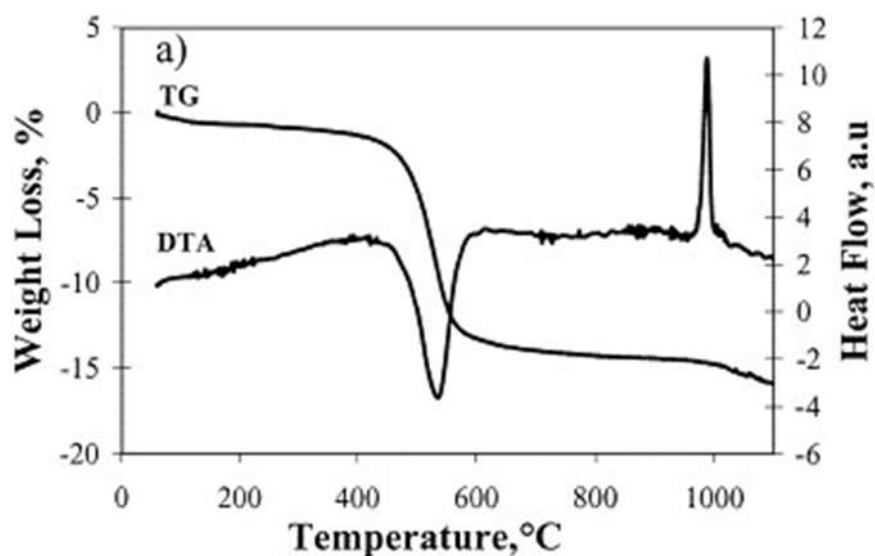


Fig. 2.5: Analisi DTA/TG per un caolino puro (Shvarzman *et al.*, 2003)

La dilatometria è caratterizzata fino a 450 °C da una debole dilatazione (dovuta al rilevante tenore di allumina) a cui fa seguito (oltre i 550 °C) una prima fase di ritiro connessa con l'eliminazione degli ossidrili OH (fino a 880 °C) seguita da una seconda fase di contrazione, più marcata, connessa con l'inizio delle reazioni di sinterizzazione.

2.1.1.2 Montmorillonite

Struttura: la montmorillonite fa parte della famiglia delle smectiti. È costituita da due strati tetraedrici tra i quali ve ne è uno ottaedrico di tipo gibbsitico (**Fig. 2.6**). Parte di Al^{3+} del foglio ottaedrico può essere sostituito da Mg^{2+} e Fe^{2+} e parte del Si^{4+} del foglio tetraedrico può essere sostituito da Al^{3+} . Le cariche negative in eccesso sono bilanciate dalla presenza di cationi Na^+ o Ca^{2+} nell'interstrato, entro il quale possono essere presenti molecole d'acqua. L'inserimento di queste molecole è possibile grazie alla presenza di legami molto deboli chiamati forze di Van der Waals. Non sono presenti legami idrogeno (come nella caolinite) in quanto non vi è possibilità di contatto tra strati ottaedrici e tetraedrici appartenenti a strutture base differenti.

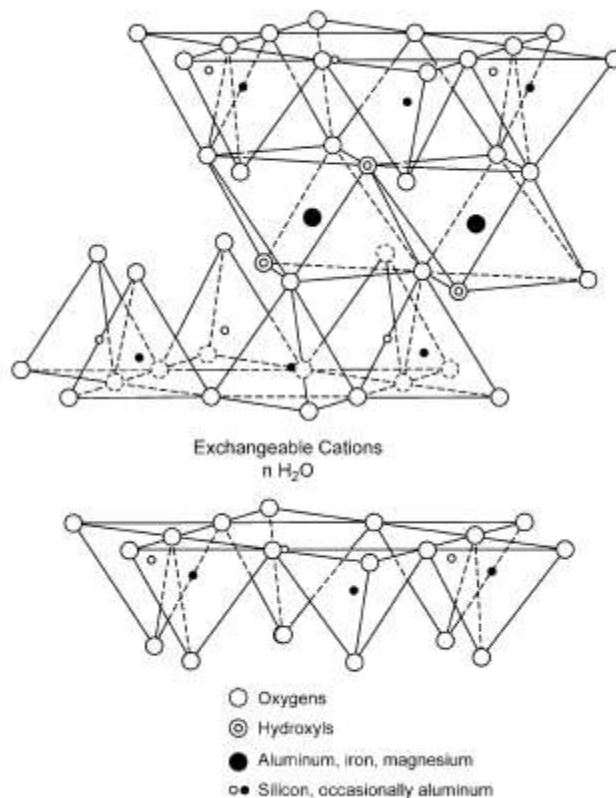


Fig. 2.6: Rappresentazione schematica della struttura delle Smectiti (Murray, 2006).

La montmorillonite possiede due importanti proprietà applicative: l'espandibilità ed il potere di scambio ionico. L'espandibilità è legata alla quantità variabile di molecole d'acqua H₂O presenti tra strato e strato. In mancanza di molecole d'acqua la distanza basale ha un valore minimo (10 Å) che tende ad aumentare progressivamente grazie all'ingresso di acqua fra uno strato e l'altro (si può arrivare a valori di 21 Å per l'assorbimento di diversi strati di molecole d'acqua). L'espansione avviene anche in presenza di altri liquidi polari (ad es. glicole etilenico e glicerina). L'altra proprietà tipica di questo gruppo è quella di scambio ionico dove ioni mobili di una matrice solida sono scambiati con gli ioni aventi simile carica elettrica presenti in soluzione.

Genesi e caratteristiche dei depositi: una parte rilevante delle argille montmorillonitiche si forma per alterazione di rocce vulcaniche (rocce piroclastiche e brecce vulcaniche) come: rioliti, trachiti, daciti, andesiti, basalti e

lipariti. Si possono formare sia in ambiente idrotermale che in ambiente sedimentario. I giacimenti sedimentari di montmorillonite si presentano con strati o lenti spessi anche vari metri mentre quelli di origine idrotermale presentano forme piuttosto irregolari.

Analisi mineralogiche di materie prime montmorillonitiche: l'identificazione della fase tramite analisi diffrattometrica ai raggi X comporta essenzialmente l'osservazione delle diffrazioni dei piani basali. Si rileva un riflesso a $6-6.9^\circ 2\theta$ (001) (corrispondente ad una distanza reticolare di 12.5 \AA) che si sposta verso un angolo più basso in caso di glicolazione del campione ($4.8-5^\circ 2\theta$) e collassa a circa $8.8^\circ 2\theta$ dopo riscaldamento a 550°C . Spesso la smectite si può presentare come interlaminato associato all'illite. In questo caso la banda di riflessione che ne deriva è molto allargata, con valori di $7.2^\circ 2\theta$, ed espande ulteriormente attorno a $4.8-5.2^\circ 2\theta$, collassando a $8.8^\circ 2\theta$ dopo il riscaldamento per temperature di 550°C .

Il diagramma dell'analisi termodifferenziale (DTA) (**Fig. 2.7**) della montmorillonite presenta due picchi endotermici rispettivamente tra 100°C e 200°C e a 750°C dovuti, il primo all'allontanamento dell'acqua di interstrato ed il secondo all'allontanamento degli ossidrili. L'analisi termogravimetrica (TG) mostra, in corrispondenza dei picchi endotermici delle DTA, due perdite di peso tra 100°C e 200°C e a 750°C .

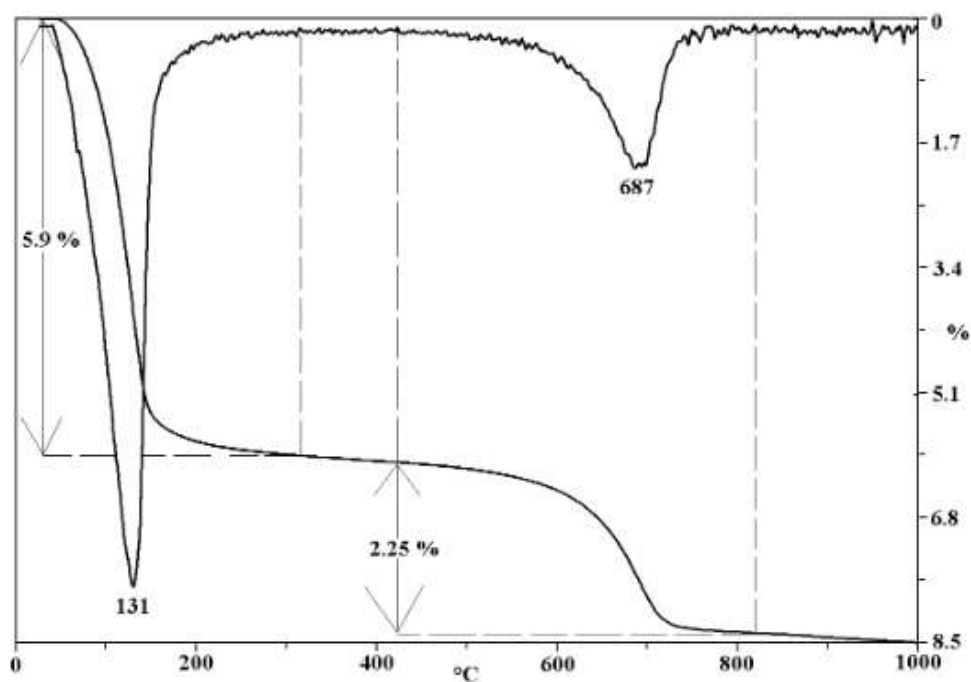


Fig. 2.7: Analisi DTA/TG per una Na-montmorillonite (Földvári, 2011).

La dilatometria, dopo un iniziale piccolo tratto in leggera espansione, presenta una prima contrazione verso i 180 °C a cui fa seguito una nuova espansione (che si radicalizza verso i 573 °C qualora la materia prima contenga anche quarzo libero); verso i 900 °C ha inizio la contrazione legata allo sviluppo delle reazioni di sinterizzazione ed al rammollimento del provino.

2.2 Calcinazione delle argille

Utilizzando materie prime argillose come precursori per la produzione di materiali leganti, è necessario che queste subiscano un iniziale trattamento termico. Tramite questo processo si ottiene una polvere parzialmente amorfa e maggiormente reattiva avente proprietà pozzolaniche. L'impiego di queste argille calcinate risulta essere una valida alternativa al cemento Portland soprattutto per quanto riguarda la sostenibilità ambientale. Come già accennato inizialmente, dalla calcinazione di questi minerali argillosi si ottengono materiali (per esempio il metacaolino) che mostrano attività pozzolanica. Grazie alle loro già citate proprietà, negli ultimi decenni, i minerali argillosi puri sono stati il soggetto di svariate ricerche in ambito scientifico e industriale per valutare e identificare i

valori ottimali di T° e tempo di calcinazione, per produrre materiali con le migliori prestazioni tecnologiche possibili. Ad esempio, He (He *et al.*, 1995) ha condotto diverse ricerche per stimare la temperatura di calcinazione ottimale per diversi materiali argillosi: 650 °C per la caolinite, 830 °C per la Ca-montmorillonite, Na-montmorillonite e sepiolite, 930 °C per l'illite. I risultati ottenuti hanno portato alla conclusione che il caolino e la Ca-montmorillonite hanno una reattività pozzolanica più alta rispetto agli altri materiali argillosi, che mostrano invece una buona reattività solamente alla loro temperature ottimale di calcinazione. Ambroise (Ambroise, 1984; Ambroise *et al.*, 1985) basandosi su studi precedenti condotti da Murat (Murat *et al.*, 1983) ha riscontrato, ad una temperatura di 750 °C, una migliore reattività per la caolinite, proveniente dalla Francia, rispetto a montmorillonite e illite. Chakchouk (Chakchouk *et al.*, 2006) ha riscontrato un intervallo ottimale di temperatura di 700-800 °C, dimostrando inoltre che argille provenienti dalla Tunisia con alto contenuto in caolinite hanno una attività pozzolanica maggiore se comparate con argille contenenti illite o montmorillonite. In **Tab. 2.2** vengono riassunte le temperature e i tempi di calcinazione per i diversi tipi di argille riportate dagli autori precedentemente citati.

Authors	Year	Type of studied clay / soil	Treatment Temperatures (°C)	Calcination times	Optimum activation Temperature	Pozzolanic activity
Ambroise	1984	Kaolinite	750	5h	750 °C	high
		Montmorillonite				low
		Illite				low
		Lateritic soils				medium
C.He	1995	Kaolinite	550, 650, 800, 950	100 min	650 °C	high
		Na-Montmorillonite	740, 830, 920		830 °C	low
		Ca-Montmorillonite	730, 830, 920		830 °C	medium
		Illite	50, 790, 930		930 °C	low
		Sepiolite	370, 570, 830		830 °C	low
		Mixed layer Mica-Smectite	560, 760, 960		960 °C	low
Chakchouk	2006	Kaolinite	500, 600, 700	5h	700 °C 800 °C	high
		Illite/ Montmorillonite clays	500, 700, 800	5h	-	low

Tab. 2.2: Temperature e tempi di calcinazione per i diversi tipi di argille riportate dai vari autori.

Oltre alle ricerche condotte su argille pure, negli ultimi anni si è cercato di porre una maggiore attenzione sull'utilizzo di terreni argillosi naturali e materiali argillosi naturali composti da un mix di argille, contenenti in diverse quantità caolinite, illite, montmorillonite, clorite e altri componenti. Il loro vantaggio è

quello di essere di essere facilmente reperibili in natura a un costo contenuto e di non necessitare particolari tecnologie di lavorazione o raffinamento. A tal proposito la ricerca di leganti alternativi al cemento portland deve avvenire anche sulla base delle materie prime disponibili in una determinata regione evitando il ricorso a trasporti lunghi che incidono pesantemente sui costi finali del prodotto.

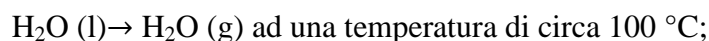
2.2.1 Metacaolino

In letteratura, come già precedentemente accennato, il metacaolino risulta essere l'argilla più studiata come possibile materiale cementizio. La sua reattività dipende sia dalle caratteristiche intrinseche del caolino di partenza (morfologia, composizione chimica e mineralogica), sia dal grado di deidrossilazione, di agglomerazione e dalla superficie specifica, che dipendono dalla tecnologia di produzione (tipo di forno e della temperatura di calcinazione) (Medri *et al.*, 2010; Claverie *et al.*, 2015). Come indicato nel precedente paragrafo, nella maggior parte dei casi la loro produzione avviene tramite un processo di calcinazione della materia prima a temperature comprese tra i 600 e 900 °C (Brindley *et al.*, 1967; White *et al.*, 2010; Heller-Kallai, 2013). Nella quasi totalità dei casi, i prodotti calcinati a 500 °C, mostrano residui di caolinite (Chandrasekhar *et al.*, 2002) mentre al di sopra dei 1000 °C si ha la formazione di fasi cristalline.

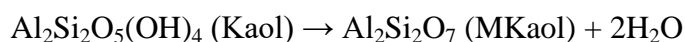
Questo processo di cottura porta alla formazione di un materiale che appare amorfo in diffrazione ai raggi X.

Solitamente durante la calcinazione avvengono due processi indipendenti:

(1) la perdita di acqua adsorbita (deidratazione) secondo la reazione



(2) la perdita di acqua strutturale, parte integrante della struttura cristallina, in forma di idrossidi (deidrossilazione) secondo la reazione



per temperature tra i 450 e 750 °C (Teklay *et al.*, 2015).

La deidrossilazione può avvenire in due modi (**Fig. 2.8**):

- Con la intra-deidrossilazione si formano metacaolini con l'alluminio prevalentemente pentacoordinato (Al(V)), che è la coordinazione più reattiva.
- La inter-deidrossilazione porta alla formazione di alluminio prevalentemente tetra-coordinato (Al(IV)). Spesso la interdeidrossilazione è incompleta e pertanto restano degli ossidrili legati all'alluminio esa-coordinato (Al(VI)), come nei caolini di partenza.

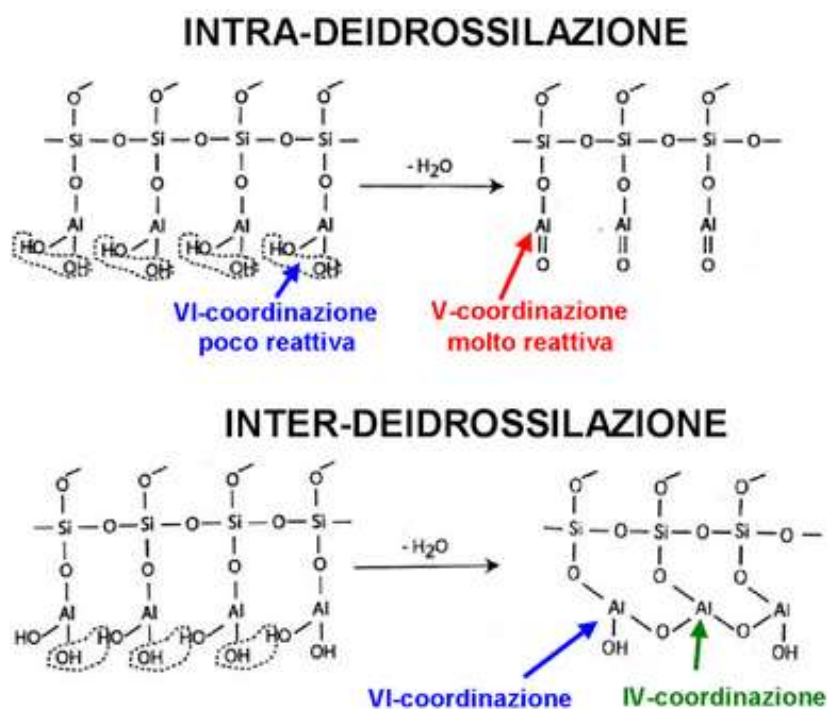


Fig. 2.8: Meccanismi di deidrossilazione durante la calcinazione del caolino (Medri, 2013).

Rashad (Rashad, 2013) ha cercato di fornire una panoramica completa riguardo la storia e la produzione del metacaolino unendo tutti i lavori effettuati da vari autori nel corso degli ultimi anni. Durante il suo lavoro, ha osservato che la temperatura ottimale per il trattamento termico del caolino varia da autore ad autore ed è compresa tra i 600 e gli 850 °C per tempi che variano da 1 ora alle 12 ore (**Fig. 2.9**). Questi intervalli dipendono dal tipo di materia prima e dalla sua composizione. In particolare, risulta che per una temperatura di calcinazione di 650 °C, il tempo di cottura ottimale sia intorno alle 3 ore. Per una

temperatura di 750 °C il tempo di cottura ottimale è intorno alle 24 ore e, secondariamente, si riscontrano altrettante buone prestazioni per tempi di 2 ore o 6 ore. A 850 °C il tempo di cottura migliore è di 2-3 ore. C'è da sottolineare che un periodo di cottura troppo breve non permette una completa deidrossilazione, indipendentemente dalla temperatura raggiunta; per contro, una calcinazione alla troppo lunga, porta alla totale deidrossilazione della fase caolinitica, ma anche alla sinterizzazione delle particelle, con conseguente diminuzione della superficie specifica (Bich *et al.*, 2009).

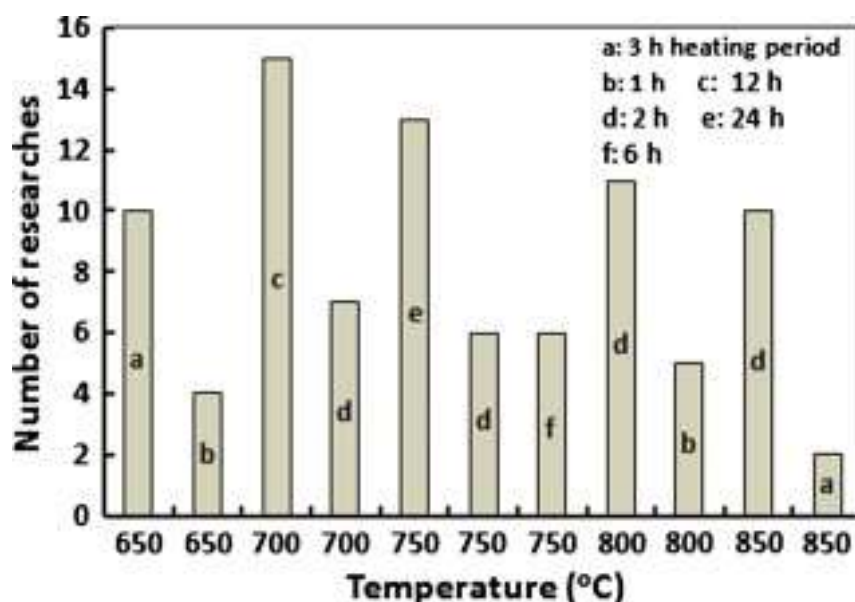


Fig. 2.9: Temperature di calcinazione più comuni riportate da un certo numero di autori a differenti tempi di cottura (Rashad, 2013)

A scala industriale la calcinazione del metacaolino può avvenire in forni rotativi, inclinati del 3-4% rispetto all'orizzontale e lunghi tipicamente 50-100 m, nei quali il materiale segue un tragitto elicoidale in controcorrente ai gas caldi prodotti da una fiamma. Le pareti interne sono ricoperte di mattoni refrattari. In alternativa, possono essere utilizzati forni verticali o flash caratterizzati da un rapido riscaldamento, e successivo raffreddamento, del materiale in polvere, sospeso in un gas. Le argille impiegano, in questo modo, solo una decina di secondi per essere portate alla temperatura di calcinazione desiderata. (San Nicolas *et al.*,

2013). Questi forni hanno inoltre il vantaggio di formare metacaolino contenente particelle sferiche che ne migliorano la lavorabilità (Claverie *et al.*, 2015).

2.3 Attivatori alcalini

Gli attivatori alcalini più comunemente utilizzati sono soluzioni di idrossidi e silicati alcalini come NaOH, KOH, K_2SiO_3 , Na_2SiO_3 , oppure solfati e carbonati, ad esempio Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 . La bassa reattività di alcune materie prime (per esempio pozzolane, feldspati, miche, caolini, smectiti, cloriti ecc..) rende necessario l'utilizzo di basi forti per favorirne la dissoluzione e il rilascio di Si e Al, che in seguito si ricombinano creando una struttura amorfa tridimensionale (Palomo *et al.*, 1999; Davidovits, 1989; Davidovits; 1991). Ai silicati di Na e K, in soluzione acquosa, può essere aggiunta una percentuale di idrossidi o di silice per modificare il rapporto molare SiO_2/M_2O (M: Na, K o Li). Tutti i silicati solubili sono alcalini (i valori di pH del prodotto concentrato sono di solito compresi tra 10 e 13) e l'alcalinità del prodotto aumenta al diminuire del rapporto molare SiO_2/M_2O .

La scelta del tipo di attivatore alcalino dipende da numerosi fattori. L'utilizzo, ad esempio, di soluzioni di silicato di potassio richiede una minore aggiunta di acqua, che è preferibile in quanto un eccesso di acqua nell'impasto tende a far diminuire la resistenza meccanica, aumentando anche la porosità residua. L'utilizzo invece di idrossidi alcalini per l'attivazione non è sempre consigliabile a causa della loro spiccata natura corrosiva e l'elevata liberazione di calore associata alla loro dissoluzione durante la preparazione di soluzioni concentrate (la preparazione di NaOH 10M riscalda la soluzione fino a 90 °C). In generale, le soluzioni contenenti K creano un prodotto finale che mostra un comportamento e una reologia migliori (Provis e van Deventer, 2009). Il fattore che più influisce sulla resistenza meccanica dei leganti è il pH: all'aumentare del valore di quest'ultimo, diminuisce il tempo richiesto per l'indurimento (Roy *et al.*, 1996). A bassi valori di pH, l'impasto rimane molto viscoso e si comporta come un cemento, mentre ad alti valori di pH si abbassa la viscosità e si migliora la lavorabilità (Phair *et al.*, 2001). Anche le dimensioni dei cationi utilizzati influisce

sul prodotto finale: cationi alcalini più piccoli e con densità di carica maggiore (Xu *et al.*, 2000) favoriscono la dissoluzione delle polveri allumino-silicatiche (idrolisi alcalina), mentre cationi con maggiori dimensioni favoriscono l'indurimento sviluppando, in questo modo, una buona resistenza meccanica.

2.4 Processo di attivazione alcalina e tempi di consolidamento

Durante il processo di attivazione alcalina, la reazione che avviene tra la soluzione alcalina attivante e il precursore solido alluminosilicatico definisce la natura del prodotto finale. Il primo modello utilizzato per spiegare il meccanismo di reazione tra una soluzione alcalina e una sorgente alluminosilicatica fu proposto inizialmente da Glukhovsky tra gli anni '50 e '70 (Glukhovsky, 1959) ed è stato poi riadattato e raffinato da vari autori nel corso degli ultimi decenni. È Attraverso i meccanismi di dissoluzione, ri-arrangiamento, condensazione e ri-solidificazione che avvengono la presa e l'indurimento dell'impasto, con formazione di una struttura solida reticolata. (Provis *et al.*, 2007) (**Fig. 2.10**).

Il processo di attivazione può essere spiegato brevemente in questo modo:

1. L'attacco alcalino alla struttura del solido alluminosilicatico causa il rilascio di specie alluminato e silicato (monomeri) all'interno della soluzione, con la formazione di Al (IV) durante la dissoluzione (Duxson *et al.*, 2005). La dissoluzione del solido può essere più o meno completa, lasciando delle particelle che non hanno reagito.
2. Le interazioni tra le specie disciolte, porta alla formazione dei primi alluminosilicati oligomeri.
3. Il processo di dissoluzione continua fino a quando la concentrazione di alluminato disciolto è sufficientemente elevata da saturare la soluzione. A questo punto le specie disciolte iniziano a precipitare formando un gel. Questa fase può essere influenzata da alcuni fattori quali, per esempio, la presenza di particelle (aggregati e/o ossidi) che possono fungere da siti di nucleazione. Il gel, ricoprendo la superficie delle particelle, influenza il processo di dissoluzione ostacolando il trasporto di massa all'interno della soluzione (Provis *et al.*, 2009).

4. La precipitazione di gel continua fino a quando l'impasto non inizia ad indurire. Il tempo impiegato per portare a termine questo processo di indurimento (curing) dipende dalle caratteristiche della polvere alluminosilicatica di partenza, dalla temperatura e dalla presenza di possibili contaminanti.

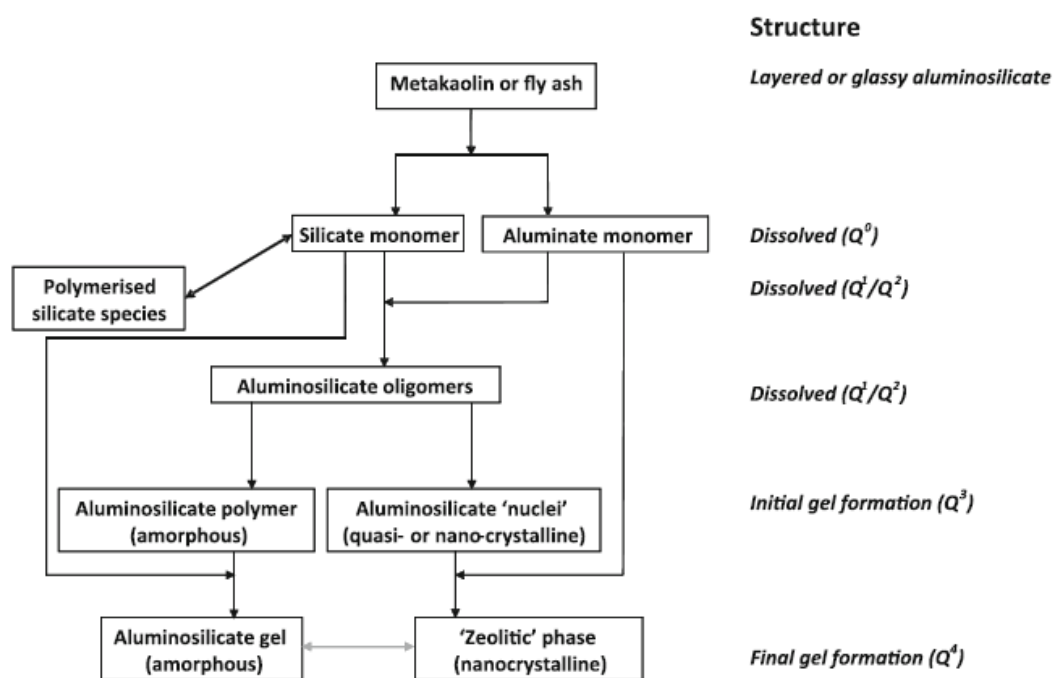


Fig. 2.10: Rappresentazione schematica degli stadi di attivazione alcalina per una polvere alluminosilicatica a basso contenuto di calcio (Provis, 2014).

Alcuni fattori, quali i rapporti Si/Al, M_2O/Al_2O_3 e H_2O/M_2O , il tipo di catione inserito nella struttura, l'area di superficie delle particelle, nonché le condizioni ed il tempo di maturazione, possono influenzare i processi di reazione tra il solido alluminosilicatico e la soluzione alcalina modificando le caratteristiche della pasta cementizia ottenuta. La miscela finale di polveri e soluzione alcalina è simile ad una pasta cementizia, come viscosità e densità, e può essere versata in stampi. Il processo di dissoluzione e successivo consolidamento delle polveri avvengono di solito a T ambiente, benché possano avvenire anche a temperature più elevate comprese tra i 40 ed i 200 °C. Il trattamento in temperatura porta le reazioni chimiche ad un maggior stadio di avanzamento anche se aumenta il costo del

prodotto finito. Inoltre, è stato osservato che elevate temperature di maturazione (60 e 80 °C) aumentano la resistenza meccanica per tempi brevi, ma dopo 28 giorni la resistenza è minore di quella osservata negli impasti consolidati a temperature inferiori, in quanto la rapida formazione di una struttura rigida non favorisce lo sviluppo di un prodotto di elevata qualità.

2.5 Struttura del prodotto di reazione

I prodotti derivati dall'attivazione di polveri alluminosilicatiche tramite soluzione alcalina consistono di tetraedri di AlO_4 e SiO_4 , legati tra loro attraverso la condivisione degli ossigeni, formando così una rete tridimensionale. Questo processo è tanto più rapido ed efficace quanto più la polvere silicoalluminosa di partenza è reattiva. La presenza di cationi bilancia la carica negativa conferita dallo ione Al^{3+} in coordinazione tetraedrica. La formula generale per questi prodotti di reazione (espressa in ossidi) è approssimativamente $\text{M}_2\text{O}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, dove M rappresenta il catione metallico (solitamente Na o K) (Steveson *et al.*, 2005). Come si può notare dalla diffrazione a raggi X, la loro struttura è principalmente amorfa, mentre tramite studi FTIR e MAS NMR su nuclei di ^{29}Si e ^{27}Al è stato evidenziato come essi contengano Si e Al in coordinazione tipica dei tectosilicati (Barbosa *et al.*, 2000). Per questo motivo questi prodotti di reazione vengono spesso considerati come precursori delle zeoliti, con la differenza che i primi hanno una struttura principalmente amorfa mentre le zeoliti presentano una tipica struttura cristallina.

Il primo a proporre una nomenclatura per questi prodotti di reazione fu Davidovits nel 1991 (Davidovits, 1991). Egli ipotizzò che queste polveri alluminosilicatiche attivate avessero strutture analoghe ai polimeri organici e creò una nomenclatura per descrivere le connessioni tridimensionali delle strutture dei tetraedri SiO_4 e MAIO_4 . Secondo il modello di Davidovits, questi prodotti a base allumino-silicatica, si presentano come network tridimensionali composti da unità oligomeriche, chiamate polisialati, a loro volta formate da tetraedri di SiO_4 ed AlO_4 disposti in catene o anelli e legati tra loro attraverso la condivisione di un atomo di ossigeno: la nomenclatura si basa su tre unità oligomeriche fondamentali

chiamate “polisialati”, dove il termine “sialato” (abbreviazione di silico-osso-alluminato) è usato per descrivere i legami silicio-ossigeno attraverso un ponte d'idrogeno. Nelle prime pubblicazioni di Davidovits viene spesso utilizzato il riferimento alla nomenclatura dei polisialati anche se l'applicazione pratica è spesso limitata a rapporti interi silicio-alluminio ed è insufficiente per descrivere rapporti diversi. Poco tempo dopo la descrizione di Davidovits basata sui polisialati, un intenso studio dei minerali allumino-silicatici e delle zeoliti condusse Engelhardt a proporre una nuova notazione per descrivere il legame nei sistemi alluminosilicatici:

$$Q_n(mAl)$$

dove $0 \leq m \leq n \leq 4$; n è il numero di coordinazione dell'atomo centrale di Silicio e m è il numero di atomi di alluminio collegati al silicio. (Fig. 2.11).

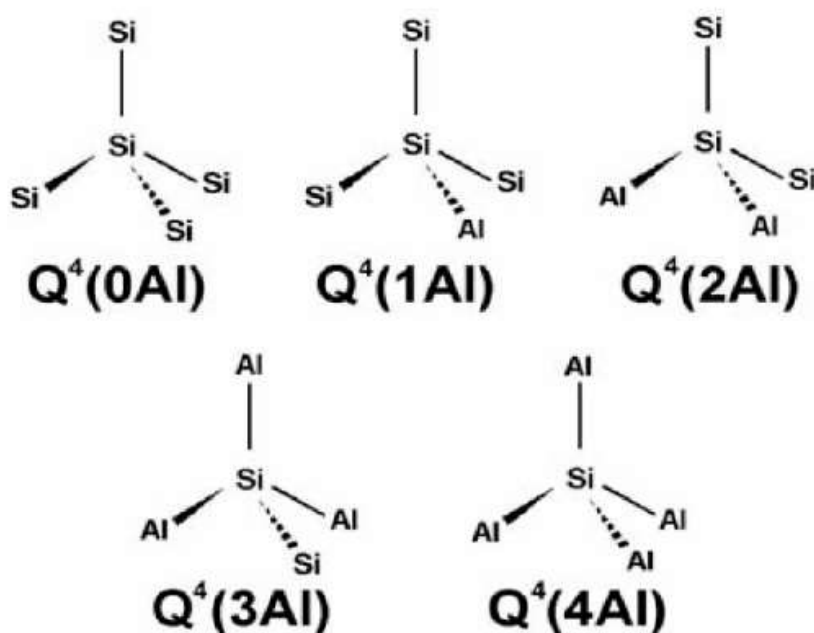


Fig. 2.11: Coordinazione tridimensionale dei centri di silicio descritta da $Q^4(mAl)$.

Questa notazione è maggiormente flessibile e può essere utilizzata per descrivere anche tutti i sistemi alluminosilicatici come vetri, geli, zeoliti e minerali.

2.6 Vantaggi e applicazioni

L'utilizzo commerciale e industriale di cementi alluminosilicatici ad attivazione alcalina si è sempre più diffuso nel corso degli ultimi decenni in quanto alternativa efficiente ed ecosostenibile al cemento Portland ordinario. L'utilizzo di questi materiali alternativi consente di ottenere una riduzione delle emissioni di CO₂ rispetto al cemento tradizionale non essendo necessaria, per la loro produzione, la cottura ad alte temperature. In particolare, nel caso delle ceneri volanti o delle scorie metallurgiche, non viene richiesto alcun tipo di pretrattamento termico (possono essere direttamente inglobate nel relativo processo di produzione) e neppure la macinazione, riducendo così la richiesta di energia e l'impatto ambientale durante la loro produzione. Per quanto riguarda la sostenibilità economica, il processo di formazione di questi prodotti risulta essere poco costoso in quanto richiede solamente soluzioni di idrossidi e/o silicati alcalini come reattivi di sintesi, mentre la polvere da attivare è facilmente reperibile, come già detto, fra scarti di lavorazione di materie prime naturali o da calcinazione di materiali argillosi. In particolare, si sta cercando anche di ottenere queste soluzioni alcaline utilizzando prodotti di scarto: Tchakoutè (*Tchakoutè et al.*, 2016) ha compiuto studi sulla produzione di silicato di sodio in soluzione utilizzando la lolla di riso e scarti di vetro proveniente dal Camerun, da impiegare durante il processo di attivazione del metacaolino. I risultati hanno dimostrato che questi attivatori alternativi sono perfettamente in grado di sostituire il silicato di sodio ottenuto da fonti minerali. Il lato destro di **Fig. 2.12** raccoglie le alternative che possono concorrere al raggiungimento di obiettivi di sostenibilità con particolare attenzione per i leganti che rientrano nella categoria dei materiali ad attivazione alcalina.

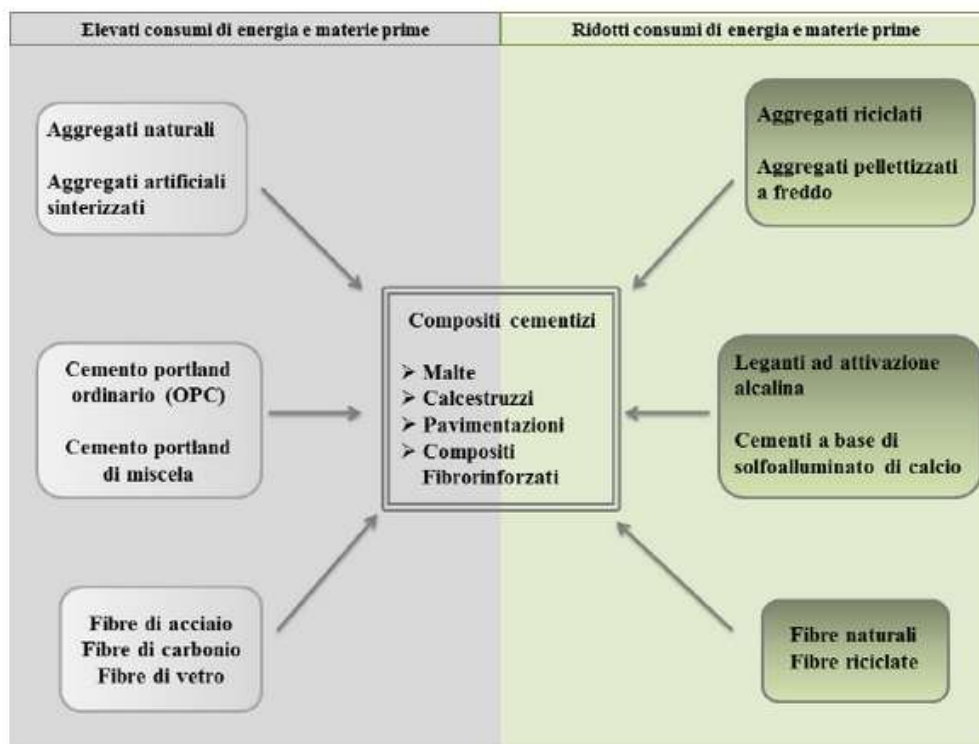


Fig. 2.12: Componenti dei composti cementizi in uno schema di progettazione orientato alla sostenibilità (Medri, 2013).

Il basso impatto ambientale derivato dalla scelta delle materie prime conferiscono a queste matrici un elevato contenuto di sostenibilità che viene ogni giorno sempre più apprezzato, soprattutto in edilizia.

I principali vantaggi dell'utilizzo di queste polveri alluminosilicatiche sono :

- Elevata integrità strutturale e resistenza a compressione.
- Buona resistenza all'abrasione.
- Bassa permeabilità.
- Alta resistenza all'attacco acido (sia nel caso dell'utilizzo del metacaolino come precursore solido e fonte di alluminosilicati, sia nel caso delle ceneri volanti, si riscontrano delle performance notevoli rispetto al cemento Portland, che risulta essere facilmente attaccabile da vari agenti chimici).
- Resistenza al fuoco (superiore a 1000 °C) e alta resistenza ai cicli di gelo e disgelo.
- Bassa conducibilità termica.

- Basso consumo di energia per la loro fabbricazione e basse emissioni di CO₂ in atmosfera rispetto alle elevate emissioni legate alla produzione di calcestruzzo di cemento Portland.
- Assenza di stress termici.

Grazie alle proprietà sopracitate, nella letteratura scientifica è possibile trovare un numero sempre più crescente di studi specifici per l'impiego di questi materiali alternativi nell'Ingegneria Civile, sia per applicazioni strutturali che funzionali (Bernal *et al.*, 2011; Puertas *et al.*, 2003). Possono essere inoltre utilizzati come leganti per solidificazione/inertizzazione di sostanze pericolose e rifiuti in cenere (Blackford *et al.*, 2007) riparazioni per strutture in cemento, materiali anti-fiamma e rivestimenti refrattari in genere, adesivi e altro ancora. Un altro impiego lo si può trovare nella grande industria della ceramica: questi materiali a base allumino-silicatica possono essere considerate “ceramiche” consolidate per via chimica tramite reazione alcalina (alkali bonded ceramics, ABCs) (Gordon *et al.*, 2006).

3. METODOLOGIA DI ANALISI E MODALITÀ DI MISURA

3.1 Spettrometria in fluorescenza a raggi X (XRF)

Per determinare il contenuto totale (espresso in ossidi) degli elementi chimici presenti all'interno dei campioni di argilla utilizzati, è stata utilizzata la Fluorescenza a Raggi X (XRF). Questa tecnica di analisi, non distruttiva, permette di conoscere la composizione elementare di un campione attraverso lo studio della radiazione di fluorescenza X ed è largamente usata sia in campo scientifico che industriale. Il metodo utilizza, come principio generale, il fenomeno provocato dall'assorbimento dei raggi X da parte della materia con conseguente emissione di radiazioni X secondarie che caratterizzano gli elementi eccitati. Un elemento colpito da elettroni genera uno spettro, costituito da una banda allargata di radiazione continua, sulla quale si sovrappongono lunghezze d'onda definite (caratteristiche) di intensità variabile.

Le analisi in fluorescenza sono state eseguite utilizzando uno spettrometro sequenziale WDS Philips PW2400, presente nel Dipartimento di Geoscienze e costituito da:

- tubo al rodio (Rh);
- 5 cristalli analizzatori: LiF220, LiF200, Ge, PE, TIAP;
- 2 rivelatori, 3 collimatori, 4 filtri;
- un sample changer della Philips per l'analisi di 30 campioni in automatico.

L'analisi di ogni singolo campione avviene attraverso i seguenti passaggi:

1. Determinazione della perdita al fuoco (L.O.I.). I campioni sono sottoposti a calcinazione per determinarne la perdita al fuoco (L.O.I., Loss On Ignition), ponendoli in una muffola a 860°C per circa 20 minuti, e successivamente a 980°C per circa 2 ore.
2. Preparazione dei campioni in perla utilizzando come fondente il tetraborato di litio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) con una diluizione di 1:10.
3. Analisi dei campioni con lo spettrometro sequenziale WDS Philips PW2400. Gli elementi determinati sono Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K

e P (elementi maggiori, espressi in percentuale dell'ossido relativo), e Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, La, Ce, Nd, Pb, Th e U (elementi in traccia, espressi in ppm, parti per milione). I tempi di analisi per ogni campione sono di circa 1 ora e 40 minuti.

4. Determinazione del contenuto in FeO tramite permanganometria-

Precisione strumentale	<ul style="list-style-type: none"> - Entro 0.6% per gli elementi maggiori - Entro 3% per gli elementi in traccia
Accuratezza	<ul style="list-style-type: none"> - Entro 0.5% per Si - Minore del 3% per gli altri elementi maggiori, - Minore del 5% per gli elementi in traccia
Limiti di rivelabilità	<ul style="list-style-type: none"> - Per gli elementi maggiori Al, Mg e Na entro 0.01%, - Entro lo 0.2% per Si, - Entro 0.005% per Ti, Fe, Mn, Ca, K e P. - I limiti per gli elementi in traccia sono in ppm: Sc = 5, V = 5, Cr = 6, Co =3, Ni = 3, Cu =3, Zn = 3, Ga = 5, Rb = 3, Sr = 3, Y = 3, Zr = 3, Nb = 3, Ba = 10, La = 10, Ce = 10, Nd = 10, Pb = 5, Th = 3, U = 3.

Tab 3.1: Caratteristiche tecniche WDS Philips PW2400.

3.2 Diffrazione di raggi X da polveri (XRPD)

Sono state eseguite le misure in diffrazione di raggi X da polveri al fine di eseguire un'analisi qualitativa e quantitativa dei materiali di partenza e degli impasti ottenuti. Questa tecnica permette infatti di discriminare le fasi presenti in una miscela in base alla loro struttura cristallina. La diffrazione dei raggi X è un fenomeno che deriva dall'interazione tra la radiazione incidente e il campione in esame. Infatti, gli elettroni degli atomi investiti dalla radiazione incidente emettono una radiazione secondaria di raggi X di identica lunghezza d'onda λ e frequenza f rispetto al fascio incidente. Il potere diffondente di un atomo risulta tanto più grande quanto maggiore è il numero di elettroni che ha attorno. Si produrranno raggi diffratti solo per determinate direzioni, lungo le quali le onde diffuse da tutti gli atomi appartenenti ad un medesimo reticolo cristallino interferiscono in modo costruttivo essendo in coincidenza di fase (Klein, 2004). Le condizioni geometriche che garantiscono il fenomeno della diffrazione sono descritte dalla legge di Bragg:

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

Questa equazione interpreta la diffrazione come una riflessione discontinua dei raggi X di lunghezza d'onda λ da parte di successioni di piani reticolari equispaziati (a distanza interplanare d) secondo angoli θ di incidenza rispetto ai piani hkl (n è l'ordine della riflessione). La diffrazione da polveri è una tecnica che consente l'acquisizione simultanea di un numero elevato di segnali grazie ad una continua rotazione del campione durante le misure, permettendo di aumentare statisticamente la rappresentatività dei piani reticolari. In questo modo si ottengono un insieme di riflessi che derivano da famiglie di piani; i riflessi di una famiglia di piani sono distribuiti su di un cono avente il vertice nel campione e apertura $2*2\theta=4\theta$ (**Fig 3.1**).

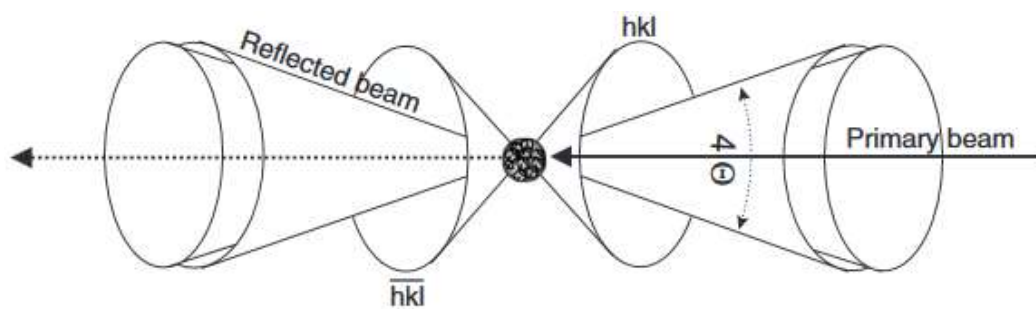


Fig. 3.1: Coni di Debye-Scherrer generati dalla diffrazione di raggi X da polveri (Dinnebier e Billinge, 2008).

L'intersezione tra i coni e la sfera di riflessione dà origine a dei cerchi, centrati sul fascio incidente e ad esso perpendicolari, aventi apertura 4θ (Milanesio, 2007). Mediante l'ausilio di un software di acquisizione dati, si ottiene un diffrattogramma avente in ascissa l'angolo 2θ e in ordinata le intensità misurate degli effetti di diffrazione. La forma dei picchi teorica prevista per cristalli ideali irraggiati da radiazione X rigidamente monocromatica è rappresentata dalla delta δ di Dirac. Nella realtà, a causa dei fattori strumentali, delle caratteristiche della microstruttura e del posizionamento del campione in esame, i picchi tendono ad assumere una forma più o meno allargata.

Le misure in diffrazione da polveri sono state eseguite utilizzando un diffrattometro Panalytical X'Pert Pro in geometria Bragg Brentano, presente nel Dipartimento di Geoscienze, dotato di un rivelatore X'Celerator (**Fig. 3.2**). La sorgente di radiazione è un tubo a raggi X in ceramica con fuoco lineare (*Ceramic Tube Co LFF*) e con anodo in Co, fornisce una differenza di potenziale di 40 kV e una corrente di 40 mA. Le ottiche utilizzate comprendono slitte Soller di 0.04 rad, le slitte antiscatter di 0.5° e slitte divergenti di 0.125° . La scansione è stata eseguita su di un intervallo angolare di $3-84^\circ 2\theta$ a step di $0.033^\circ 2\theta$, con tempi di acquisizione per step equivalenti a 200 secondi.



Fig. 3.2: Diffratometro PANalytical X'Pert PRO in geometria Bragg-Brentano in modalità θ - θ in riflessione, in dotazione al Dipartimento di Geoscienze dell'Università di Padova

3.2.1 Analisi qualitativa e software utilizzato

Una volta ottenuto il diffrattogramma, le informazioni ricavabili dal profilo misurato sono: la posizione dei picchi nello spazio reciproco, l'intensità integrata dei picchi e la distribuzione di intensità nell'intorno della posizione di Bragg, ovvero la forma del profilo del picco (Artioli, 2007). La prima identifica i parametri della cella elementare, la seconda i parametri atomici, infine la terza individua i difetti, il disordine e la cristallinità (Pecharsky e Zavalij, 2009). L'analisi mineralogica qualitativa consiste nel riconoscimento delle fasi cristalline che compongono una polvere confrontando la posizione e l'intensità dei picchi di diffrazione con quella dei picchi relativi alle varie specie mineralogiche raccolte nel database PDF (Powder Diffraction File) curato e distribuito dall'International Centre for Diffraction Data (ICDD). Per ottenere dati attendibili, è fondamentale che la polvere sia costituita da un numero infinito di particelle e che esse non presentino orientazione preferenziale.

Il programma utilizzato per elaborare i diffrattogrammi ottenuti è X'Pert HighScore Plus, software della PANalytical, che ha permesso l'identificazione delle fasi presenti.

Per ottenere l'analisi qualitativa di ogni singolo campione, sono state eseguite le seguenti operazioni:

1. Determinazione del fondo: *Treatment – Determine Background*.
2. Ricerca dei picchi: *Treatment – Search Peaks*.
3. Selezione delle fasi mineralogiche presenti nella polvere tramite confronto tra i picchi del diffrattogramma e i dati contenuti nel database PDF scorrendo la *Pattern List*.

3.2.2 Analisi quantitativa e software utilizzato

L'analisi quantitativa di miscele polifasiche viene eseguita utilizzando il metodo Rietveld, che fornisce le frazioni in peso delle singole componenti. Questo metodo utilizza l'intero profilo di diffrazione osservato e lo confronta con uno teorico. In questo modo si riescono ad ottenere analisi più accurate, riducendo i problemi derivanti dalla sovrapposizione di più picchi e dall'orientazione preferenziale. Il raffinamento richiede parametri strumentali e strutturali di partenza che ragionevolmente approssimino il dato reale, da raffinarsi progressivamente durante il processo di interpolazione. Questi parametri comprendono:

- funzione analitica per la descrizione del fondo;
- funzione che descrive la forma dei picchi;
- funzione che descrive gli effetti strumentali (effetti su forma, posizione e intensità dei picchi);
- parametri strutturali delle singole fasi quali dimensioni di cella, gruppo spaziale e coordinate atomiche in cella unitaria.

Generalmente la precisione e l'accuratezza dell'analisi quantitativa dipendono da numerosi fattori quali: la qualità dei dati misurati, la modalità di preparazione del campione (i campioni devono essere preparati in modo identico e riproducibile) e di raccolta dei dati (configurazione strumentale ed tempo di raccolta), la complessità del modello strutturale e le strategie di raffinamento utilizzate dall'operatore.

Il disordine planare di alcuni minerali delle argille (ad esempio smectite e caolinite) rende il raffinamento Rietveld complicato. Inoltre, la presenza di una componente amorfa, oltre a rendere più difficoltosa la fase di raffinamento, causa una sovrastima delle frazioni in peso raffinate (Nonat, 2004). Per superare questa limitazione del metodo, il campione viene addizionato con una quantità nota di uno standard cristallino, in questo caso zincite ZnO. Questa tecnica consente di calcolare il contenuto di amorfo e riscalarne adeguatamente le frazioni in peso delle fasi cristalline.

L'analisi quantitativa è stata eseguita mediante il raffinamento Rietveld utilizzando il software TOPAS. I parametri strumentali implementati nel raffinamento Rietveld sono stati descritti per mezzo dell'approccio ai Parametri Fondamentali (Cheary *et al.*, 2004) mentre il raffinamento del background è stato eseguito mediante la polinomiale di Chebyshev, variando il numero dei coefficienti secondo le necessità di ogni singolo campione. Nel corso dell'intero raffinamento il background, i fattori di scala, la dimensione dei cristalliti e i parametri di cella delle singole fasi sono stati lasciati liberi di raffinare.

Per quanto riguarda la montmorillonite, non essendo disponibile un adeguato modello strutturale, è stata effettuata un'estrazione dell'intensità dei riflessi per mezzo di raffinamento non strutturale secondo il metodo Le Bail (Le Bail *et al.*, 1988) a partire da una cella di riferimento, riportata in **Tab. 3.2**, non avente l'informazione riguardante la posizione degli atomi.

Fase cristallina	Sistema cristallino	PDF	Codice ICSD	Anno	Riferimento
Montmorillonite	Triclino	96-900-2780	-	2002	Viani et al

Tab. 3.2: Cella di riferimento utilizzata per il metodo Le Bail.

Inoltre, essendo la fase interessata da forti fenomeni di allargamento anisotropo, si è escluso dal raffinamento il riflesso corrispondente ai piani (001) della montmorillonite, presenti a basso angolo. La componente smectitica è stata così descritta per mezzo di una *hkl phase* secondo il metodo PONKCS (Partial or Not

Know Crystal Structure) (Scarlett e Madsen, 2006). La stima della concentrazione di tale fase è stata effettuata considerando tutta la frazione di amorfo misurata con la tecnica dello standard interno come componente smectitica paracristallina (*hkl phase*). La stessa modalità di quantificazione è stata applicata anche ai campioni di smectite calcinati.

Per descrivere e quantificare il contributo amorfo del metacaolino è stato utilizzato il metodo PONKCS. Questo metodo richiede il raffinamento non strutturale della fase utilizzando una *hkl phase* che descrive la posizione e l'intensità della fase amorfa. Il metacaolino si presta molto bene all'utilizzo di questo metodo grazie all'evidente "gobba", avente il picco massimo solitamente intorno ai $26^\circ 2\theta$, che rappresenta la componente amorfa derivata dal processo di calcinazione (Fig. 17). Il metodo PONKCS richiede una misura di calibrazione che richiede l'aggiunta nel campione di una quantità nota di standard interno. Le fasi seguite sono le seguenti:

1. I dati di diffrazione del metacaolino e delle altre fasi presenti nel campione sono state caricate su TOPAS ed è stato impostato il raffinamento inserendo i modelli strutturali delle fasi cristalline presenti.
2. Inizialmente, è stato descritto il contributo dell'amorfo inserendo una *peak phase*: è stato selezionato un singolo picco utilizzando una pseudo-Voigt e successivamente è stato posizionato sul grafico in corrispondenza del contributo di amorfo. Il background è stato raffinato ed ottimizzato in modo tale da assumere un andamento il più possibile lineare. È stata poi eliminata la *peak-phase* ed aggiunta una *hkl-phase* scegliendo un gruppo spaziale con reticolo di Bravais a corpo centrato (I) del sistema cubico ed è stato scelto un parametro di cella iniziale di 10 \AA . Il reticolo I presenta un numero contenuto di riflessi per effetto delle estinzioni sistematiche e riesce, in questo modo, a descrivere adeguatamente la "gobba" di amorfo, mantenendo al minimo il numero di variabili da raffinare (Fig 3.3). Sono stati raffinati i parametri di cella e del *crystal size* lorentziano, sono state fissate le intensità dei riflessi della *hkl phase* e successivamente è stato attribuito un valore di massa per la *hkl phase* variando manualmente il

valore fino ad ottenere una frazione in peso della zincite del 20%, pari alla quantità nota di standard miscelato con il campione.

Questo metodo di quantificazione dell'amorfo presenta però alcune limitazioni dovute, per esempio, all'introduzione di errori attribuibili alla scelta del background e alla preparazione del campione. Per verificare l'esattezza e l'attendibilità del metodo sono state eseguite analisi in diffrazione su tre miscele a composizione nota di argilla calcinata e vetro (utilizzato come materiale puro amorfo). Per ogni campione è stata aumentata la percentuale di vetro inserita (10, 20 e 40%). In questo modo, tramite analisi quantitativa mediante metodo PONKCS, è stata valutato il grado di correlazione tra il valore noto di amorfo inserito e quello calcolato mediante raffinamento. Complessivamente, è stato stimato un errore massimo del 10%.

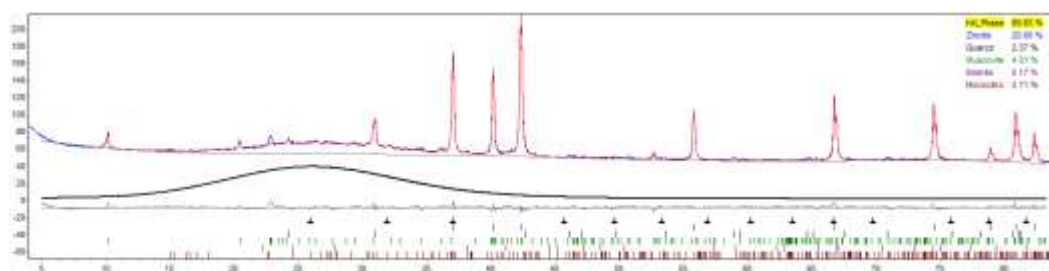


Fig. 3.3. Esempio del metodo PONKCS: la fase hkl serve a descrivere la componente amorfa.

3.3 Microscopia Elettronica a Scansione (SEM)

La microscopia elettronica a scansione ha permesso di attuare uno studio dettagliato del contrasto morfologico e composizionale tra le diverse fasi presenti all'interno dei campioni analizzati. Il microscopio elettronico a scansione permette di effettuare osservazioni morfologiche di campioni solidi sia organico-biologici sia inorganici. Questa tecnica non sfrutta i fotoni della luce come la microscopia ottica, ma un fascio di elettroni che colpisce il campione. Grazie alla minore lunghezza d'onda degli elettroni rispetto a quella dei fotoni, il potere di risoluzione di un microscopio elettronico risulta essere nettamente superiore rispetto a quello del microscopio ottico. In condizioni ottimali, il potere di risoluzione di un SEM può arrivare fino all'ordine dei nanometri. La sorgente di

elettroni di solito è caratterizzata da un filamento di tungsteno, che produce un fascio che viene poi accelerato tramite una differenza di potenziale variabile tra i 0.3 e i 30 keV. Questo fascio elettronico viene prima collimato da lenti elettromagnetiche condensatrici e poi focalizzato su un punto del campione da lenti obiettivo. Infine, viene deflesso tramite lenti di scansione in modo da ricoprire sul campione una superficie definita come successione di linee parallele ed equidistanti (**Fig. 3.4**). Inoltre, il campione deve essere mantenuto sotto vuoto per evitare che le particelle d'aria interferiscano con la creazione del fascio elettronico.

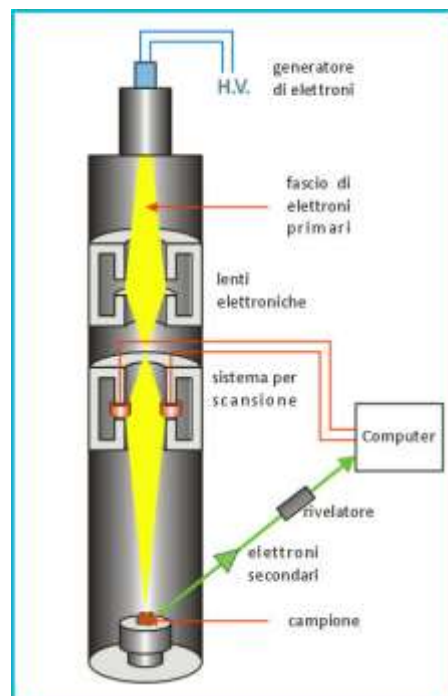


Fig. 3.4: Principali componenti di un SEM.

Le possibili interazioni tra il fascio elettronico prodotto ed il campione vengono generalmente suddivise in due classi: la diffusione elastica, che influenza le traiettorie del fascio entro il campione senza alterarne l'energia in modo significativo, e la diffusione anelastica, che determina un trasferimento di energia al materiale. Nella prima categoria rientra la generazione di elettroni retrodiffusi, mentre la seconda comprende la formazione di elettroni secondari, di raggi X, di elettroni Auger, di oscillazioni elettroniche, di vibrazioni del reticolo cristallino e di una radiazione elettromagnetica nelle regioni del visibile, dell'ultravioletto e

dell'infrarosso (Goldstein *et al.*, 1981) (**Fig. 3.5**). In particolare, le due principali tecniche di acquisizione di immagini si basano sull'utilizzo di elettroni secondari (SE) ed elettroni retrodiffusi (BSE).

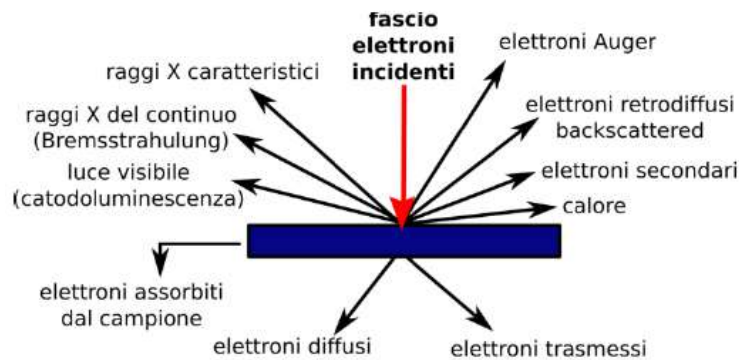


Fig. 3.5: Fenomeni formati dall'interazione tra fasci.

I primi vengono emessi dal settore più superficiale del campione, con energie di alcuni electron-volts (inferiori ai 50 eV) e vengono utilizzati grazie alla loro capacità di poter produrre ottime immagini tridimensionali, aventi una risoluzione spaziale fino a 10 nm e un'ampia profondità di campo. Gli elettroni retrodiffusi (backscattered, BSE) provengono invece da profondità superiori rispetto ai SE e possiedono energie molto elevate, comparabili a quelle del fascio incidente. La corrente elettronica emessa è raccolta dai rivelatori e amplificata contemporaneamente alla scansione del fascio elettronico sul campione. Le variazioni nella forza del segnale risultante sono usate per variare la brillantezza della traccia del raggio elettronico che attua una scansione, su uno schermo fluorescente, sincronica con il raggio elettronico sul campione. Ai SEM possono essere applicati spettrometri sia EDS (energy dispersive system) che WDS (wavelength dispersive system). I primi sono i più più comuni e permettono di eseguire analisi chimiche puntuali grazie alla capacità di ogni elemento di riuscire ad emettere fotoni aventi energie caratteristiche tali da poter essere discriminati e riconosciuti. L'EDS è quindi una tecnica che viene utilizzata per l'analisi chimica elementare. Un detector allo stato solido raccoglie i raggi X uscenti dal campione in studio e li trasforma in impulsi elettrici che saranno proporzionali all'energia dei fotoni X misurati.

Lo strumento utilizzato è il SEM CamScan MX3000 avente due differenti sorgenti: un filamento di tungsteno o l'esaboruro di lantanio, quest'ultimo utilizzato per lo studio dei campioni in esame. I parametri strumentali utilizzati sono stati i seguenti: voltaggio di accelerazione 20 kV, corrente della sorgente 1.80 A, corrente di emissione 20 μ A; corrente di apertura 300 nA. Inoltre, è provvisto di un rivelatore di elettroni secondari e retrodiffusi, e di un sistema di microanalisi semi-quantitativo (EDAX), dotato di un detector di raggi X SUTW-Sapphire. Sono state acquisite immagini ad elettroni retrodiffusi ad ingrandimenti compresi tra 25 x e 500 x che hanno fornito risoluzioni di 500, 200 e 20 μ m.

3.4 Prova di resistenza meccanica alla compressione

È stata eseguita la misura della resistenza alla compressione dei provini al fine di verificare le caratteristiche meccaniche del materiale. In meccanica, la compressione è uno degli sforzi elementari monoassiali normali alla superficie di riferimento cui può essere sottoposto un corpo, insieme alla trazione, la flessione, il taglio e la torsione. In una generica sezione di una trave soggetta a compressione la tensione unitaria si calcola con la relazione:

$$\sigma_n = \frac{F_n}{A}$$

dove: σ_n è la sollecitazione unitaria (N/mm^2), F_n è la forza normale (N) alla superficie a cui si applica, A è l'area della sezione trasversale della trave (mm^2).

La prova di resistenza meccanica alla compressione è stata eseguita tramite l'impiego di un pressore (Macchina Universale Galdabini Sun 60, 600.000N) che risponde alle specifiche dello standard EN 196-1. Il pressore è dotato di un telaio rigido e di una cerniera sferica utilizzata per rendere uniforme la distribuzione del carico fra le due piastre piane e parallele del pressore ed il provino (**Fig. 3.6**).



Fig. 3.6: Pressa Galdabini Sun 60

La prova viene effettuata comprimendo i provini cilindrici fino a quando non avviene la loro rottura (**Fig. 3.7**). Il carico viene applicato in modo uniforme con velocità di 2400 ± 200 N/s per tutta la durata dell'applicazione del carico fino alla rottura (EN 196-1). I dati di input inseriti nel software riguardano le dimensioni dei provini (diametro 12.6 mm). I dati di output ottenuti sono la pressione di compressione (carico, espresso in N), la sollecitazione σ (espressa in MPa), lo spostamento della traversa δ (espresso in mm) e il tempo di prova (espresso in s). La resistenza alla compressione σ è ottenuta dal rapporto tra il carico massimo a rottura espresso in N e l'area della sezione trasversale del provino su cui agisce la forza di compressione (mm^2). Il risultato della prova viene definito come media aritmetica delle misurazioni di resistenza eseguite su una serie di provini (4 provini per ogni tipologia di impasto). Non essendo in possesso di una normativa o di linee guida per lo studio di materiali leganti alternativi, durante questo lavoro di tesi si è fatto riferimento alla normativa EN 196-1 (UNI EN 196-1 del 2005: Metodi di prova dei cementi - Determinazione delle resistenze meccaniche).

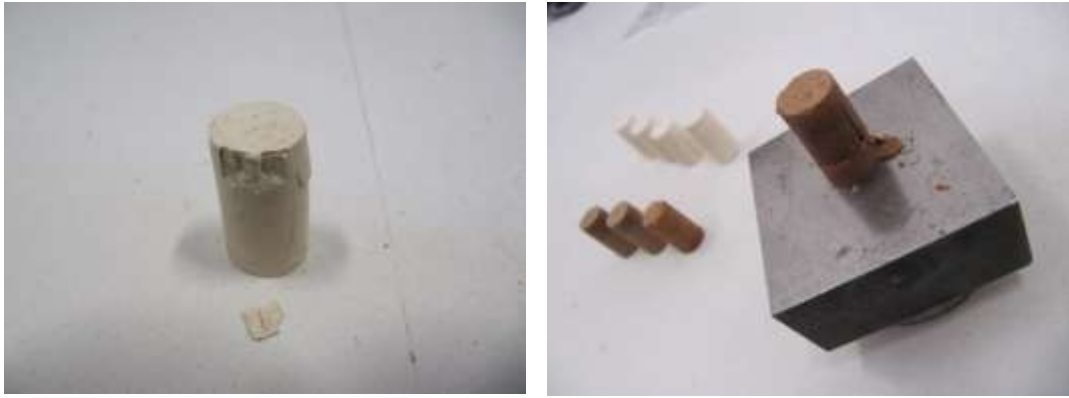


Fig. 3.7: Provini portati a rottura.

4. MATERIALI E PREPARAZIONE DEI CAMPIONI

4.1 Materiali

4.1.1 Argille pure

4.1.1.1 Caolino G30M "C"

Il caolino G30M utilizzato per questo lavoro di tesi è un caolino commerciale distribuito da *Veneta Mineraria S.p.A.*

Misure in XRF

L'analisi in fluorescenza effettuata presso il laboratorio di spettrometria XRF del Dipartimento di Geoscienze di Padova ha fornito la composizione chimica espressa in ossidi del caolino G30M, riportata di seguito in tabella (**Tab. 4.1**).

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Tot	L.O.I.
%Ox	54.50	0.10	42.01	1.07	0.01	0.19	0.02	0.08	1.36	0.20	99.54	13.54
	S	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Rb		
ppm	60	10	<5	<6	<3	5	25	42	51	173		
	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	La	Ce	Nd	Pb	Th		
ppm	66	14	78	22	112	35	62	51	104	<3		
	U											
ppm	<3											

Tab. 4.1: Composizione chimica espressa in ossidi del caolino G30M

Misure XRPD: Analisi qualitativa e quantitativa

Per la determinazione qualitativa delle fasi eventualmente presenti all'interno del campione sono state effettuate delle analisi in diffrazione di raggi X da polveri (XRPD) utilizzando un diffrattometro a Raggi X per polveri di tipo Bragg-Brentano θ - θ in dotazione presso il nostro dipartimento. L'analisi qualitativa ha confermato la presenza di caolinite (K), con il picco a massima intensità nella posizione angolare $12.30^\circ 2\theta$ (001), e la presenza di fasi minori quali quarzo (Q) e muscovite (M). In figura (**Fig. 4.1**) si possono osservare i picchi di diffrazione delle fasi più abbondanti.

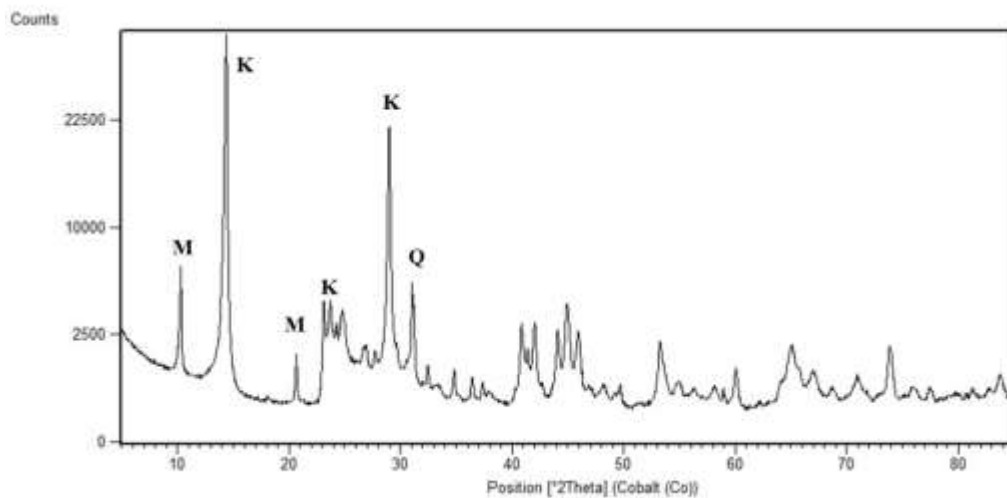


Fig. 4.1: Diffattogramma da polveri del caolino G30M analizzato. K: caolinite, Q: quarzo, M: muscovite.

L'analisi quantitativa delle fasi cristalline è stata ottenuta mediante raffinamento Rietveld di misure in diffrazione di raggi X da polveri, tramite l'utilizzo di uno standard interno (20% ZnO). Le frazioni in peso delle singole fasi, riscalate rispetto allo standard interno, sono riportate nella tabella sottostante. (**Tab. 4.2**).

Fase	wt %	Formula
Caolinite	82.2	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Muscovite	15.2	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
Quarzo	2.6	SiO_2

Tab. 4.2: Risultati analitici dell'analisi quantitativa Rietveld per il campione G30M.

4.1.1.2 Argilla Vincon “V”

L’argilla Vincon è una smectite diottaedrica, distribuita sul mercato da *Guido Vinçon e Figli S.p.A.*

Misure in XRF

L’analisi in fluorescenza ha fornito i seguenti risultati (**Tab. 4.3**).

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Tot	L.O.I.
%Ox	61.45	0.88	19.73	5.04	0.06	3.67	3.99	3.05	1.01	0.16	99.04	18.38
	S	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Rb		
ppm	6082	17	121	26	17	13	62	81	28	48		
	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	La	Ce	Nd	Pb	Th		
ppm	140	24	182	6	624	26	55	17	18	16		
	U											
ppm	12											

Tab. 4.3: Composizione chimica espressa in ossidi dell’argilla Vincon

Misure XRPD: Analisi qualitativa e quantitativa

L’analisi qualitativa (**Fig. 4.2**), eseguita tramite diffrazione da polveri, mostra la presenza di montmorillonite (Mn), avente il picco a maggiore intensità ad una distanza angolare di $7.07^\circ 2\theta$ (001). La distanza interplanare del riflesso basale (001) è di 12.5 \AA , valore che può essere ricondotto ad una smectite nel cui interstrato sono presenti ioni Na^+ (Atarashi *et al.* 2015; Tan *et al.*, 2016). Inoltre, si può osservare la presenza quarzo (Q) e calcite (C).

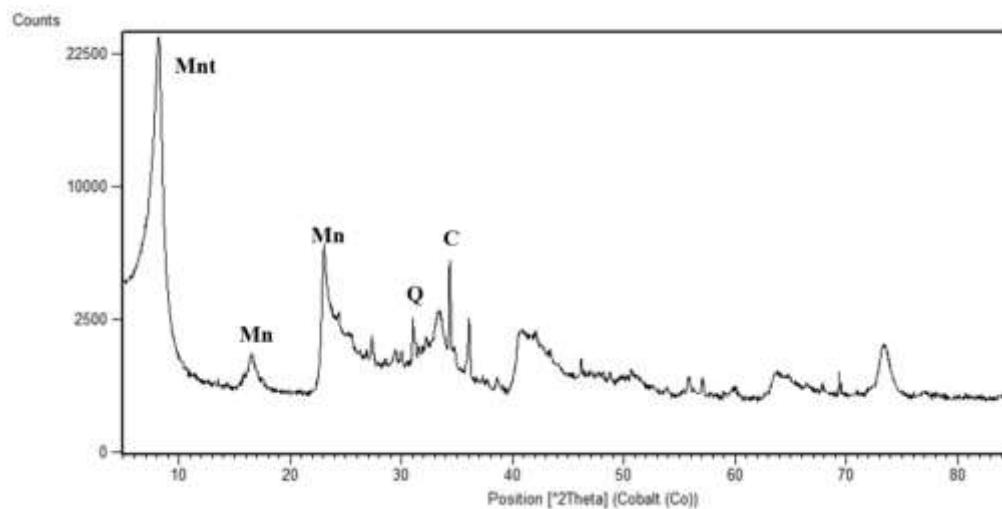


Fig. 4.2: Diffratogramma dell'argilla Vincon. Mn: montmorillonite, Q: quarzo, C: calcite.

Per quanto riguarda la montmorillonite, l'analisi quantitativa è stata eseguita per mezzo di raffinamento con il metodo Le Bail (*hkl phase*), mediante utilizzo di uno standard interno (ZnO). Le frazioni in peso delle singole fasi, riscalate eliminando il contributo dello standard interno, sono riportate nella tabella sottostante. (**Tab. 4.4**).

Fase	wt %	Formula
Montmorillonite	94.5	$(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 n\text{H}_2\text{O}$
Calcite	2.6	CaCO_3
Quarzo	2.9	SiO_2

Tab. 4.4: Risultati analitici dell'analisi quantitativa Rietveld per l'argilla Vincon.

4.1.3 Terreni argillosi naturali

4.1.1.3 Terreno argilloso caolinitico "TAC"

Questo terreno argilloso è stato fornito dal Dipartimento di ingegneria Civile, Edile e Ambientale (DICEA) dell'Università di Padova. Quest'ultimo ha attivato, a partire dal 2010, un'importante collaborazione con l'Ecole Nationale Supérieure des Travaux Publics (ENSTP) di Yaoundè (Camerun), località dalla quale proviene l'argilla utilizzata in questa tesi.

Misure in XRF

In **Tab. 4.5** viene riportata la composizione chimica in ossidi del campione TAC ottenuta tramite analisi XRF.

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Tot	L.O.I.
%Ox	62.04	1.75	25.48	9.56	0.03	0.12	0.14	0.05	0.14	0.07	99.38	11.48
	S	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Rb		
ppm	<10	43	146	237	12	72	55	85	43	19	<10	43
	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	La	Ce	Nd	Pb	Th		
ppm	25	17	577	27	170	32	84	52	36	16		
	U											
ppm	4											

Tab. 4.5: Composizione chimica espressa in ossidi del campione TAC

Misure XRPD: Analisi qualitativa e quantitativa

In figura (**Fig. 4.3**) si possono osservare i picchi di diffrazione delle fasi più abbondanti attribuibili alle seguenti fasi: caolinite (K), quarzo (Q), ematite (E) e anatasio (An). La presenza di ematite (ossido di ferro) conferisce al terreno un caratteristica colorazione rossastra.

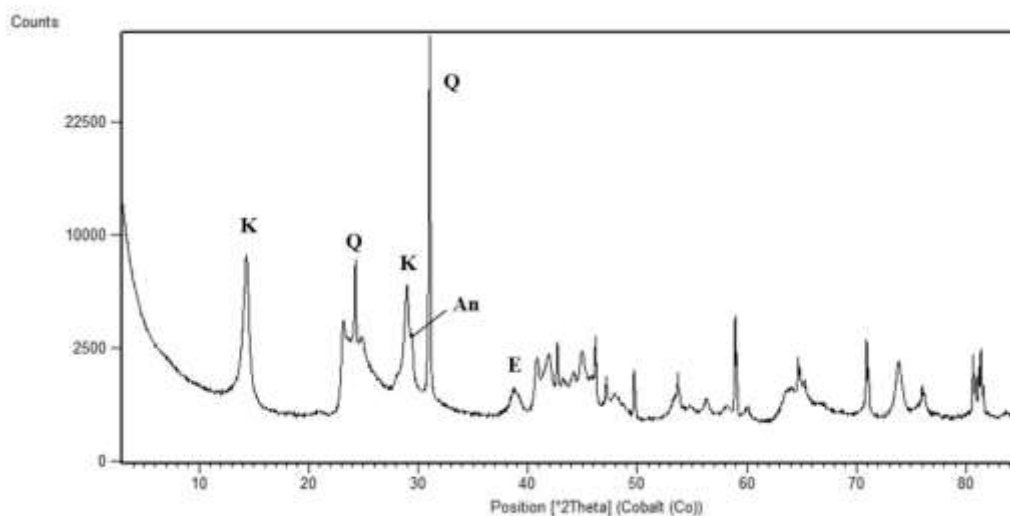


Fig. 4.3: Diffratogramma del campione . K: caolinite, Q: quarzo, E: ematite, An: anatasio.

Le frazioni in peso delle singole fasi, riscalate eliminando il contributo dello standard interno rispetto allo standard interno, sono riportate nella tabella sottostante. (**Tab. 4.6**). Le fasi maggiormente presenti risultano essere la caolinite e il quarzo, mentre l’ematite e l’anatasio sono presenti in percentuali più basse.

Fase	wt %	Formula
Caolinite	73.9	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
Quarzo	20.3	SiO_2
Ematite	4.1	Fe_2O_3
Anatasio	1.7	TiO_2

Tab. 4.6: Risultati analitici dell’analisi quantitativa Rietveld per il campione TAC.

Dalle analisi quantitative si nota che la frazione di ferro è leggermente in difetto rispetto a quella rilevata tramite analisi XRF. La causa di questa sottostima può essere dovuta alla presenza di ossidi o idrossidi di ferro nanocristallini non rilevabili tramite diffrazione oppure alla presenza del ferro all’interno della struttura della caolinite.

4.1.1.4 Terreno argilloso smectitico "TAS"

Questo terreno argilloso è stato prelevato in provincia di Vicenza, nei pressi dell'ex cava di basalto colonnare denominata "Monte Madarosa", dal nome dall'omonimo monte che la ospita. La località si trova in prossimità del passo Roccolo, sulla dorsale della catena montuosa che divide le province di Vicenza e Verona, tra Chiampo e S. Giovanni Ilarione. Il giacimento, di modeste dimensioni e inizialmente analizzato per l'eventuale sfruttamento della bentonite presente, non è mai stato avviato all'attività di cava.

Misure in XRF

Viene riportata di seguito (**Tab. 4.7**) la composizione chimica in ossidi del campione TAS ottenuta tramite analisi XRF.

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Tot	L.O.I.
%Ox	54.05	3.62	16.99	9.52	0.10	5.51	7.42	0.15	0.89	1.37	99.62	22.62
	S	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Rb		
ppm	166	13	146	285	117	301	370	286	34	55	166	13
	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	La	Ce	Nd	Pb	Th		
ppm	158	40	324	75	484	59	92	65	14	13	158	40
	U											
ppm	7											

Tab. 4.7: Composizione chimica espressa in ossidi per il campione TAS

Misure XRPD: Analisi qualitativa e quantitativa

L'analisi qualitativa del terreno argilloso, eseguita in diffrazione da polveri (**Fig 4.4**), mostra la presenza di montmorillonite (Mn), quarzo (Q), calcite (C), anatasio (An), fluorapatite (Fl) e feldspati (F). Analizzando i riflessi 0k0 dell'argilla, si è osservato che la smectite analizzata è prevalentemente di tipo diottaedrico. Sulla base delle analisi XRF, che mostrano un contenuto relativamente alto di ferro nel campione, e non essendo stati trovati composti relativi a questo minerale durante l'analisi qualitativa, è stato ipotizzato che il ferro presente sia contenuto all'interno della struttura della montmorillonite.

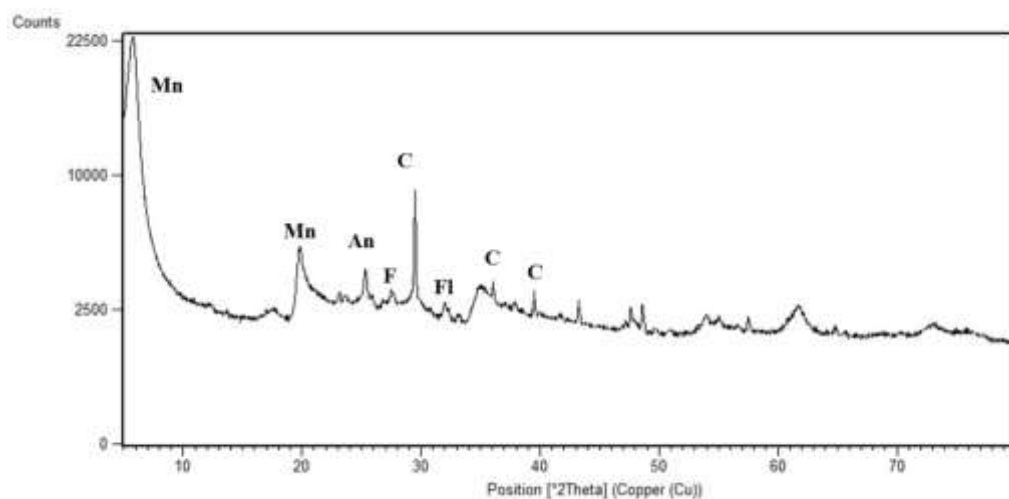


Fig. 4.4: Diffrattogramma del campione TAS . Mn: montmorillonite, K: caolinite, C: calcite, F: feldspato, Fl: fluorapatite, Ant: anatasio.

L'analisi quantitativa del campione TAS, mediante l'utilizzo di uno standard interno (ZnO), ha permesso di calcolare le percentuali in peso delle singole fasi (**Tab 4.8**). Non avendo dati sufficienti per poter distinguere il tipo di feldspato presente nel campione, è stato utilizzato il modello strutturale dell'albite per poter eseguire il raffinamento Rietveld.

Fase	wt %	Formula
Montmorillonite	90.3	$(\frac{1}{2}\text{Ca,Na})_{0.7}(\text{Al,Mg,Fe})_4[(\text{Si,Al})_8\text{O}_{20}](\text{OH})_4$ $n\text{H}_2\text{O}$
Calcite	3.6	CaCO_3
Anatasio	2.4	TiO_2
Albite	2.4	$\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$
Fluorapatite	1.3	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$

Tab. 4.8: Risultati analitici dell'analisi quantitativa Rietveld per il campione TAS.

4.1.2 Idrossido di sodio (NaOH)

L'idrossido di sodio NaOH è stato utilizzato per preparare la soluzione alcalina attivante. L'idrossido di sodio, commercialmente noto come soda caustica, è una base minerale forte, solido a temperatura ambiente (**Fig. 4.5**), estremamente

igroscopico e deliquescente (tende ad assorbire umidità dell'aria) e solubile in acqua (oltre 1 kg per litro a 20 °C).



Fig. 4.5: Idrossido di sodio in forma granulata.

L'NaOH è l'idrossido alcalino più comunemente utilizzato per l'attivazione delle polveri alluminosilicatiche essendo il meno costoso e il maggiormente reperibile sul mercato poiché ricade tra i composti chimici più prodotti al mondo. Inoltre è caratterizzato da una bassa viscosità (Provis e van Deventer, 2009). La soluzione è stata ottenuta miscelando l'idrossido di sodio con acqua in proporzioni tali da formare una soluzione NaOH 8M. Più la soluzione è concentrata più la reazione di dissoluzione è caratterizzata da un'elevata liberazione di calore (reazione esotermica) e presenta una spiccata natura corrosiva. Ad esempio, la preparazione di NaOH 10M può riscaldare la soluzione ottenuta fino a 90 °C. Per questo motivo l'utilizzo di idrossidi alcalini per l'attivazione non è sempre consigliabile e necessita di un equipaggiamento adeguato (camice, guanti, occhiali).

Secondo quanto riportato da Kurt e Bittner (2006), la solubilità dell'NaOH a 25 °C è del 53.3% in peso, ma tende a decrescere al di sotto del 30% in peso quando si raggiungono 0 °C. Nell'intervallo di temperatura compreso tra 0 e 25

°C avvengono una serie di reazioni che portano alla formazione di solidi idrati, come riportato nel diagramma di fase mostrato in **Fig. 4.6**.

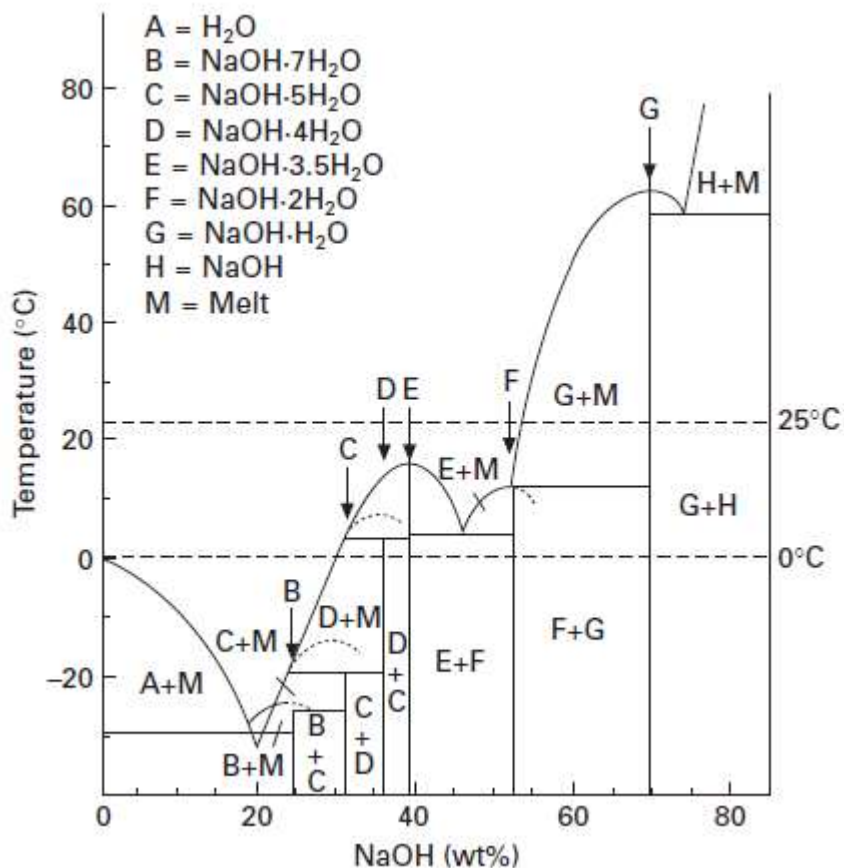


Fig. 4.6: Diagramma di fase del sistema NaOH-H₂O adottato da Kurt e Bittner (2006).

Questa osservazione può assumere particolare rilevanza nel caso in cui vengano preparate soluzioni di idrossidi per l'attivazione di polveri alluminosilicatiche in climi freddi.

4.1.3 Carbonato di calcio CaCO₃

Il carbonato di calcio puro, a temperatura ambiente, si presenta come un solido bianco poco solubile in acqua. La soluzione acquosa di carbonato di calcio ha un pH basico: 100 grammi in un litro di acqua a 20 °C formano una sospensione il cui pH è circa 10. L'aggiunta di CaCO₃, finemente macinato, alle paste cementizie serve a migliorarne alcune proprietà chimico-fisiche, poiché tende ad accelerare l'idratazione e l'indurimento iniziale del cemento, migliorando la reologia e

riducendo il ritiro durante la fase di indurimento del prodotto idratato (Lothenbach *et al.*, 2008),. Inoltre, si nota un miglioramento anche nei test di resistenza meccanica alla compressione e flessione per i provini di cemento, dopo un tempo di maturazione di 7 e 28 giorni (Liu *et al.*, 2012). Sostituendo il 45% di cemento Portland con il 30% di metacaolino e il 15% di calcite (rapporto 1:2) si riscontrano migliori proprietà meccaniche grazie alle reazioni che avvengono tra il CaCO_3 e gli alluminati provenienti dal metacaolino (Antoni *et al.*, 2012). Per quanto riguarda gli studi condotti sulle argille calcinate ad attivazione alcalina, è stato dimostrato che aggiungendo circa il 20% di CaCO_3 al metacaolino si riscontra un aumento della resistenza alla compressione (Yip *et al.*, 2008). Inoltre, è stato osservato che in sistema puro l' NaOH reagisce con il CaCO_3 producendo idrossido di calcio Ca(OH)_2 , carbonato di sodio $\text{Na}_2\text{(CO}_3\text{)}$ e pirssonite $\text{NaCa(CO}_3\text{)}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, mentre il carbonato di calcio non reagito assume la funzione di filler (Abdel-Gawwada e Abo-El-Eneinb, 2016). I filler sono materiali che, grazie alla loro granulometria, vengono utilizzati come inerti finissimi andando a diminuire la porosità e rendendo la matrice cementizia molto compatta, con un conseguente aumento della resistenza meccanica alla compressione.

Durante la preparazione degli impasti, è stato utilizzato un carbonato di calcio commerciale in polvere, puro al 99%. Il rapporto tra l'argilla calcinata e il CaCO_3 utilizzato per la preparazione degli impasti è 70/30. Questo valore si colloca approssimativamente tra i valori di calcite riportati negli studi compiuti dagli autori Antoni *et al.* (2012) e Yip *et al.* (2008).

4.1.4 Additivi

Durante questo lavoro di tesi, sono stati utilizzati specifici additivi chimici al fine di migliorare la lavorabilità dell'impasto o la resistenza meccanica alle brevi stagionature del legante idraulico ottenuto. Sono state fatte delle prove utilizzando diverse tipologie di additivi forniti da *Mapei S.p.A.*, in particolare:

- due additivi superfluidificanti (con sigla A e B) la cui peculiarità è quella di aumentare la fluidità dell'impasto e di migliorarne la lavorabilità.

- l'additivo accelerante Mapefast Ultra (con sigla MFU) la cui azione è quella di aumentare la velocità di idratazione dell'impasto.

L'interazione tra additivi superfluidificanti e argille risulta essere abbastanza problematica soprattutto quando vengono utilizzate argille aventi una struttura a strati facilmente espandibile come le smectiti. In questo caso le componenti dei polimeri utilizzati come additivi chimici intercalano nell'interstrato delle argille espandibili determinando una perdita complessiva del potere fluidificante del polimero. Sebbene il prodotto derivante dalla calcinazione e successiva attivazione tramite soluzione alcalina sia un materiale amorfo, una parte della componente argillosa può rimanere non reagita andando ad interferire con l'azione degli additivi. Gli additivi chimici superfluidificanti utilizzati sono polimeri a pettine (PCE) costituiti da una catena principale, denominata backbone, alla quale sono attaccati dei pendagli di polietere. Il backbone può essere costituito da acido acrilico (AA) o acido metacrilico (AMA) mentre le catene laterali (pendagli) possono essere composte da polietilenglicole (PEG) o metossipolietilenglicole (MPEG). La conformazione dei PCE in soluzione è stata studiata da Gray e Rafael (2001) che hanno descritto questi polimeri come un assemblamento di n unità ognuna delle quali contiene N monomeri, che si sviluppano lungo il backbone, e un pendaglio di P monomeri (**Fig. 4.7**).

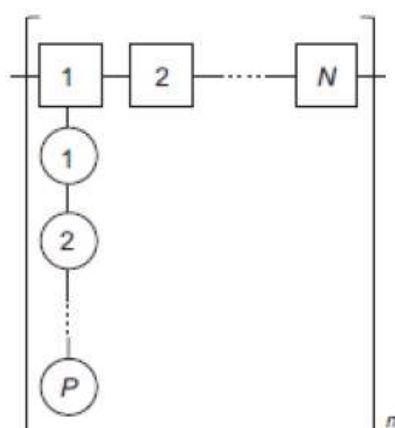


Fig. 4.7: Schema strutturale dei polimeri a pettine PCE. Il polimero contiene n segmenti, ciascuno dei quali comprende un pendaglio. Ogni pendaglio è costituito da P monomeri, mentre ciascun segmento è composto da N monomeri.

I parametri strutturali dei due polimeri superfluidificanti impiegati sono riportati in tabella (**Tab. 4.9**).

	P	n	N2	Backbone	Side chain
A	17	nd	nd	AMA	MPEG-750
B	85	10	3	AA	PEG-3700

Tab. 4.9: Caratteristiche principali dei due polimeri superfluidificanti utilizzati. I parametri strutturali P, n ed N sono riferiti allo schema riportato in Fig. 4.7.

L'additivo accelerante utilizzato è invece una miscela di nanoparticelle di silicati di rame/calcio idrati (Me-S-H) ottenuta tramite la miscelazione di una soluzione di silicato di sodio con una di sali di calcio e rame, in condizioni alcaline e a temperatura ambiente.

L'utilizzo di questa miscela nei cementi ha lo scopo di:

- promuovere la crescita e la nucleazione del C-S-H (Ferrari *et al.*, 2015);
- promuovere un rapido sviluppo della resistenza meccanica alla compressione;
- ridurre la penetrazione dell'acqua, poiché agisce sulla porosità capillare della pasta cementizia;

4.2 Preparazione dei campioni

Per ogni campione analizzato in questo lavoro di tesi sono stati eseguiti i seguenti passaggi:

- ✓ Calcinazione dei materiali argillosi di partenza.
- ✓ Preparazione dei campioni ottenuti alle diverse temperature di calcinazione per l'analisi XRPD.
- ✓ Preparazione degli impasti tramite miscelazione delle argille calcinate con la soluzione di NaOH 8M, più l'eventuale aggiunta di CaCO₃ e additivi chimici.
- ✓ Preparazione dei provini per la misura della resistenza meccanica a compressione.

- ✓ Preparazione dei campioni sia per la diffrazione da polveri che per le analisi al SEM dopo 2 settimane di maturazione dei provini.

4.2.1 Calcinazione dei materiali argillosi

Per il trattamento termico delle argille è stato utilizzato un forno a muffola M&T presente nel Dipartimento di Geoscienze, munito di programmatore di cicli termici, che può raggiungere temperature massime di 1200 °C. Per ogni ciclo di calcinazione sono stati utilizzati dei crogioli in materiale refrattario (**Fig. 4.8**), ciascuno riempito con il materiale argilloso e successivamente posizionati all'interno della muffola a forno ancora spento.



Fig. 4.8: Crogioli refrattari utilizzati per il trattamento termico delle argille

Durante la prima parte di questo lavoro di tesi, si è deciso di fare alcuni test utilizzando le argille pure (caolino G30M e Vincon) per verificare quale fosse la temperatura ottimale di calcinazione al fine di ottenere una migliore resistenza alla compressione dopo la fase di attivazione alcalina. Una volta trovata, tale temperatura è stata applicata per i successivi cicli di calcinazione delle argille pure e dei terreni argillosi naturali. Come riportato da vari autori (vedi paragrafo 3.2, Capitolo 2) il valore di temperatura ottimale per il trattamento termico delle argille è tra 600 e 900 °C. Tenendo conto di questi valori, si è deciso di calcinare le argille pure a temperature di 650, 750 e 850 °C. Oltre alla temperatura massima

nel processo di calcinazione, è necessario stabilire anche i tempi di calcinazione ed il tempo di permanenza alla temperatura massima. Per ciascuna temperatura utilizzati i seguenti parametri: a 650 °C le argille sono state scaldate per 5 ore, a 750 °C per 3.5 ore e a 850 °C per 2 ore. In tutti e tre i casi il tempo impiegato per raggiungere la temperatura massima è stato di 80 minuti.

Una volta terminato il ciclo di cottura, i crogioli sono stati lasciati raffreddare a temperatura ambiente per diverse ore. Per quanto riguarda le argille pure calcinate, si è proceduto con la micronizzazione dei campioni, tramite l'utilizzo di una macchina scuotitrice (McCrone Micronizing Mill) presente nel Dipartimento di Geoscienze, che consente di ottenere polveri di granulometria dell'ordine dei micrometri. Durante questo processo avviene la frantumazione micronica, per urto meccanico ad altissime velocità, delle polveri stesse. La micronizzazione avviene all'interno di un cilindro cavo (detto giara), costituito da materiale plastico, entro il quale vengono ubicati dei cilindretti d'agata disposti in pile verticali. Il cilindro viene riempito con acqua deionizzata e circa 2 g del campione precedentemente calcinato. Successivamente, il cilindro viene inserito all'interno di una macchina scuotitrice, azionata per 10 minuti. La miscela ottenuta viene poi versata sull'apposito vetrino a orologio e posta a essiccare in forno a 60° per circa 6 ore. Una volta essiccato, il campione è stato recuperato dal vetrino raschiandolo con una lametta e infine macinato nel mortaio d'agata. Ipotizzando l'utilizzo di grandi quantitativi di questi materiali per un uso industriale ed essendo la micronizzazione un processo produttivamente ed economicamente poco redditizio, i terreni argillosi naturali non hanno subito nessun processo di diminuzione della granulometria, al fine di valutare la loro reale e naturale reattività durante il processo di attivazione.

4.2.2 Preparazione dei campioni per la diffrazione da polveri

Le analisi in diffrazione a raggi X sono state eseguite sia sui campioni di argille calcinate alle diverse temperature sia sui provini rotti durante i test di resistenza alla compressione. Per entrambi sono state seguite le medesime procedure. Dopo le prime fasi di essiccazione in forno e successiva macinazione tramite l'utilizzo

di un mortaio in agata, per ogni singolo campione è stata preparata un'aliquota di 2 grammi di materiale contenente 80% di argilla calcinata e 20% di standard interno (ossido di zinco ZnO). L'utilizzo di uno standard interno è indispensabile per riuscire a quantificare la percentuale in peso di fasi amorfe servendosi del raffinamento Rietveld. La miscela è stata omogeneizzata nel mortaio d'agata e successivamente posta in un apposito portacampione (2.7 cm di diametro) con il metodo della retrocarica al fine di ridurre l'eventuale isorientazione dei minerali argillosi (**Fig. 4.9**).



Fig. 4.9: Campioni per l'analisi XRPD

4.2.3 Preparazione dei provini per la misura della resistenza meccanica a compressione

Gli impasti sono stati preparati miscelando le argille calcinate con la soluzione NaOH 8M, ed eventuale aggiunta di carbonato di calcio e additivi chimici. La miscelazione è stata effettuata meccanicamente utilizzando un agitatore verticale e, per ogni singolo impasto ottenuto, sono stati preparati dei provini destinati alla prova di resistenza meccanica a compressione. I provini sono stati posti in contenitori cilindrici in PET provvisti di coperchio (diametro di 1,2 cm e altezza di 2,5 cm), siglati e lasciati maturare per 15 o 28 giorni a temperatura ambiente e a umidità costante. Al termine del periodo di maturazione i provini sono stati spianati mediante l'utilizzo di carte abrasive, in modo da ottenere delle superfici piano parallele idonee per la prova di resistenza alla compressione (**Fig. 4.10**).

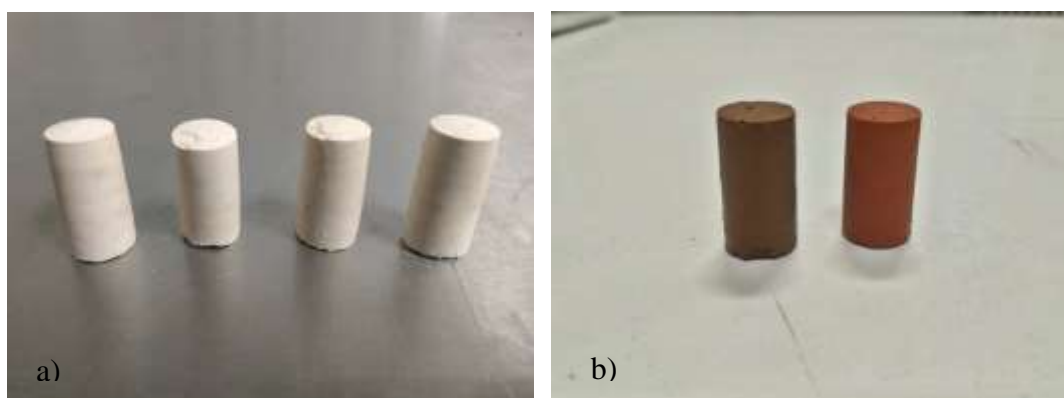


Fig. 4.10: Provini per la resistenza meccanica: a) metacaolino b) terreni argillosi naturali.

4.2.4 Preparazione dei campioni per analisi al SEM

Per le misure in microscopia elettronica a scansione, sono stati inglobati alcuni frammenti dei provini utilizzati per i test di resistenza meccanica in una resina epossidica bicomponente (Araldite 2020) (**Fig. 4.11**). Il campione così ottenuto è stato posto sottovuoto per la durata di 10 minuti ad una pressione 0.17 bar per facilitare l'uscita dell'aria presente nei pori. In seguito è stato riscaldato per 24 ore ed infine ne è stata levigata la superficie mediante carte abrasive costituite da fogli al carburo di silicio. È stata eseguita un'ulteriore lucidatura applicando un peso di 2 kg sul campione collocato su di un panno sintetico e su uno di seta, utilizzando come abrasivo il diamante policristallino con diametro di 6 μm e di 1 μm rispettivamente. Dopo aver pulito il campione da eventuali polveri depositate nel corso della levigatura, è stato applicato un rivestimento di grafite dello spessore di 30nm tramite l'utilizzo di un metallizzatore.



Fig. 4.11: Campioni per la microscopia elettronica a scansione.

5. RISULTATI E DISCUSSIONE

5.1 Risultati argille pure

5.1.1 Impasti e resistenze meccaniche alla compressione

Si è deciso di riportare gli impasti preparati nel corso di questo lavoro di tesi all'interno di questo capitolo poiché la scelta della loro composizione è stata ottimizzata di volta in volta sulla base dei risultati ottenuti dai test di resistenza meccanica.

I primi impasti per la preparazione dei provini destinati alla prova di resistenza meccanica a compressione sono stati ottenuti miscelando la soluzione NaOH 8M con i campioni di caolino G30M e Vincon, calcinati alle temperature di 650, 750 e 850 °C, secondo le proporzioni riportate in tabella (**Tab. 5.1**). Il rapporto acqua/cemento (w/c) utilizzato è di 0.4.

Impasti		
Campione	Argilla calcinata (gr)	NaOH 8M (gr)
V650_NaOH	12	4.8
C650_NaOH	9	3.6
V750_NaOH	12	4.8
C750_NaOH	10	4.0
V850_NaOH	12	4.8
C850_NaOH	10	4.0

Tab. 5.1: Composizione degli impasti per i provini per la prova di resistenza alla compressione. C: caolino G30M, V: Vincon. I valori 650, 750 e 850 si riferiscono alle temperature di calcinazione.

Per ogni impasto, sono stati preparati 4 provini e, dopo 15 giorni di maturazione, sono stati sottoposti alla prova di compressione, sviluppando le resistenze riportate in **Tab.5.2**. Da una prima osservazione di tipo qualitativo, è stato notato che i provini V650 e C650 NaOH mostravano una consistenza al tatto polverosa.

Infatti, al momento della spianatura mediante l'utilizzo di carte abrasive, i provini mostravano una modesta resistenza meccanica, danneggiandosi e sbriciolandosi facilmente se sottoposti a leggere pressioni. I campioni calcinati a 750 e 850 °C mostravano invece una maggiore consistenza e compattezza. Tutti i provini, durante la prova di compressione, si rompono con forme a clessidra seguendo dei precisi piani di frattura e mostrando un comportamento di tipo fragile. (**Fig. 5.1**).

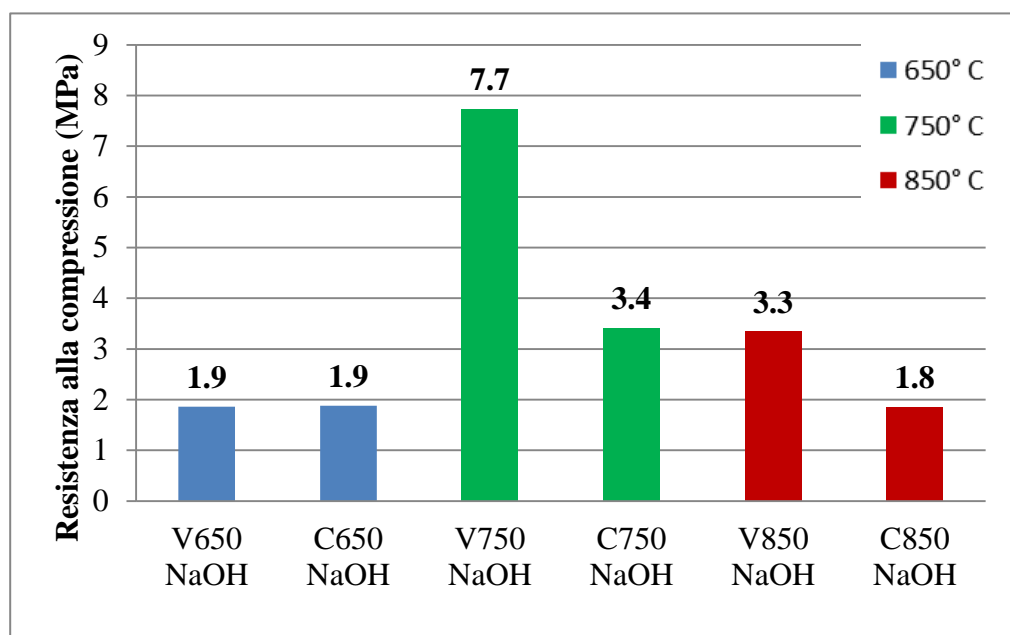


Fig. 5.1: Rottura di un provino di metacaolino.

Prove di compressione			
Campione	Provino	Sollecitazione (N/mm ²)	Carico (N)
V650_NaOH	prov1	1.9	230.6
	prov2	2.1	256.1
	prov3	2.4	300.7
	prov4	1.0	125.9
C650_NaOH	prov1	1.9	229.7
	prov2	2.1	264.0
	prov3	1.4	171.6
	prov4	2.1	260.7
V750_NaOH	prov1	8.4	1033.7
	prov2	7.9	972.7
	prov3	6.4	785.0
	prov4	8.2	1003.5
C750_NaOH	prov1	4.1	506.2
	prov2	2.4	295.2
	prov3	3.7	455.2
	prov4	3.4	417.2
V850_NaOH	prov1	2.7	309.9
	prov2	4.0	453.0
	prov3	2.3	286.4
	prov4	3.7	422.5
C850_NaOH	prov1	2.0	224.6
	prov2	1.8	204.7
	prov3	1.9	213.7
	prov4	1.7	195.6

Tab. 5.2: Resistenze alla compressione per i provini di caolino G30M (C) e Vincon (V) attivati tramite soluzione alcalina alle diverse temperature di calcinazione.

Confrontando i valori medi di resistenza alla compressione dei provini per ciascuna temperatura di calcinazione (**Tab 5.3**), si nota come le argille calcinate a 750 °C mostrino resistenze maggiori rispetto alle altre temperature.



Tab. 5.3: Istogramma di confronto tra le resistenze medie dei provini di caolino G30M e Vincon, alle temperature di 650, 750 e 850 °C, miscelati con NaOH.

Una volta riscontrato che la temperatura ottimale di calcinazione era quella di 750 °C, si è deciso di utilizzare quest'ultima per la preparazione di nuovi impasti, aggiungendo carbonato di calcio CaCO_3 al fine di valutare un eventuale miglioramento delle prestazioni meccaniche, mantenendo il rapporto $w/c = 0.4$. Per quanto riguarda le quantità relative tra argilla calcinata e CaCO_3 è stato utilizzato un rapporto di 70/30 (**Tab 5.4**).

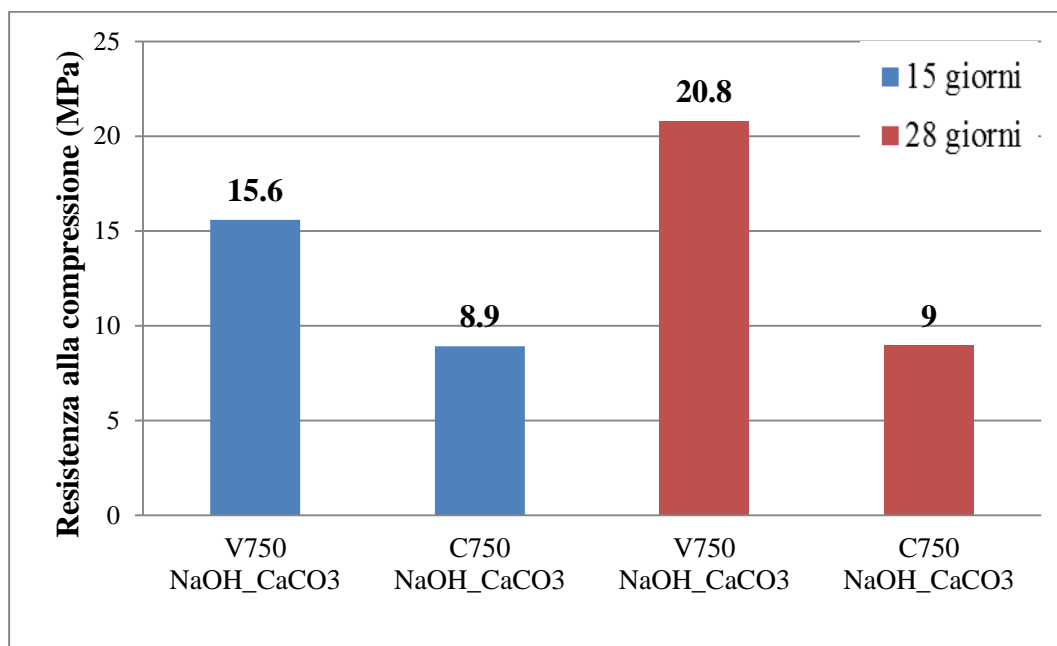
Impasti			
Campione	Argilla calcinata (gr)	CaCO_3 (gr)	NaOH 8M (gr)
V750_NaOH_CaCO ₃	25	10.71	14.28
C750_NaOH_CaCO ₃	20	8.57	11.43

Tab 5.4. Composizione degli impasti dei campioni V750_NaOH_CaCO₃ e C750_NaOH_CaCO₃ per i provini per la prova di resistenza alla compressione.

I provini preparati sono stati lasciati maturare per 15 e 28 giorni e hanno fornito le resistenze riportate in **Tab.5.5**. Per quanto riguarda i campioni maturati a 28 giorni, si è deciso di eliminare due provini, uno relativo al campione V750 e uno relativo al C750, in quanto mostravano valori di resistenza poco coerenti rispetto agli altri. Questo può essere dovuto probabilmente ad una inefficiente omogeneizzazione del materiale durante la preparazione dei provini stessi. I valori medi di resistenza ottenuti vengono riportati in **Tab. 5.6**.

Prove di compressione			
Campione	Provino	Sollecitazione (N/mm ²)	Carico (N)
V750_NaOH_CaCO ₃ (15 giorni)	prov1	17.9	2196.6
	prov2	14.6	1794.7
	prov3	14.8	1810.9
	prov4	15.0	1846.0
C750_NaOH_CaCO ₃ (15 giorni)	prov1	12.1	1487.0
	prov2	5.1	627.9
	prov3	9.1	117.5
	prov4	9.3	1147.4
V750_NaOH_CaCO ₃ (28 giorni)	prov1	20.4	2507.4
	prov2	22.6	2768.1
	prov3	19.4	2382.7
C750_NaOH_CaCO ₃ (28 giorni)	prov1	7.3	899.7
	prov2	7.3	900.4
	prov3	12.2	1496.4

Tab. 5.5: Resistenze alla compressione per i provini C750 e V750 miscelati con NaOH e CaCO₃, dopo 15 e 28 giorni di maturazione.



Tab. 5.6: Istogramma di confronto tra le resistenze medie dei provini C750 e V750 miscelati con NaOH e CaCO₃ e lasciati maturare per 15 e 28 giorni.

Notando un aumento delle resistenze meccaniche, si è deciso di utilizzare il CaCO₃ anche per i provini successivi. Come ultima prova, si è deciso di testare l'azione degli additivi chimici per la preparazione di due impasti:

- Additivo superfluidificante (A) per il quale è stato utilizzato un rapporto $w/c = 0.35$. La concentrazione dell'additivo impiegato è del 2% rispetto alla massa di argilla (**Tab.5.7**).
- Additivo accelerante (MFU) con una concentrazione del 3% rispetto alla massa totale di argilla più CaCO₃. Il rapporto w/c è di 0.4 (**Tab.5.7**).

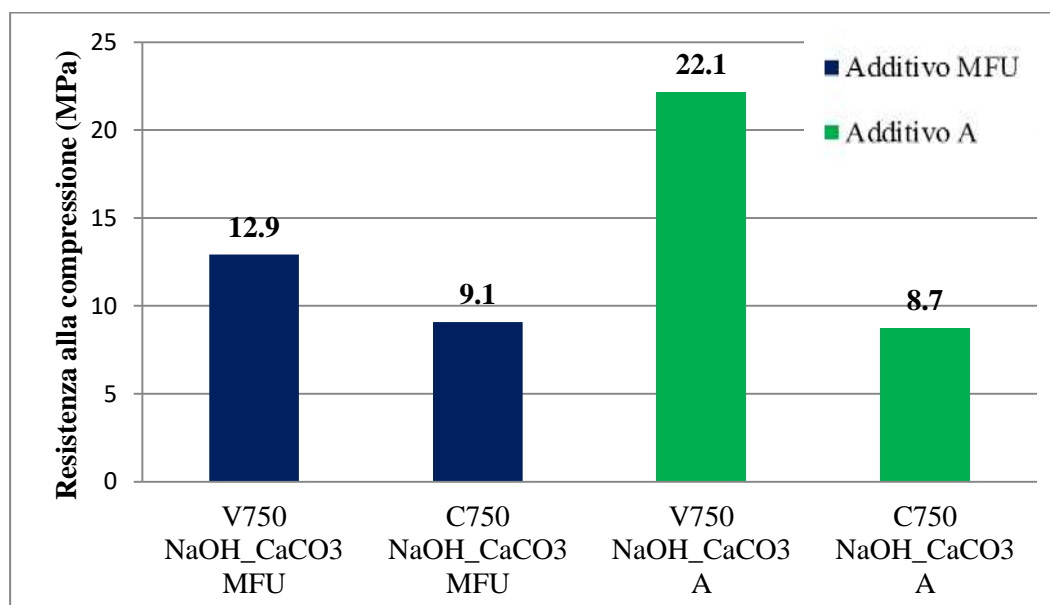
Impasti				
Campione	Argilla calcinata (gr)	CaCO ₃ (gr)	NaOH 8M (gr)	A (gr)
V750_NaOH_CaCO ₃ _A	15	6.43	7.5	0.30
C750_NaOH_CaCO ₃ _A	13	5.57	6.25	0.26
Campione	Argilla calcinata (gr)	CaCO ₃ (gr)	NaOH 8M (gr)	MFU (gr)
V750_NaOH_CaCO ₃ _MFU	15	6.43	8.06	0.64
C750_NaOH_CaCO ₃ _MFU	13	5.57	6.98	0.56

Tab. 5.7: Composizione degli impasti. A: additivo superfluidificante, MFU: additivo accelerante.

Nonostante l'impiego dell'additivo superfluidificante A, durante la fase di miscelazione, non è stata ottenuta una buona fluidità e lavorabilità dell'impasto. I provini preparati sono stati lasciati maturare per 15 giorni. In **Tab. 5.8** sono riportati i risultati ottenuti dalla prova di resistenza alla compressione effettuata per ogni singolo provino, mentre, in **Tab. 5.9**, viene fatto un confronto tra i valori medi di resistenza alla compressione dei singoli campioni.

Prove di compressione			
Campione	Provino	Sollecitazione (N/mm ²)	Carico (N)
V750_NaOH_CaCO ₃ _MFU	prov1	12.6	1550.2
	prov2	12.9	1577.6
	prov3	12.6	1544.2
	prov4	13.6	1672.0
C750_NaOH_CaCO ₃ _MFU	prov1	9.3	1146.2
	prov2	10.1	1241.0
	prov3	8.6	1060.4
	prov4	8.2	1004.7
V750_NaOH_CaCO ₃ _A	prov1	24.2	2967.4
	prov2	19.9	2437.1
	prov3	19.7	2413.9
	prov4	24.8	3048.0
C750_NaOH_CaCO ₃ _A	prov1	8.2	1004.6
	prov2	8.2	1003.9
	prov3	8.8	1078.0
	prov4	9.8	1200.7

Tab. 5.8: Resistenze alla compressione per i provini di caolino C750 e V750 miscelati con NaOH, CaCO₃ e additivi chimici. MFU: additivo accelerante A: additivo superfluidificante.



Tab. 5.9: Istogramma di confronto tra le resistenze medie dei provini C750 e V750 miscelati con NaOH e CaCO₃ e additivi chimici. MFU: additivo accelerante A: additivo superfluidificante.

5.1.2 Risultati diffrazione di raggi X da polveri (XRPD)

5.1.2.1 *Caolino G30M*

I campioni di caolino G30M, calcinati alle temperature di 650, 750 e 850 °C sono stati caratterizzati mediante diffrattometria a raggi X da polveri. Questa tecnica permette di ottenere informazioni importanti riguardanti l'evoluzione di nuove fasi presenti nel campione e la comparsa del contributo amorfo durante il processo di cottura. In **Fig. 5.2** vengono confrontati, in maniera qualitativa, gli spettri XRD dei campioni C650, C750 e C850 e del caolino G30M di partenza. Già a partire da 650 °C, si nota chiaramente la scomparsa dei riflessi associati alla caolinite, dovuta al processo di deidrossilazione (Moore e Reynolds, 1997). In tutti i campioni esaminati, indipendentemente dalla temperatura di calcinazione, è stata osservata la comparsa di una caratteristica gobba, compresa tra 18° e 38° 2θ (Co Kα), tipica della fase amorfa e riconducibile alla formazione di metacaolino (Palomo e Glasser, 1992). Esclusa la caolinite, rimangono ben visibili i minerali inizialmente presenti nel campione, come la muscovite e il quarzo, mentre compaiono i picchi della zincite, utilizzata come standard interno per l'analisi quantitativa. La muscovite risulta essere molto resistente alla decomposizione termica, subendo la sua completa deidrossilazione a temperature superiori a 900 °C (Rodriguez-Navarro et al., 2003). La calcinazione di tutti i campioni di caolino G30M porta anche alla formazione di alcune fasi in traccia, imputabili alla presenza di ossidi, di difficile identificazione. Da un punto di vista qualitativo, non si osservano variazioni significative del sistema in funzione della temperatura di calcinazione applicata.

Infine, è stato quantificato il contributo amorfo del metacaolino mediante l'utilizzo del metodo PONKCS. Le frazioni in peso ottenute per i diversi campioni sono le seguenti: 86.7% per il C650, 86.2 % per il C750 e 87.7% per il C850. tenendo conto dell'errore massimo del 10% introdotto tramite l'utilizzo di questo metodo (come riportato nel capitolo "metodologia di analisi e modalità di misura") si ottengono delle stime della fase amorfa confrontabili tra di loro.

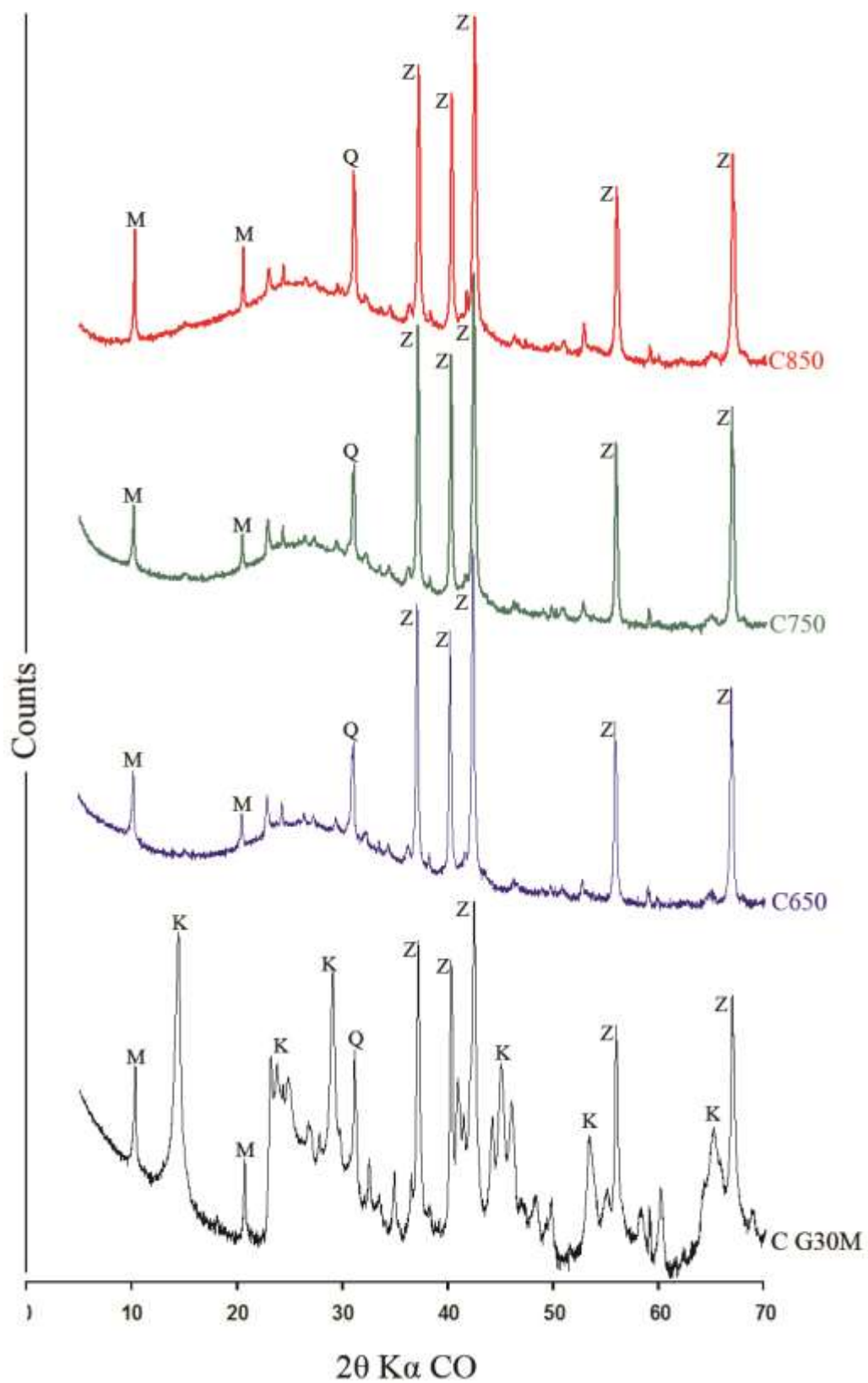


Fig. 5.2: Confronto tra il diffrattogramma del caolino G30M e diffrattogrammi dei campioni C650, C750 e C850. M: muscovite; Q: quarzo; K: caolinite; Z: zincite.

In **Fig 5.3** vengono riportati i diffrattogrammi a raggi X dei campioni C650, C750 e C850 miscelati con la soluzione NaOH e lasciati maturare per due settimane a temperatura ambiente e a umidità costante. Anche qui si può osservare, già a partire da 650 °C, la completa deidrossilazione della caolinite, come evidenziato dalla scomparsa dei picchi principali relativi a questa fase all'interno dei tre diffrattogrammi. Rimangono visibili i picchi relativi alla muscovite e al quarzo presenti nel caolino iniziale, che non hanno reagito durante il processo di attivazione, mentre si ha la formazione di ossidi, già precedentemente osservati nei campioni di C650, C750 e C850. La gobba di amorfo, ben osservabile all'interno dei tre diffrattogrammi, è caratterizzata da un intervallo 2θ compreso tra 20° e 45° (Co $K\alpha$). La posizione della fase amorfa, ad angoli più grandi rispetto i precedenti campioni di caolino calcinati, è caratteristica del prodotto di reazione derivato dall'interazione tra la polvere alluminosilicatica e la soluzione alcalina (Palomo e Glasser, 1992).

Si è provato a quantificare il contributo della fase amorfa di neoformazione per ogni campione, data dalla reazione tra la soluzione alcalina attivante e il metacaolino, eseguendo prima un raffinamento Rietveld e poi inserendo la *hkl phase* calcolata dal corrispondente campione calcinato. In questo modo, è stato possibile individuare all'interno della fase amorfa il quantitativo di metacaolino non reagito e l'amorfo di neoformazione. Per quest'ultimo sono stati trovati i seguenti valori: 29% per il campione C650_NaOH, 36% per il C750_NaOH e 44% per il C850_NaOH. Tenendo conto dell'errore introdotto durante l'applicazione del metodo PONKCS, si riscontra un aumento della produzione di amorfo di neoformazione a temperature più elevate.

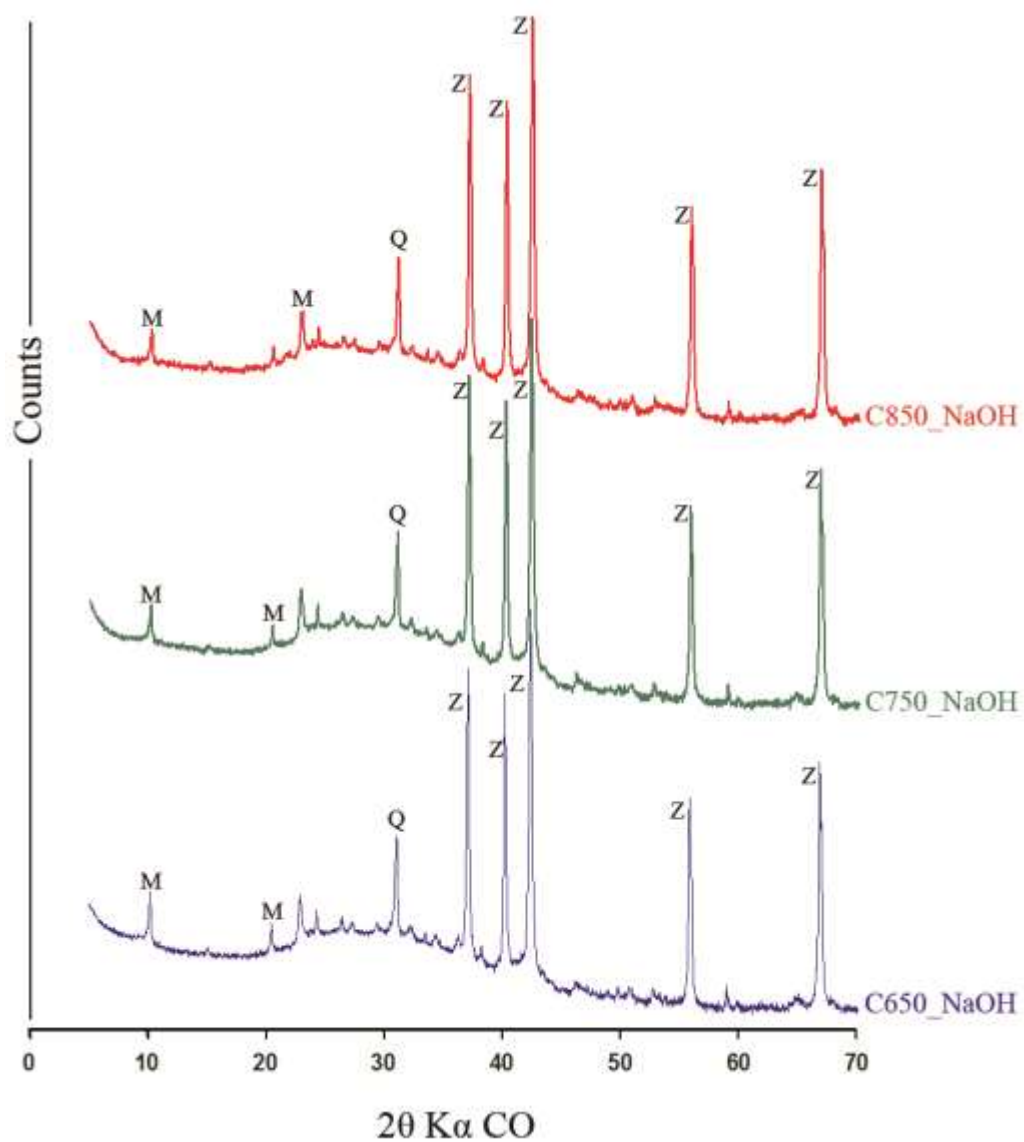


Fig. 5.3: Confronto tra i diffrattogrammi dei campioni C650_NaOH, C750_NaOH e C850_NaOH. M: muscovite; Q: quarzo; Z: zincite.

Per quanto riguarda il campione C750_NaOH_CaCO₃, lasciato maturare 15 giorni, si continua ad osservare la caratteristica gobba di amorfo tra i 20° e 45° 2θ (Fig. 5.4). Si notano ancora bene i picchi della muscovite e del quarzo, presenti nel campione iniziale G30M, mentre i picchi relativi alla caolinite scompaiono completamente. Inoltre, si osservano i picchi relativi alla zincite, utilizzata come standard interno, e alla calcite, aggiunta durante la produzione dell'impasto. Come nei campioni precedentemente trattati con NaOH, si ricontra la presenza di ossidi di neoformazione dovuti al processo di cottura dell'argilla, mentre non si riscontrano nuove fasi dovute all'interazione tra il carbonato di calcio e la soluzione alcalina. La presenza nel diffrattogramma di picchi ben definiti attribuibili alla calcite, dimostra che una quantità significativa di questa fase non abbia reagito e sia rimasta presente all'interno della matrice. Dall'analisi quantitativa eseguita, è stata calcolata la frazione in peso della calcite, che risulta essere del 23.7%. Questo dato dimostra che vi è stato un leggero consumo della calcite rispetto al 30% introdotto inizialmente durante la produzione dell'impasto. Inoltre, è stato calcolato un valore di amorfo di neoformazione del 38%, formatosi in seguito alle reazioni avvenute tra il metacaolino, l'NaOH e carbonato di calcio.

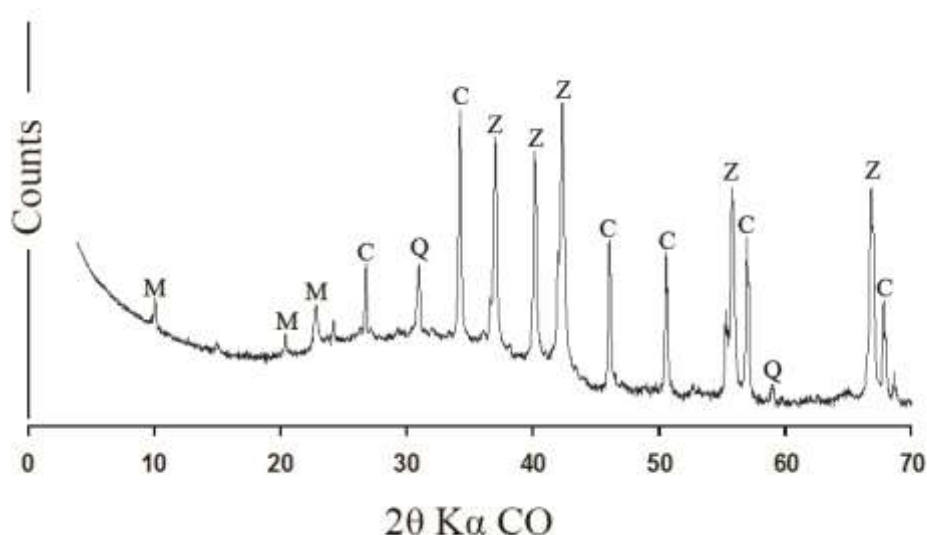


Fig. 5.4: Diffrattogramma del campioni C750_NaOH_CaCO₃. M: muscovite; Q: quarzo; C: calcite; Z: zincite.

5.1.2.2 *Vincon*

In **Fig. 5.5** vengono riportati e confrontati gli spettri XRD relativi ai campioni di vincon, calcinati alle temperature di 650, 750 e 850 °C.

Osservando il diffrattogramma del campione V650, si nota che il riflesso basale (001) della montmorillonite inizia a variare da 14 Å a 9.5 Å. Tale comportamento è associato ad una iniziale perdita d'acqua presente nell'interstrato, determinando così il collasso della struttura attorno ai rimanenti cationi interstrato e restituendo un pattern di diffrazione simile a quello dell'illite (Moore & Reynolds, 1997). Il processo di deidrossilazione porta alla formazione di una fase pseudoamorfa. Oltre alla montmorillonite, rimangono visibili il quarzo e la calcite, inizialmente presenti nel campione di argilla Vincon. Compagno, invece, alcuni picchi di bassa intensità la cui presenza può essere attribuita alla formazione di ossidi (ilmenite [FeTiO₃], periclasio [MgO] ed ematite [Fe₂O₃]), anche se la loro bassa concentrazione, talvolta, ne rende difficoltosa una precisa identificazione. La formazione di ematite è imputabile all'ossidazione del Fe²⁺ a Fe³⁺ durante la fase di calcinazione. Inoltre, si nota la formazione di anidrite [CaSO₄], un solfato di calcio anidro, compatibile con la presenza di zolfo (0.6%) nell'argilla di partenza mentre la presenza di zincite [ZnO] è dovuta al suo utilizzo come standard interno per le analisi quantitative. Solamente nel V650, si osserva intorno a 13,5° 2θ, la presenza di un picco relativo all'idrotalcite [Mg₆Al₂(CO₃)(OH)₁₆•4(H₂O)] sviluppatasi come prodotto di idratazione dopo la preparazione del campione per l'analisi in diffrazione. Data l'alta reattività della polvere, si ipotizza che l'argilla calcinata abbia reagito con l'umidità presente nell'ambiente favorendo la formazione di questa fase.

Nel campione V750 si nota una diminuzione dell'intensità dei picchi riconducibili alla montmorillonite con un spostamento completo del riflesso basale (001) a 9.5 Å. Si riscontrano le stesse fasi presenti nel campione V650.

A 850 °C avviene la quasi totale deidrossilazione degli strati ottaedrici della montmorillonite con la scomparsa completa del riflesso basale (001). A questa temperatura scompaiono anche i picchi caratteristici della calcite. Infatti, il carbonato di calcio si decompone in ossido di calcio [CaO] e anidrite carbonica

[CO₂] tra i 600 e gli 900°C (Issi *et al.*, 2011) a seconda della granulometria della calcite, dell'influenza dell'argilla e delle condizioni di cottura. Inoltre, si nota la comparsa di un nuovo picco a circa 25° 2θ, attribuibile alla formazione di cristobalite [SiO₂] e dovuta alla liberazione della silice durante la fase di cottura. Sebbene questa fase si formi a temperature relativamente alte (intorno ai 1000 °C secondo Grim e Kulbicki, 1961), si è ipotizzato che gli ossidi di ferro presenti nel campione calcinato agiscano da fondenti permettendone la cristallizzazione. È stata riscontrata anche la presenza dello spinello [MgAl₂O₄], un'altra fase di neoformazione prodotta a temperature maggiori di 800 °C (Al-Sharab *et al.*, 2005) e dell'albite [NaAlSi₃O₈], un'altra fase di alta temperatura. Complessivamente, al procedere della reazione di deidrossilazione, aumenta la caratteristica gobba di amorfo, compresa tra 21° e 35° 2θ.

Tramite analisi quantitativa, è stata quantificata la frazione in peso della fase amorfa contenuta in ogni campione, formatasi grazie alla trasformazione della smectite in metasmectite,. I valori ottenuti sono i seguenti: 82.8% per il campione V650, 84.3% per il V750, 77.9% per il V850. Assumendo un errore massimo di circa il 10%, la stima dell'amorfo ottenuta è simile per tutti e tre i diversi campioni.

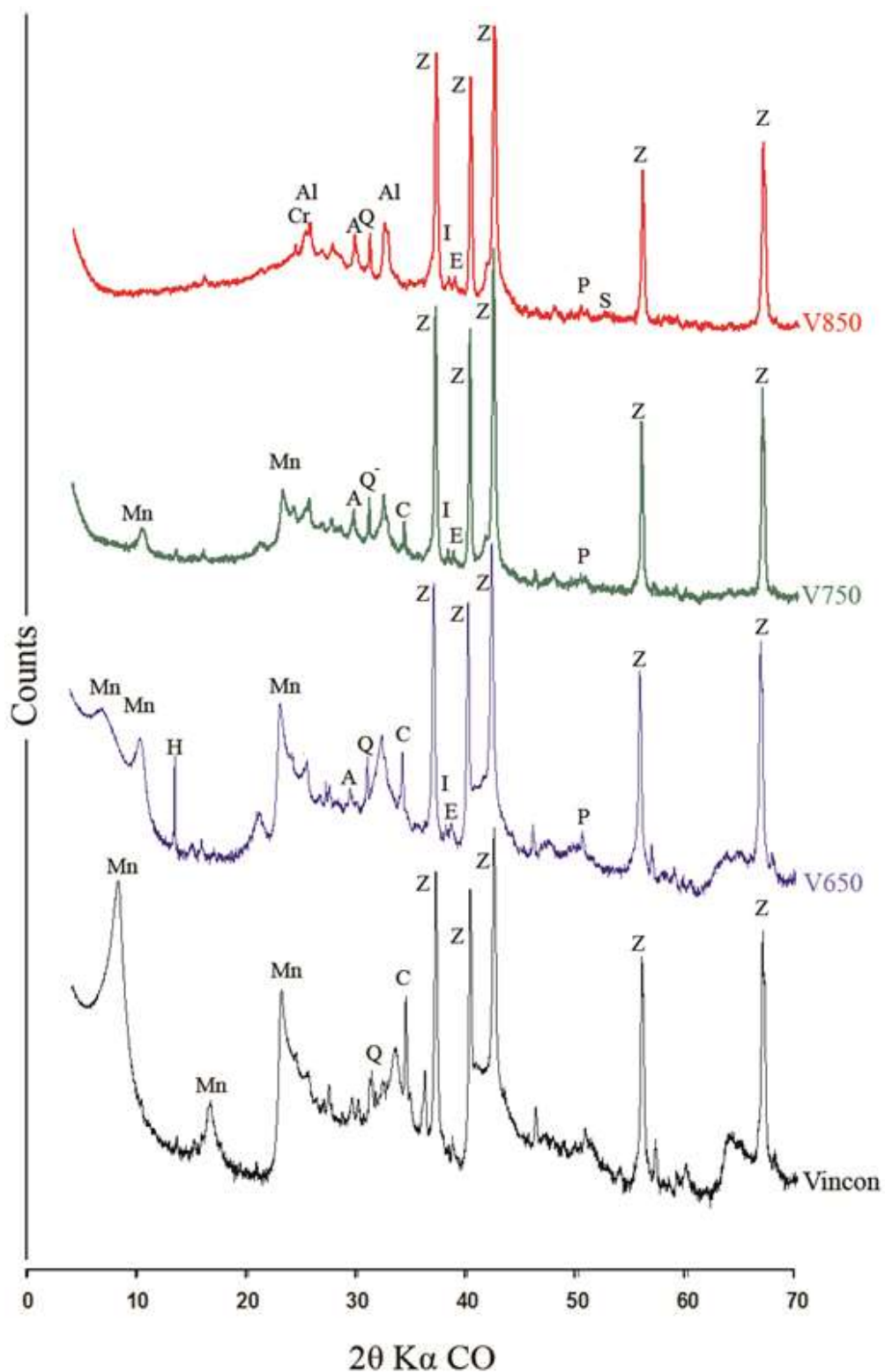


Fig. 5.5: Confronto tra i diffrattogrammi dei campioni Vincon, V650, V750 e V850. Mn: montmorillonite; Q: quarzo; C: calcite; Z: zincite; E: ematite; I: ilmenite, H: idrotalcite, A: anidrite; Al: albite; P: periclasio; Cr: cristobalite, S: spinello.

In **Fig. 5.6** vengono riportati i diffrattogrammi a raggi X dei campioni V650_NaOH, V750_NaOH e V850_NaOH, ottenuti miscelando l'argilla calcinata con la soluzione attivante e lasciati maturare per due settimane a temperatura ambiente e a umidità costante. Si riscontrano le stesse fasi di neoformazione viste nei precedenti campioni, caratterizzate da picchi di bassa intensità, mentre rimangono presenti il quarzo e la calcite, che a 850 °C subisce la completa decarbonatazione. Nessuna nuova fase cristallina sembra essersi creata per interazione con la soluzione attivante. In tutte e tre i diffrattogrammi si riesce a notare la presenza della gobba di amorfo, la cui posizione, situata ad angoli più grandi rispetto a quella dei precedenti campioni di metasmectite, è caratteristica del prodotto di reazione derivato dall'interazione tra l'argilla calcinata e la soluzione alcalina (Palomo e Glasser, 1992). Anche per i campioni di Vincon attivati con NaOH si è cercato di calcolare, tramite analisi quantitativa con il metodo PONKCS, il contributo dell'amorfo dei neoformazione, dato dalla reazione tra il metacaolino e la soluzione attivante. Ne è stato calcolato una percentuale in peso del 21,7% per il campione V650_NaOH, del 28,3% per il V750_NaOH e del 36,3% per il V850_NaOH. È da sottolineare che questi valori subiscono importanti variazioni (errore massimo del 10%) in base alla strategia di raffinamento utilizzata per il background. Complessivamente, come riscontrato per i campioni di caolino G30M, si nota una quantità maggiore di amorfo di neoformazione nel campione calcinato a 850 °C.

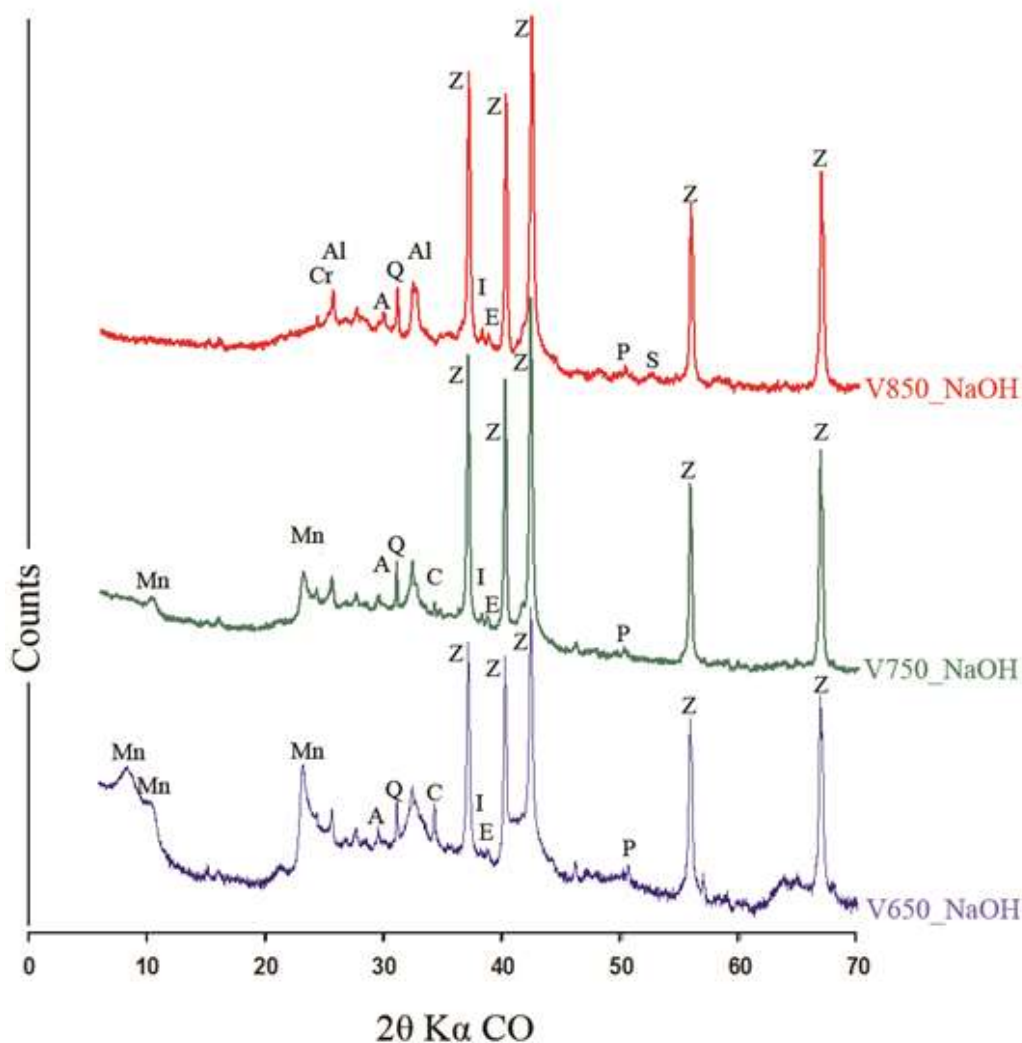
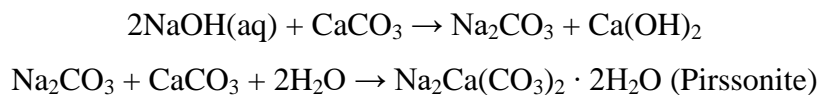


Fig. 5.6: Confronto tra i diffrattogrammi dei campioni V650_NaOH, V750_NaOH e V850_NaOH. Mn: montmorillonite; Q: quarzo; C: calcite; Z: zincite; E: ematite; I: ilmenite, H: idrotalcite, A: anidrite; Al: albite; P: periclasio; Cr: cristobalite, S: spinello.

Lo spettro XRD del campione V750_NaOH_CaCO₃ (**Fig. 5.7**), lasciato maturare 15 giorni, mette in evidenza il contributo della fase amorfa rappresentato dalla tipica gobba che si estende tra i 20° e 45° 2θ. Oltre alla presenza delle fasi già citate nei campioni V750 e V750_NaOH, si nota la comparsa di nuovi picchi attribuibili alla pirssonite [Na₂Ca(CO₃)₂·2H₂O], un carbonato idrato di calcio e sodio. Il sodio in eccesso presente nel sistema, proveniente sia dagli ioni Na⁺ presenti nell'interstrato della smectite sia dalla soluzione attivante utilizzata, si combina con il calcio proveniente dal carbonato per formare questa nuova fase. Dagli studi condotti da Abdel-Gawwada e Abo-El-Eneinb (2016) su un sistema

puro NaOH-CaCO₃, è stato dimostrato che la reazione tra questi due composti produce idrossido di calcio Ca(OH)₂, carbonato di sodio Na₂(CO₃) e pirssonite NaCa(CO₃)₂·2H₂O, secondo le equazioni riportate di seguito



Tramite analisi quantitativa, per il campione V750_NaOH_CaCO₃, rispetto al 30% di CaCO₃ introdotto inizialmente nell'impasto e al 2.6% già presente nel campione di partenza, è stata calcolata una frazione in peso della calcite del 20,9%. Inoltre, è stato calcolato un valore di amorfo di neoformazione del 35%, formatosi in seguito alla reazione avvenute tra la metasmectite, l'NaOH e carbonato di calcio.

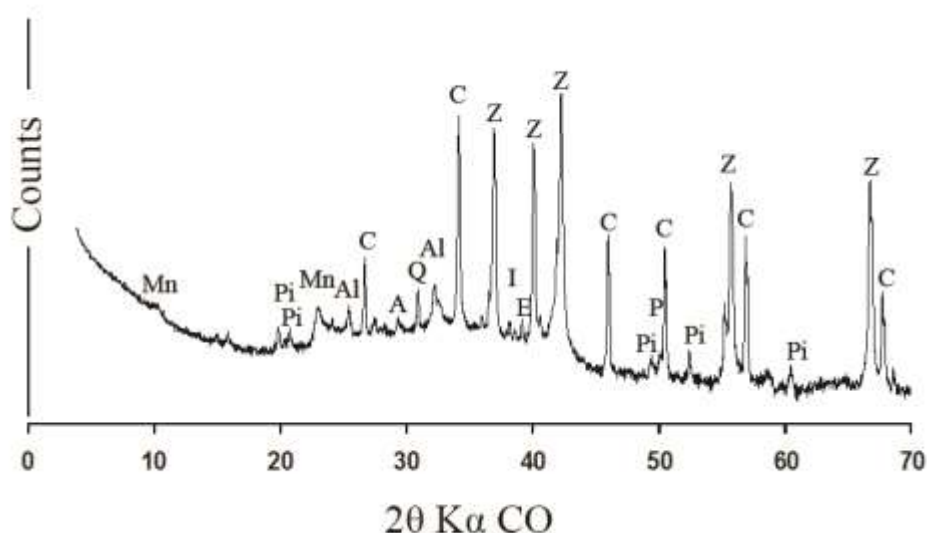


Fig. 5.7: Diffattogramma del campione V750_NaOH_CaCO₃. Mn: montmorillonite; Q: quarzo; C: calcite; Z: zincite; E: ematite; I: ilmenite, H: idrotalcite, A: anidrite; P: periclasio; Cr: cristobalite, S: spinello; Pi: pirssonite

5.1.3 Microscopia elettronica a scansione (SEM)

5.1.3.1 Caolino G30M

Dopo il consolidamento, i campioni attivati con NaOH sono stati studiati mediante l'utilizzo del microscopio elettronico a scansione per evidenziare le modifiche microstrutturali in funzione della temperatura di calcinazione e dell'aggiunta di CaCO₃.

Nei campioni C650, C750 e C850 (**Fig. 5.9**) si nota la presenza di una matrice (gel) formatasi per precipitazione delle specie alluminato e silicato in seguito all'interazione tra la soluzione alcalina e il metacaolino. Dall'analisi in EDS, la matrice risulta costituita da silicio, alluminio e una piccola percentuale di sodio (**Fig 5.8a**), mentre l'argilla non reagita è costituita prevalentemente da alluminio e silicio (**Fig. 5.8b**).

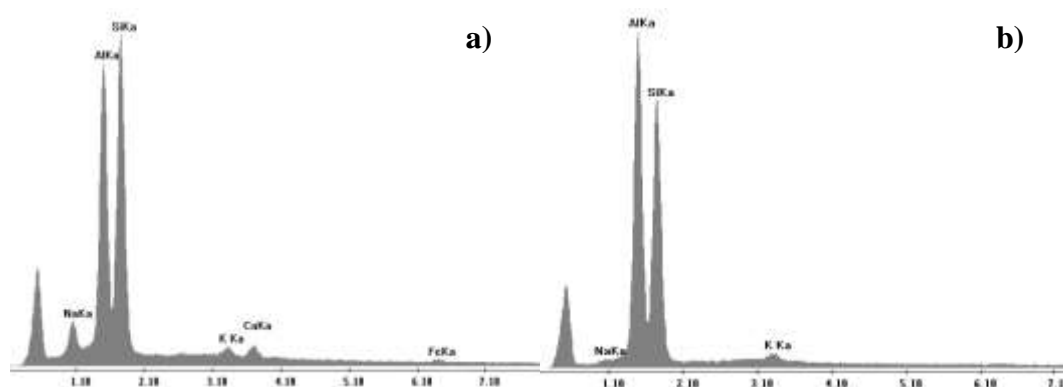


Fig. 5.8: Analisi in EDS della matrice (a) e del metacaolino non reagito (b), rappresentative per i campioni C650_NaOH, C750_NaOH e C850_NaOH.

Questi prodotti di idratazione sono visibili anche intorno alle particelle di metacaolino che hanno reagito parzialmente. Confrontando le tre immagini, si riscontra una maggiore percentuale di particelle di metacaolino non reagito nel campione C650 e una maggiore omogeneità nelle loro dimensioni con l'aumento delle temperature. Inoltre, si può osservare la presenza della muscovite, sotto forma di lamelle allungate, che mantiene intatta la propria struttura. Complessivamente, si nota lo sviluppo di una porosità ben evidente all'interno di tutti e tre i campioni.

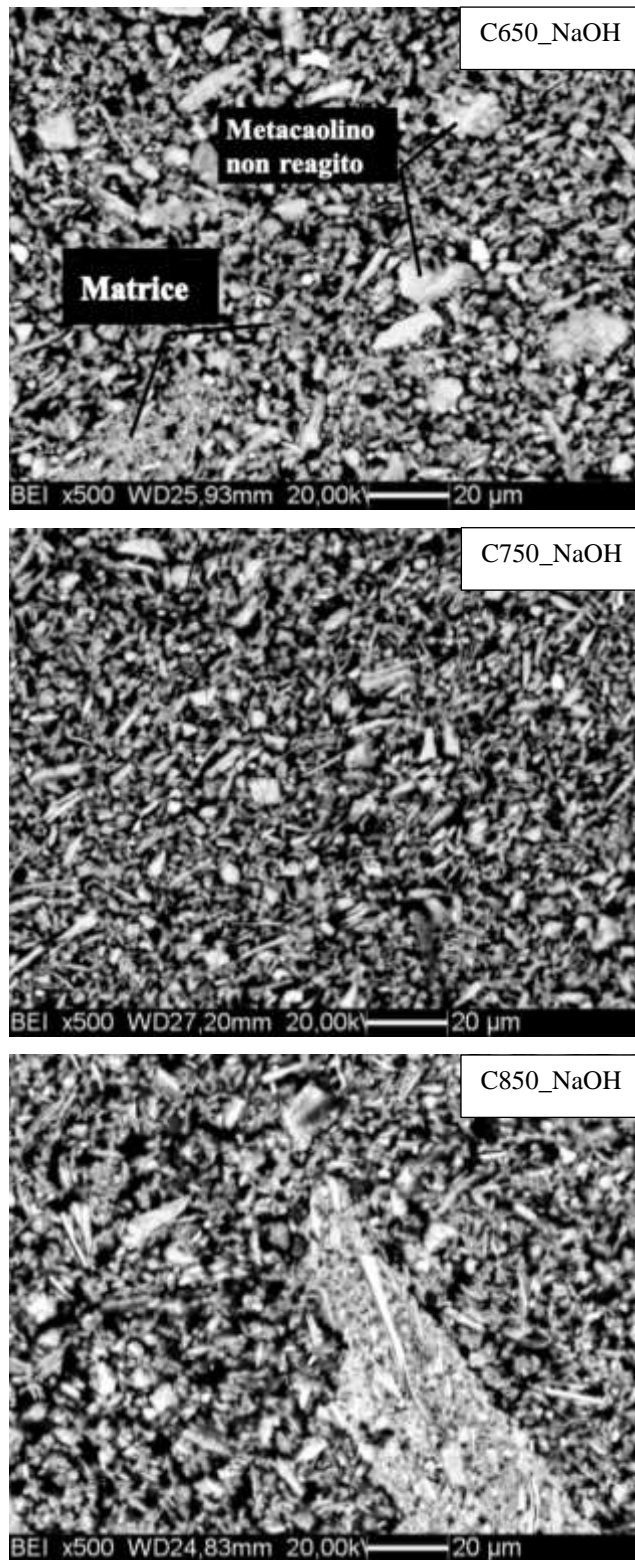


Fig. 5.9: Immagine al SEM (BSE) per i campioni C650_NaOH, C750_NaOH e C850_NaOH, ingrandimento 500x. La matrice, che presenta toni di grigio più scuro, è costituita dai prodotti di idratazione, mentre il metacaolino non reagito mostra tonalità più chiare.

L'immagine al SEM del campione C750_NaOH_CaCO₃ (Fig 5.10) mostra la chiara presenza di cristalli di calcite non reagita. Complessivamente, rispetto al campione C750_NaOH, si nota un aumento della quantità di matrice sebbene rimanga sempre visibile una evidente porosità all'interno del provino. Da analisi in EDS, si riscontra una maggiore quantità di sodio all'interno della matrice rispetto ai precedenti campioni attivati con NaOH (Fig 5.11).

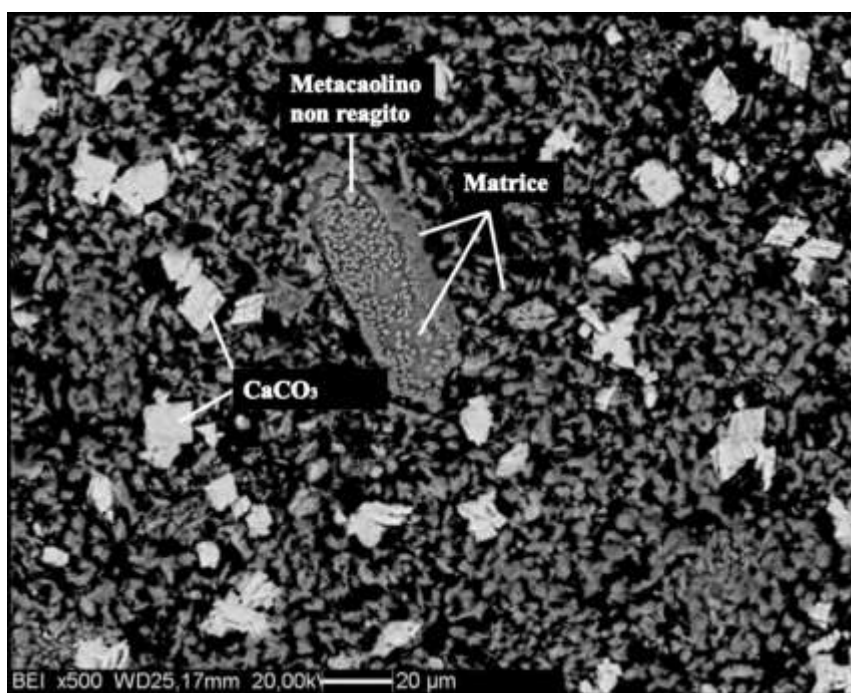


Fig. 5.10: Immagine SEM (BSE) del campione C750_NaOH_CaCO₃, ingrandimento 500x. La matrice, rappresentata con toni di grigio più scuro, è composta da prodotti di idratazione, mentre il metacaolino non reagito mostra tonalità più chiare. Inoltre, si notano bene i grandi cristalli di calcite, rappresentati da tonalità chiare.

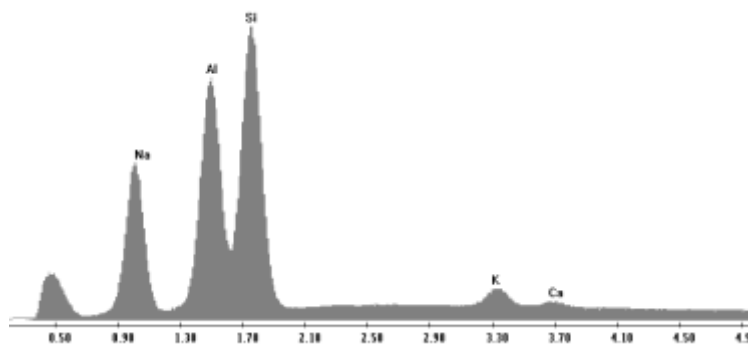


Figura 5.11 Analisi in EDS della matrice per il campione C750_NaOH_CaCO₃.

5.1.3.2 Vincon

I campioni di Vincon V650_NaOH, V750_NaOH e V850_NaOH, lasciati maturare per due settimane, sono stati studiati per mezzo del microscopio elettronico a scansione per consentire una visione dettagliata del contrasto morfologico e composizionale tra le diverse fasi presenti nella miscela (**Fig. 5.13**). Da un primo confronto con i campioni di metacaolino appena analizzati, si osserva una granulometria maggiore delle particelle dovuta alla presenza di metasmectite non reagita. Dalle immagini si può notare la formazione di una quantità sempre maggiore di matrice all'aumentare delle temperature di calcinazione. Infatti, questa appare molto più sviluppata nel campione V850_NaOH, che si presenta più compatto e meno poroso. Se però lo si osserva a ingrandimenti minori (50x), questo campione è l'unico nel quale si nota lo sviluppo di fratture dovute probabilmente al fenomeno di ritiro durante la fase di maturazione (**Fig 5.14**). Da analisi in EDS, la matrice risulta essere costituita prevalentemente da silicio, alluminio con quantità minori di sodio e calcio (**Fig 5.12**).

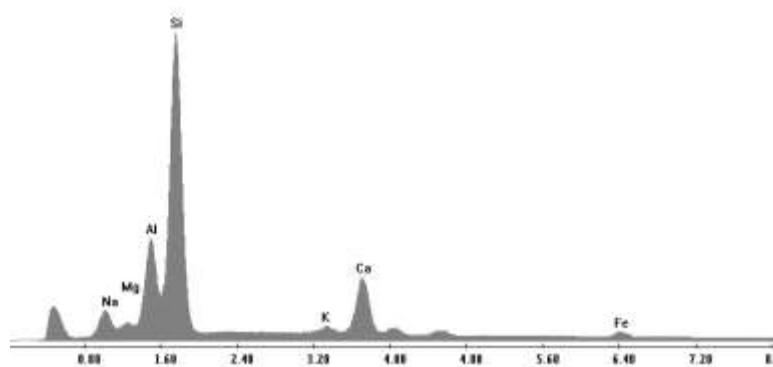


Fig. 5.12: Analisi in EDS rappresentativa della matrice dei campioni V650_NaOH, V750_NaOH e V850_NaOH.

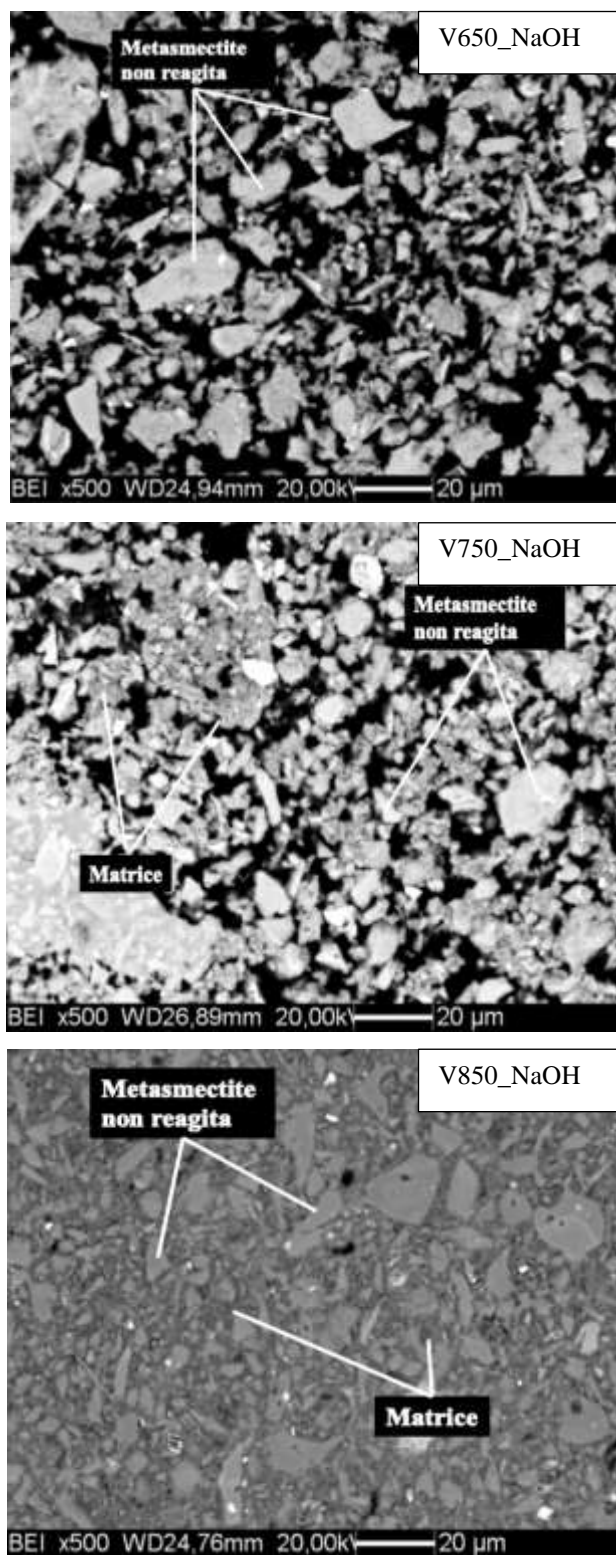


Fig. 5.13: Immagine al SEM (BSE) per i campioni V650_NaOH, V750_NaOH e V850_NaOH, ingrandimento 500x. La matrice è rappresentata con toni di grigio più scuro, mentre le particelle di metasmectite sono rappresentate da tonalità di grigio più chiare.

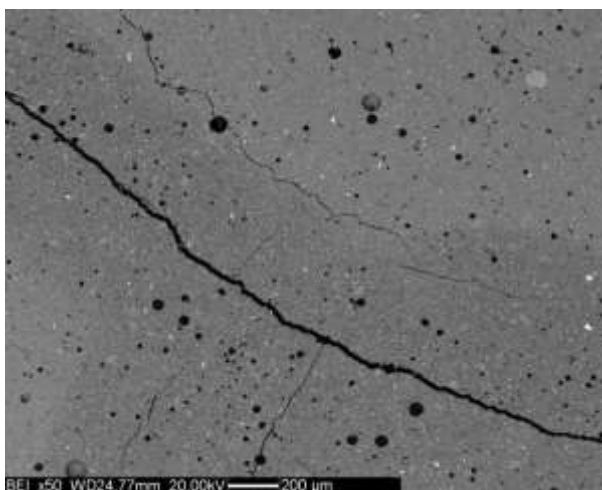


Fig. 5.14: Immagine SEM (BSE), ingrandimento 50x. Fratture sviluppate nel campione V850_NaOH.

Osservando l'immagine al SEM del campione V750_NaOH_CaCO₃ (Figure) si nota un buono sviluppo della matrice, formata dai prodotti di reazione, nella quale sono immerse le particelle delle fasi non reagite e la cui composizione risulta essere identica a quella osservata nei campioni attivati con NaOH. Nonostante vi sia stato uno sviluppo maggiore di matrice rispetto ai campioni di Vincon precedentemente analizzati (es V750_NaOH), si continua a notare la presenza di pori in alcune porzioni del campione (**Fig 5.15**). Inoltre, è ben visibile la presenza dei cristalli di calcite, aggiunta durante la produzione dell'impasto, e di una piccola quantità di ossidi, che presentano tonalità più chiare. È stata osservata una maggiore formazione di matrice ai bordi delle particelle di calcite, che funge dunque da substrato per la precipitazione dei prodotti di reazione.

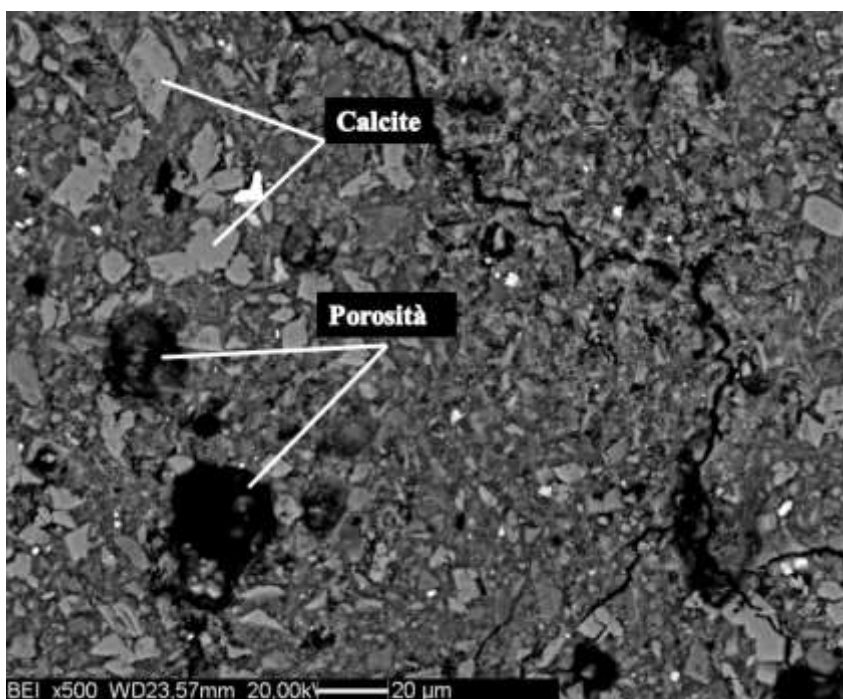


Fig. 5.15: Immagine al SEM (BSE) per il campione V750_NaOH_CaCO₃, ingrandimento 500x.

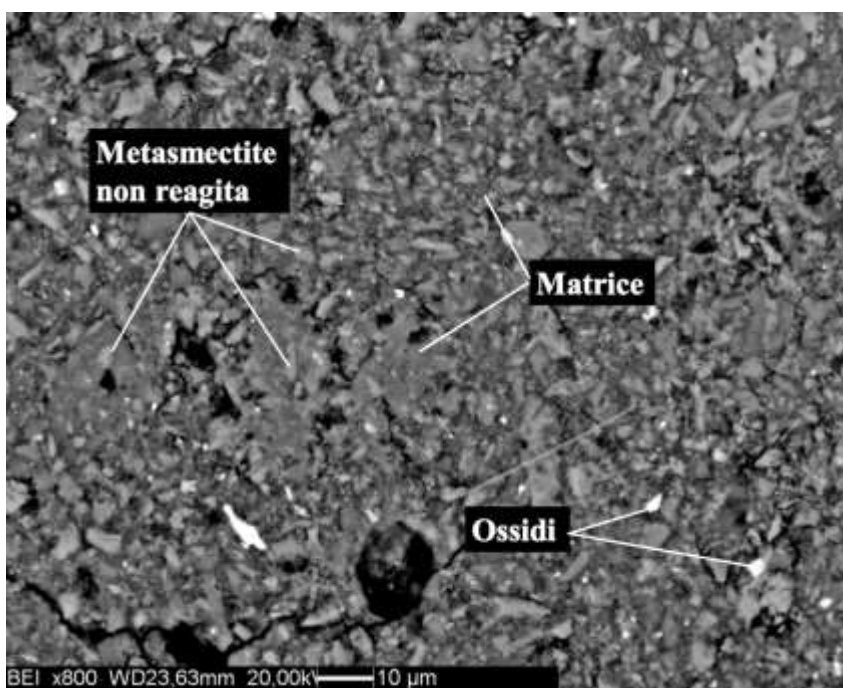


Fig. 5.16: Immagine al SEM (BSE) per il campione V750_NaOH_CaCO₃ ad ingrandimento maggiore (800x). La matrice è rappresentata con toni di grigio più scuro, mentre le particelle di argilla non reagita sono rappresentate da tonalità di grigio più chiare.

5.2 Risultati terreni argillosi naturali

5.2.1 Impasti e resistenze meccaniche alla compressione

Ottimizzando i risultati ottenuti dalle argille pure, che dimostravano migliori proprietà meccaniche per i provini V750_NaOH_CaCO₃ e C750_NaOH_CaCO₃, si è deciso di preparare una nuova serie di impasti utilizzando terreni argillosi naturali. I campioni TAS e TAC sono stati calcinati a una temperatura di 750 °C, e successivamente miscelati con la soluzione NaOH 8M tramite l'aggiunta di CaCO₃(gr), mantenendo il rapporto argilla/CaCO₃ di 70/30 e w/c = 0.4 (**Tab. 5.10**).

Impasti			
Campione	Argilla calcinata (gr)	CaCO ₃ (gr)	NaOH 8M (gr)
TAS750_NaOH_CaCO ₃	25	10.71	14.28
TAC750_NaOH_CaCO ₃	20	8.57	11.43

Tab. 5.10: Composizione degli impasti per i provini destinati alla prova di resistenza alla compressione utilizzando i terreni argillosi naturali calcinati a 750 °C e miscelati con NaOH e CaCO₃.

Per ogni impasto sono stati preparati 4 provini, lasciati maturare per due settimane a temperatura ambiente ed umidità costante. In **Tab 5.11** vengono riportati valori di resistenza alla compressione ottenuti per ciascun provino. Il valore medio di resistenza calcolato sui quattro provini è di 7.71 MPa per il campione TAS750_NaOH_CaCO₃, e di 4.19 MPa per il campione TAC750_NaOH_CaCO₃.

Prove di compressione			
Campione	Provino	Sollecitazione (N/mm ²)	Carico (N)
TAS750_NaOH_CaCO ₃	prov1	7.6	938.0
	prov2	7.0	859.9
	prov3	7.9	975.9
	prov4	8.2	1011.7
TAC750_NaOH_CaCO ₃	prov1	4.4	542.4
	prov2	3.7	458.5
	prov3	4.1	501.7
	prov4	4.5	553.4

Tab. 5.11: Resistenze alla compressione per i provini TAS e TAC calcinati a 750 °C e miscelati con NaOH e CaCO₃.

Anche nel caso dei terreni argillosi naturali, si è deciso di testare l'azione degli additivi chimici all'interno di queste miscele. Non avendo riscontrato precedentemente un aumento della fluidità negli impasti V_NaOH_CaCO₃_A e C_NaOH_CaCO₃_A, si è deciso di provare ad utilizzare un altro additivo superfluidificante (B) aumentando il rapporto acqua/cemento ($w/c = 0.55$) (**Tab. 5.12**). Gli impasti così ottenuti hanno mostrato un buon grado di fluidità e una migliore lavorabilità.

Impasti				
Campione	Argilla calcinata (gr)	CaCO ₃ (gr)	NaOH 8M (gr)	B (gr)
TAS750_NaOH_CaCO ₃ _B	10.5	4.5	8.25	0.68
TAC750_NaOH_CaCO ₃ _B	10.5	4.5	8.25	0.68

Tab. 5.12: Composizione degli impasti per i provini destinati alla prova di resistenza alla compressione utilizzando i terreni argillosi naturali calcinati a 750 °C e miscelati con NaOH, CaCO₃ e additivo chimico. B: additivo superfluidificante

Gli impasti sono stati posti nei contenitori cilindrici in PET e lasciati maturare per 15 giorni, a temperatura ambiente e ad umidità costante. I provini, una volta rimossi dai loro contenitori, mostravano una superficie ancora molto bagnata e

caratterizzata da una porosità ben evidente. Le resistenze ottenute vengono riportate nella tabella sottostante (**Tab 5.13**).

Prove di compressione			
Campione	Provino	Sollecitazione (N/mm²)	Carico (N)
TAS750_NaOH_CaCO ₃ _B	prov1	0.5	65.7
	prov2	0.7	91.9
	prov3	0.9	108.2
TAC750_NaOH_CaCO ₃ _B	prov1	0.5	56.1
	prov2	0.5	56.2
	prov3	0.6	68.1

Tab. 5.13: Resistenze alla compressione dei i provini ottenuti calcinando i terreni argillosi a 750 °C e miscelati con NaOH, CaCO₃ e additivo superfluidificante.

Per i tre provini del campione TAS750_NaOH_CaCO₃_B è stato ottenuto un valore medio di compressione pari a 0.7 MPa mentre per il provino TAC750_NaOH_CaCO₃_B il valore medio di resistenza è di 0.5 MPa.

5.2.2 Risultati diffrazione di raggi X da polveri (XRPD)

5.2.2.1 *Terreno argilloso caolinitico "TAC"*

In **Fig. 5.17** vengono confrontati, in maniera qualitativa, gli spettri XRD dei campioni TAC, TAC750 e TAC750_NaOH_CaCO₃.

Nel campione TAC750, analogamente a quanto già riportato per il caolino G30M, la calcinazione a 750 °C porta ad una completa deidrossilazione della caolinite. Tramite questo processo, si ha la formazione della caratteristica gobba di amorfo, osservabile tra 19° e 32° 2θ. Rimangono visibili i picchi relativi ai minerali di partenza come quarzo ed ematite, mentre la presenza di zincite è dovuta al suo utilizzo come standard interno. Viene rilevata la presenza di due polimorfi di TiO₂: anatasio e rutilo. Il primo fa parte della composizione originale del terreno argilloso: esso, infatti, è un minerale accessorio comune nelle caoliniti [Shoval *et al.*, 2011]. Il rutilo è invece la fase stabile di alta temperatura. La transizione anatasio-rutilo avviene a 750-950 °C e dipende da vari fattori, come per esempio la presenza di Fe₂O₃, che può diminuire anche di 100 °C la temperatura di transizione (Sendova *et al.*, 2005). Confrontando il campione TAC di partenza con il campione TAC750, si nota la formazione di altre nuove fasi, riconducibili alla cristallizzazione di corindone, minerale che fa parte del gruppo dell'ematite, e γ-allumina, entrambi ossidi di alluminio [Al₂O₃]. Queste due fasi dell'allumina si formano solitamente a temperature nell'ordine dei 1000 °C per decomposizione della caolinite (C Schieltz e Solimanf, 1964). Si ipotizza che la presenza di fondenti come quarzo e ossidi di ferro, tramite l'abbassamento del punto di fusione dei minerali argillosi, abbia permesso la formazione della γ-allumina e del corindone a temperature relativamente più basse (750 °C in questo caso).

Nel campione TAC750_NaOH_CaCO₃, oltre alle fasi citate per il precedente campione e all'aggiunta di calcite, si nota la comparsa del trona [Na₃(CO₃)(HCO₃)•2(H₂O)], un carbonato acido di sodio biidrato. Questo prodotto di reazione si sviluppa per interazione tra la CO₂ atmosferica, gli ioni carbonato all'interno della soluzione e il sodio in eccesso presente nel sistema. Grazie al processo di attivazione svolto dalla soluzione alcalina nei confronti della

metacaolinite, si ha uno spostamento della gobba di amorfo verso valori angolari più alti, compresi tra 24° e $45^\circ 2\theta$ (Co K α).

Dal confronto qualitativo tra i campioni TAC750 e TAC750_NaOH_CaCO₃, si nota un effetto diluizione della componente amorfa a causa dell'inserimento della calcite come fase cristallina all'interno del sistema. Dalle analisi quantitative svolte sul campione TAC750, è stata calcolata una frazione in peso di amorfo, riconducibile alla presenza di metacaolinite, del 49%, valore che appare relativamente basso se paragonato ai precedenti campioni calcinati. Infatti, va notato che circa un 20% del caolino si è decomposto portando alla cristallizzazione di allumina e corindone. Per il campione TAC750_NaOH_CaCO₃, rispetto al 30% di calcite introdotta inizialmente nell'impasto, è stata calcolata una frazione in peso della calcite del 23%. Inoltre, è stato stimato un 17% di amorfo di neoformazione, dovuto alla reazione tra il metacaolino, la soluzione attivante e il carbonato di calcio.

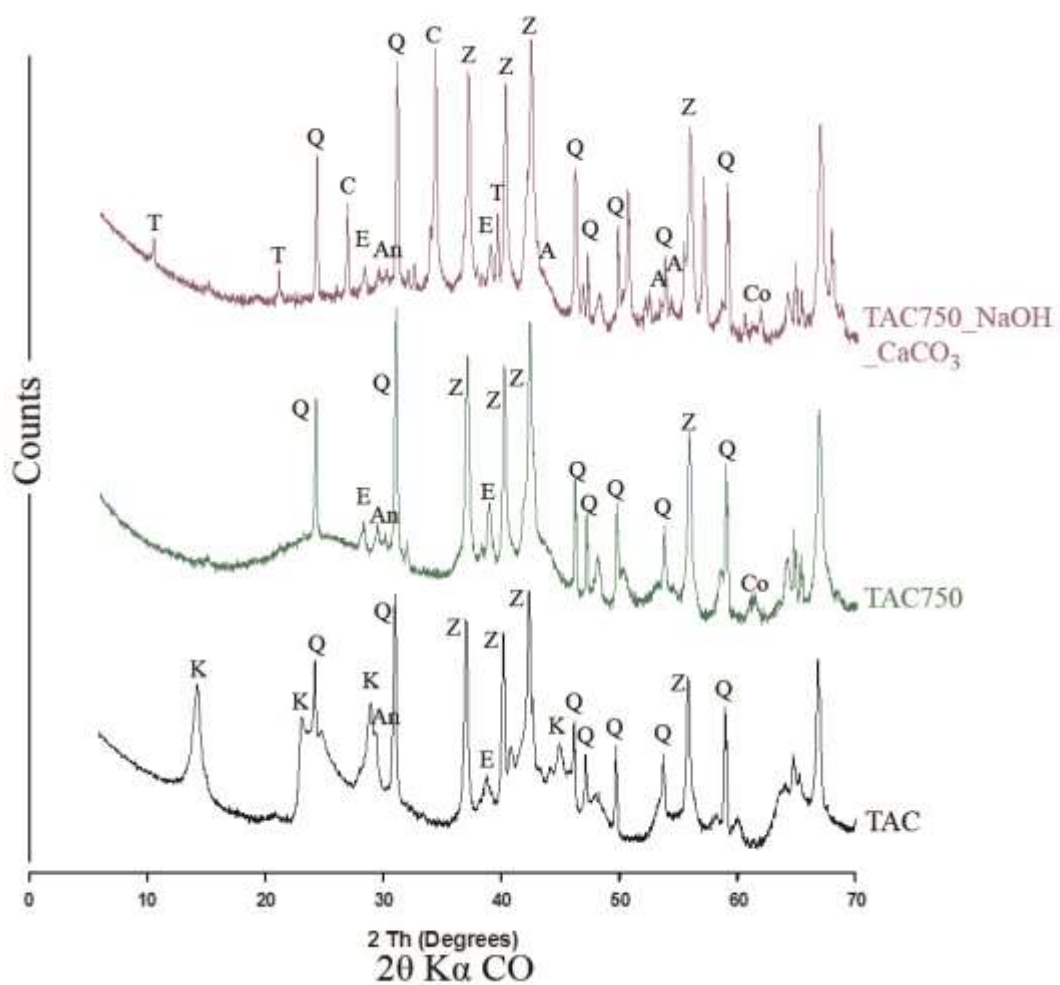


Fig. 5.17: Confronto tra i diffrattogrammi dei campioni TAC, TAC750 e TAC750_NaOH_CaCO₃. K: caolinite; Q: quarzo; Z: zincite; E: ematite; An: anatasio; Co: corindone; A: allumina; T: trona; C: calcite.

5.2.2.2 *Terreno argilloso smectitico "TAS"*

I tre diffrattogrammi riportati in **Fig. 5.18** si riferiscono ai campioni TAS, TAS750 e TAS750_NaOH_CaCO₃.

Nei due campioni TAS750 e TAS750_NaOH_CaCO₃, come riportato per i provini di Vincon calcinati a 750 °C, si verifica lo spostamento del riflesso basale (001) della montmorillonite da 15 Å a 9.5 Å. Inoltre, si riscontra la formazione di nuove fasi imputabili alla presenza di feldspati, difficilmente riconoscibili a causa della loro parziale sovrapposizione con i picchi della montmorillonite ancora non completamente collassata. Per quanto riguarda il campione TAS750_NaOH_CaCO₃, non è stata rilevata nessuna nuova fase cristallina per interazione con la soluzione attivante e il carbonato di calcio. In tutti e due i campioni calcinati si può notare la formazione della gobba di amorfo: nel campione TAS750 è posizionata circa tra i 20° e i 35° 2θ mentre nel TAS750_NaOH_CaCO₃ si sposta verso valori angolari più alti, tra i 21° e i 43 °2θ

Tramite analisi quantitativa, è stata quantificata la frazione in peso di metasmeclite formatasi nel campione TAS750, che risulta essere del 93.2% mentre per il campione TAS750_NaOH_CaCO₃ è stata calcolata una frazione in peso della calcite del 22%, valore che risulta essere più basso rispetto al 30% della stessa fase introdotta durante la produzione dell'impasto, considerando che nel campione di partenza era già presente circa un 3.6% di calcite. Inoltre, è stato quantificato un 31% di amorfo di neoformazione formatosi in seguito alle reazioni avvenute tra la metasmeclite, l'NaOH e carbonato di calcio.

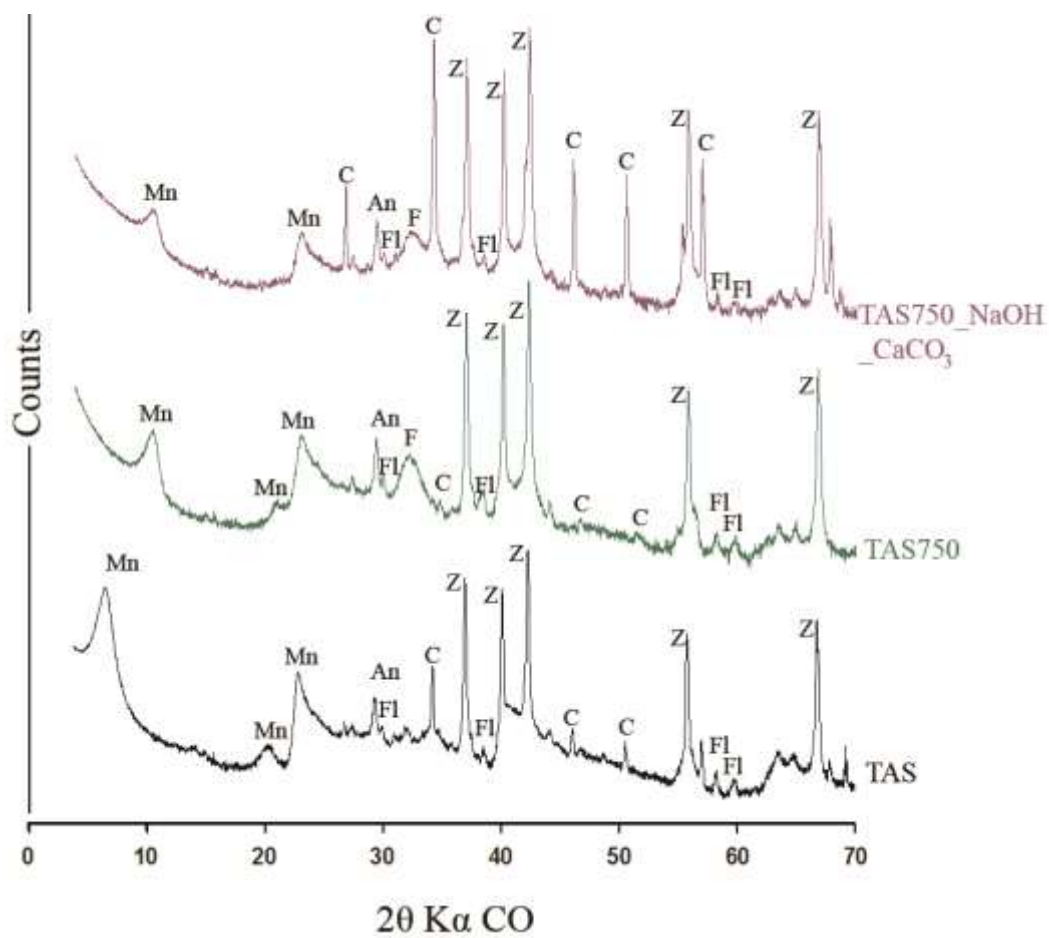


Fig. 5.18: Confronto tra i diffrattogrammi dei campioni TAS, TAS750 e TAS750_NaOH_CaCO₃. Mn: montmorillonite; Q: quarzo; C: calcite ; An: anatasio, Fl: fluorapatite; F: feldspati.

5.2.3 Microscopia elettronica a scansione (SEM)

5.2.3.1 *Terreno argilloso caolinitico "TAC"*

Dopo il consolidamento, i campioni TAC750_NaOH_CaCO₃ sono stati studiati mediante l'utilizzo del microscopio elettronico a scansione (**Fig 5.20 e 5.21**). Anche per questo campione si nota lo sviluppo di una matrice nella quale sono immerse le particelle di metacaolino e delle altre fasi che non hanno reagito con la soluzione alcalina. Complessivamente, il campione si presenta abbastanza disomogeneo al suo interno: si possono infatti distinguere granuli più o meno grandi di metacaolino non reagito, cristalli di calcite più piccoli inglobati nella matrice e ossidi, tra cui l'ematite, rappresentati con tonalità bianche. Questa disomogeneità può essere dovuta alla mancata fase di micronizzazione durante la preparazione dei campioni. La struttura del campione si presenta abbastanza compatta, con la presenza di alcune macro e micro porosità all'interno della matrice. Da analisi in EDS, la matrice risulta essere costituita prevalentemente da silicio, alluminio, calcio e sodio (**Fig. 5.19a**). Una composizione simile, ma con una minore percentuale di calcio, è stata ottenuta per i granuli di metacaolino rimanenti (**Fig 5.19b**). Probabilmente l'argilla, che dalle immagini SEM si presenta fortemente alterata, può avere reagito in maniera parziale e aver promosso la formazione di prodotti di reazione al suo interno.

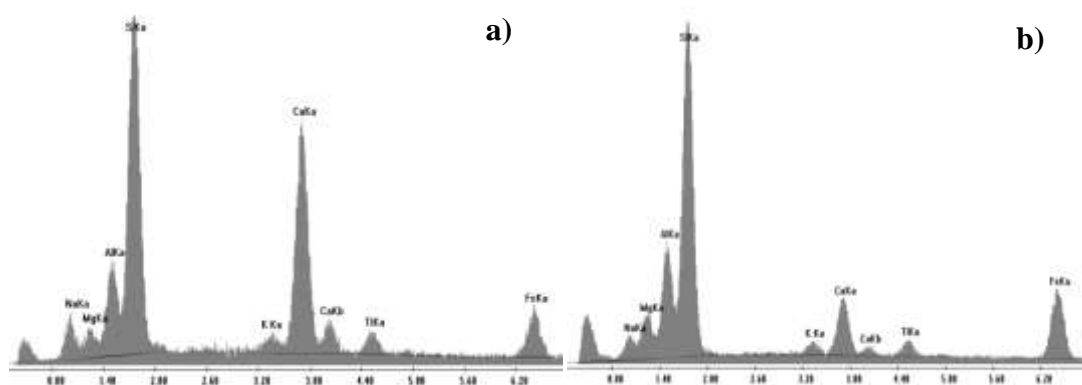


Fig. 5.19: Analisi in EDS della matrice (a) e del metacaolino (b) rappresentative per il campione V750_NaOH_CaCO₃.

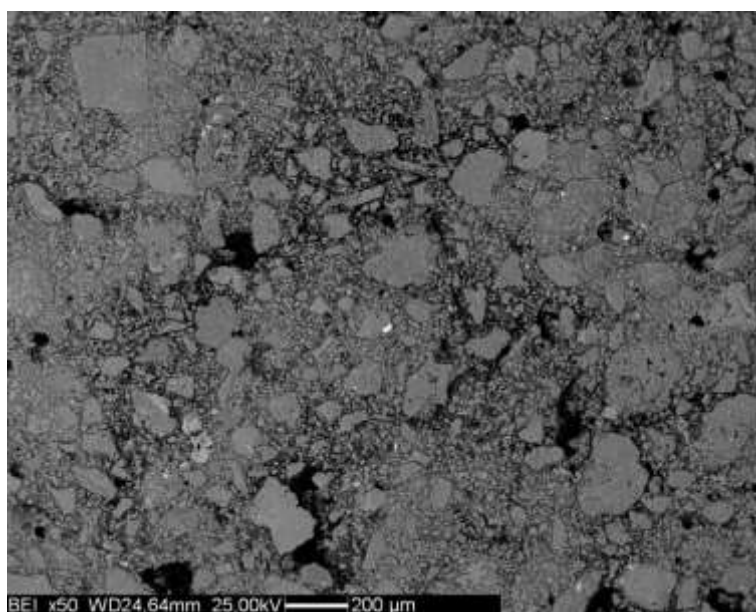


Fig. 5.20: Immagine al SEM (BSE) per il campione TAC750_NaOH_CaCO₃, ingrandimento 50x. La matrice è rappresentata con toni di grigio più scuro, mentre le particelle di metacaolino sono rappresentate da tonalità di grigio più chiare.

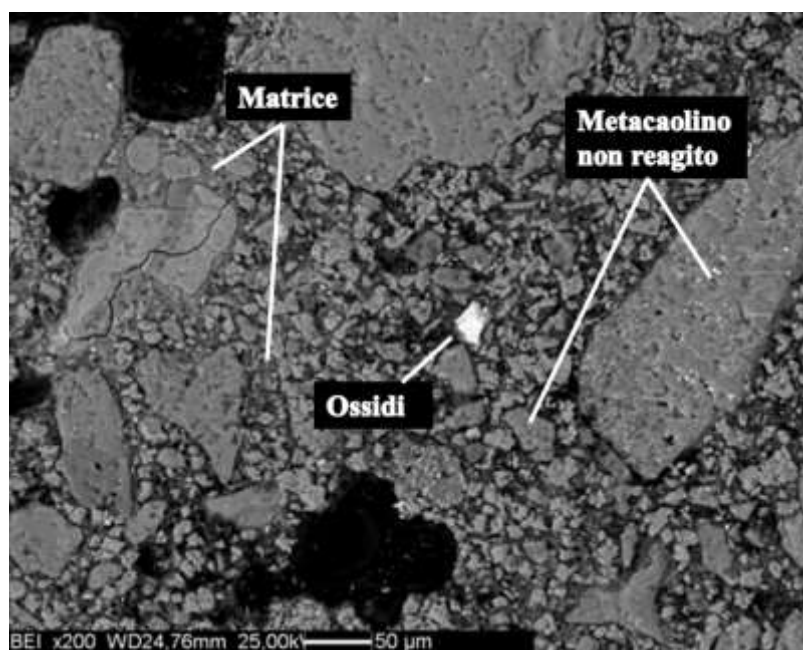


Fig. 5.21: Immagine al SEM (BSE) per i campioni TAC750_NaOH_CaCO₃ ad ingrandimento maggiore (200x).

5.2.3.2 Terreno argilloso smectitico "TAS"

Anche nel campione TAS750_NaOH_CaCO₃, osservato mediante microscopio elettronico a scansione (**Fig. 5.23 e 5.24**), si nota la presenza di una matrice abbastanza compatta, che tiene unite le particelle di metasmectite, di calcite e di tutte le altre fasi che non hanno reagito. Come osservato nel campione TAC750_NaOH_CaCO₃, anche qui si ha lo sviluppo di porosità all'interno della matrice e nelle regioni di contatto tra le particella di metasmectite. Dall'analisi in EDS la matrice risulta costituita prevalentemente da silicio, alluminio e calcio (**Fig 5.22b**), mentre le particelle di argilla che non hanno reagito sono composte da silicio alluminio e ferro, a conferma dell'ipotesi che la smectite utilizzata contenga del ferro all'interno della propria struttura cristallina (**Fig 5.22a**).

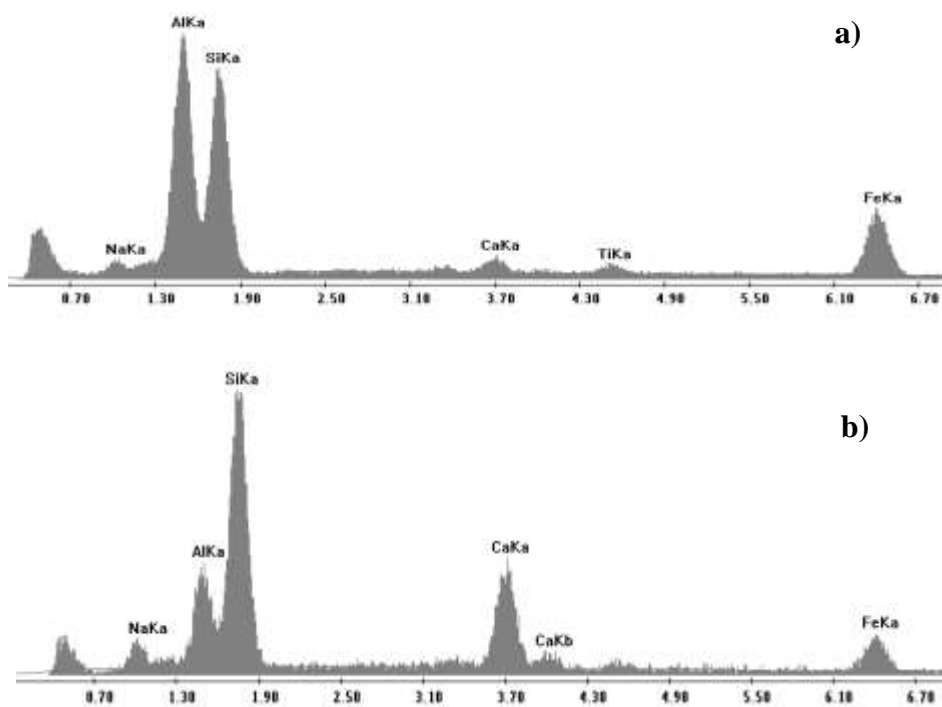


Fig. 5.22: Analisi in EDS della metasmectite non reagita (a) e della matrice (b), rappresentative per il campione V750_NaOH_CaCO₃.

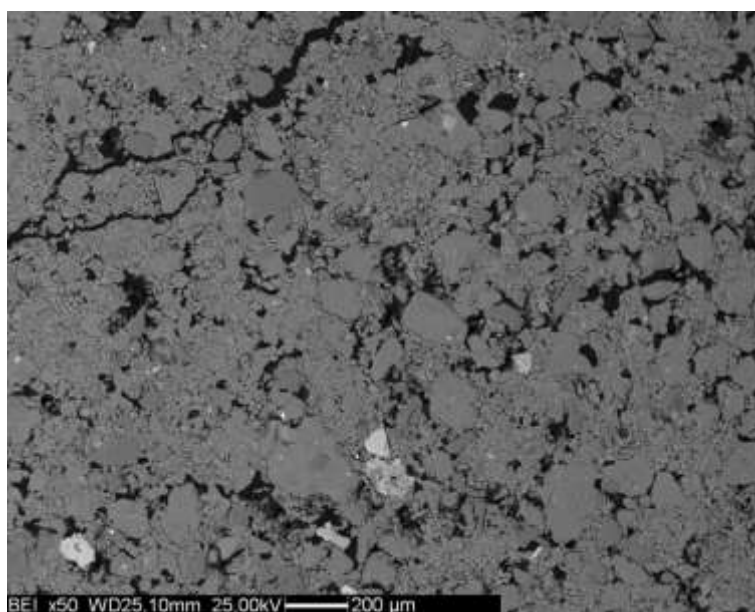


Fig. 5.23: Immagine al SEM (BSE) per il campione TAS750_NaOH_CaCO₃, ingrandimento 50x. Si possono notare le particelle di metasmectite, che presentano tonalità di grigio più chiare, inglobate nella matrice, rappresentata con toni di grigio più scuro.

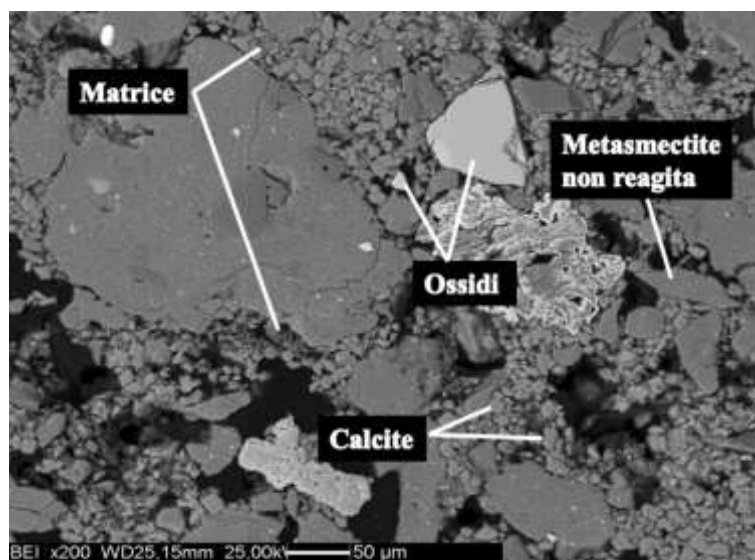


Fig. 5.24: Immagine al SEM (BSE) per il campione TAS750_NaOH_CaCO₃ ad ingrandimento maggiore (200x). Si possono notare i microcristalli di calcite che, insieme alla matrice, tengono legate tra loro i granuli di metasmectite non reagiti. Si nota, inoltre, la presenza di ossidi, che presentano colori molto chiari.

5.3 Discussione

Durante la prima fase di questo lavoro di tesi, è stata testata la reattività di due tipi di argille pure commerciali, una smectite diottaedrica (Vincon) e un caolino (G30M) (Fig 5.25).

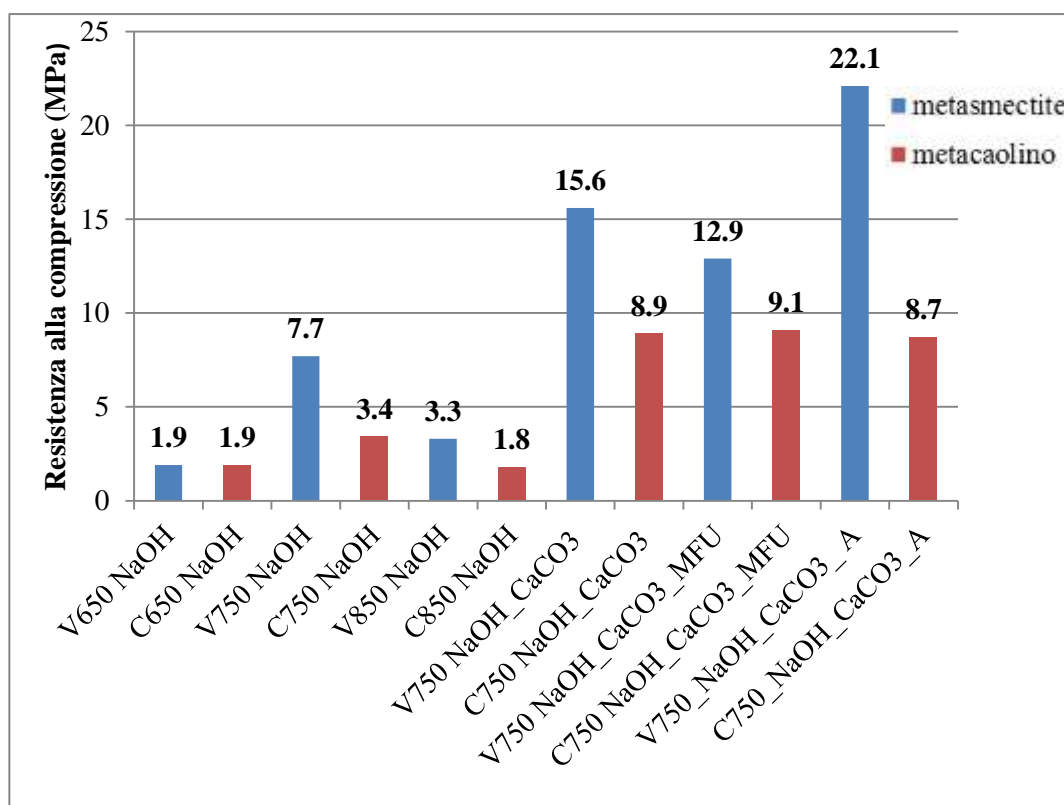


Fig. 5.25: Istogramma di confronto tra le resistenze medie dei provini prodotti mediante calcinazione e attivazione dell'argilla Vincon (V) e del caolino G30M (C).

I test di resistenza alla compressione, eseguiti su provini di Vincon e caolino G30M, calcinati a tre diverse temperature e attivati con soluzione NaOH 8M, hanno dimostrato che i valori maggiori di resistenza meccanica si ottengono per temperature di 750 °C. Sulla base di questi risultati, si è deciso di utilizzare questa temperatura per la produzione dei provini successivi. L'aggiunta di CaCO₃ durante la fase di preparazione dell'impasto, porta ad un aumento significativo dei valori di resistenza meccanica delle due argille. In particolare, i test eseguiti a 15 e 28 giorni di maturazione hanno dimostrato che il campione V750_NaOH_CaCO₃, contrariamente a quanto si osserva per il campione C750_NaOH_CaCO₃,

continua a sviluppare maggiori prestazioni all'aumentare del tempo di consolidamento. Dai risultati ottenuti dai provini miscelati con additivi, è stato osservato che l'aggiunta dell'additivo accelerante MFU non ha provocato nessuna modifica nei valori di resistenza meccanica, sia nei campioni di metacaolino che nei campioni di metasmectite. Per quanto riguarda l'utilizzo dell'additivo superfluidificante A non è stata riscontrato alcun miglioramento in termini di lavorabilità dell'impasto mentre è stato notato un aumento delle prestazioni meccaniche per quanto riguarda i campioni di metasmectite. L'utilizzo di un minor rapporto acqua cemento ($w/c = 0.35$) adottato per l'additivo A potrebbe aver favorito una migliore resistenza alla compressione del provino. Complessivamente, si nota un importante divario in termini di prestazioni meccaniche per le due diverse tipologie di argille calcinate: l'argilla smectitica mostra infatti resistenze alla compressione nettamente superiori rispetto a quelle riscontrate per il caolino in tutte quante le prove eseguite.

Le analisi in diffrazione di raggi X da polveri eseguite sui diversi impasti di metacaolino mostrano già ad una temperatura di calcinazione di 650 °C la completa deidrossilazione di tutta la caolinite presente e la comparsa di una fase amorfa, individuabile attraverso la formazione della caratteristica gobba. Inoltre, il trattamento termico del caolino ha portato alla formazione, in tutti i campioni, di fasi in traccia di difficile identificazione, attribuibili alla presenza di ossidi. Per i campioni solamente calcinati alle diverse temperature si ottengono stime della fase amorfa confrontabili tra di loro. Per quanto riguarda i campioni con NaOH, nessuna nuova fase cristallina sembra essersi creata per interazione con la soluzione attivante, mentre si nota la presenza di una matrice amorfa di neoformazione costituita da silicio, alluminio e una piccola percentuale di sodio. Dall'analisi quantitativa, si osserva un aumento della produzione dei prodotti di idratazione per temperature più alte, tenendo sempre conto dell'errore introdotto con l'utilizzo di questa tecnica. Se si esegue un confronto qualitativo dei diffrattogrammi dei campioni C650, C750 e C850 con i campioni C650_NaOH, C750_NaOH e C850_NaOH, si nota lo spostamento della gobba di amorfo,

compresa tra 18° e $38^\circ 2\theta$, verso angoli più grandi, ad un intervallo 2θ compreso tra 20° e 45° (**Fig. 5.26**). Questo spostamento è indice dell'avvenuta reazione tra l'argilla calcinata e la soluzione alcalina con conseguente formazione di una matrice amorfa (Palomo e Glasser, 1992).

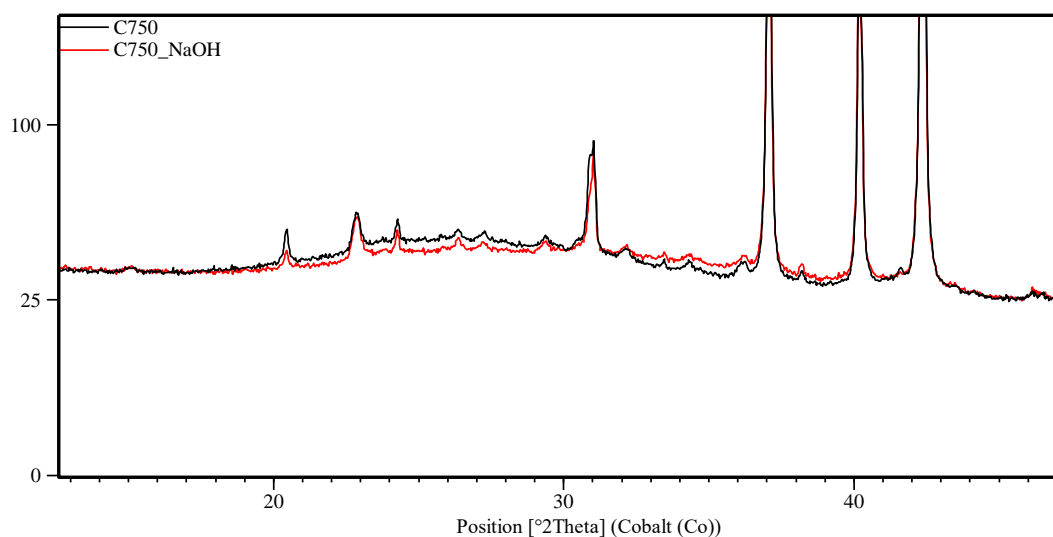


Fig. 5.26: Spostamento della gobba di amorfo verso valori angolari più grandi per i campioni miscelati con NaOH.

Per quanto riguarda l'analisi in diffrazione ottenuta per il campione C750_NaOH_CaCO₃, non si nota alcuna fase cristallina di neoformazione prodotta dalla reazione tra il carbonato di calcio introdotto e la soluzione attivante. La presenza nel diffrattogramma di picchi ben definiti attribuibili alla calcite, dimostra che una quantità significativa di questa fase non abbia reagito e sia rimasta presente all'interno della matrice. Infatti, come dimostrato dall'analisi quantitativa, solamente il 7% circa di questa fase viene dissolto. Dalle immagini acquisite mediante il microscopio elettronico a scansione, si nota lo sviluppo di una matrice poco compatta per i campioni attivati con NaOH a tutte e tre le diverse temperature, costituita prevalentemente da silicio, alluminio e bassi tenori di sodio. L'aggiunta di CaCO₃ nell'impasto, ne determina invece un sostanziale incremento, pur riscontrando ancora una abbondante porosità nel campione. Complessivamente, la produzione relativamente bassa di prodotti di reazione

osservabili sia in diffrazione da polveri che al SEM, indicano una bassa reattività tra la soluzione alcalina e il metacaolino, in accordo con le basse resistenze meccaniche ottenute tramite i test di compressione.

Per quanto riguarda le analisi in diffrazione da polveri dei campioni di Vincon, è stato riscontrato, a 650 °C, un iniziale collasso della struttura montmorillonitica con il parziale spostamento del riflesso basale (001) da 14 Å a 9.5 Å. A 750 °C il riflesso basale (001) collassa completamente a 9.5 Å, mentre a 850 °C si riesce ad ottenere la completa deidrossilazione della struttura montmorillonitica e la sua totale amorfizzazione. Il processo di calcinazione della smectite porta allo sviluppo di un maggior numero di fasi di neoformazione rispetto a quelle evidenziate per il caolino G30M, tra cui la formazione di ossidi, solfati e feldspati. È stato ipotizzato che alcune fasi come gli ossidi di ferro e il quarzo abbiano agito da fondenti permettendone la cristallizzazione di minerali di alta temperatura, come la cristobalite, lo spinello e l'albite. È da sottolineare che la struttura disordinata della montmorillonite e la sua parziale deidrossilazione a temperature di 650 e 750 °C, rendono particolarmente difficoltosa l'identificazione delle varie fasi. Per quanto riguarda i campioni con NaOH, nessuna nuova fase cristallina sembra essersi creata per interazione con la soluzione attivante. Come precedentemente descritto per il caolino, da un confronto qualitativo tra i campioni V650, V750, C850 e i campioni V650_NaOH, V750_NaOH, V850_NaOH si nota lo spostamento della gobba amorfa verso angoli più grandi ad indicare lo sviluppo del prodotto di reazione derivato dall'interazione tra l'argilla calcinata e la soluzione alcalina (Palomo e Glasser, 1992). Nel campione V750_NaOH_CaCO₃, l'interazione tra il carbonato di calcio introdotto durante la preparazione degli impasti e il sodio in eccesso presente nel sistema ha permesso la formazione di pirssonite. Dalle analisi quantitative ottenute per i campioni solamente calcinati, si ottengono stime della fase amorfa confrontabili tra di loro, nei limiti dell'errore che il metodo comporta, mentre per i campioni attivati con NaOH si nota una quantità maggiore di amorfo di neoformazione aumentando la temperatura di calcinazione.

In accordo con i valori ottenuti dall'analisi quantitativa, si può notare dal confronto tra le immagini SEM dei campioni V650_NaOH, V750_NaOH, V850_NaOH, la formazione di una quantità sempre maggiore di prodotti di idratazione all'aumentare delle temperature di calcinazione. Il campione calcinato a 850 °C, che presenta una matrice completamente compatta, risulta l'unico ad essere interessato dallo sviluppo di fratture lungo la sua superficie. Questo fenomeno, probabilmente associato ad un fenomeno di ritiro durante il periodo di maturazione, può aver determinato una minore resistenza meccanica, come evidenziato dalle prove di compressione. Se si confrontano le immagini SEM del campione V750_NaOH con quelle del campione V750_NaOH_CaCO₃, si nota come l'aggiunta di CaCO₃ nell'impasto abbia determinato un notevole incremento della compattezza della matrice, inducendo un aumento della resistenza alla compressione. La calcite infatti, oltre ad agire come filler, partecipa attivamente alla produzione dei prodotti di reazione, come si evince dalla presenza di Ca nella matrice di neoformazione, reagendo con la soluzione attivante e diventando un substrato per la precipitazione dei prodotti di reazione. Dalle analisi quantitative si nota infatti un consumo della calcite maggiore rispetto a quello riscontrato per la caolinite, poiché oltre alla produzione di matrice, la calcite è interessata attivamente nel processo di cristallizzazione della pirssonite (circa un 3% da analisi quantitativa).

Una volta determinate le condizioni ottimali per l'ottenimento delle migliori prestazioni meccaniche, sono stati eseguiti dei test per verificare la reattività di due tipi di terreni argillosi naturali, uno smectitico e uno caolinitico.

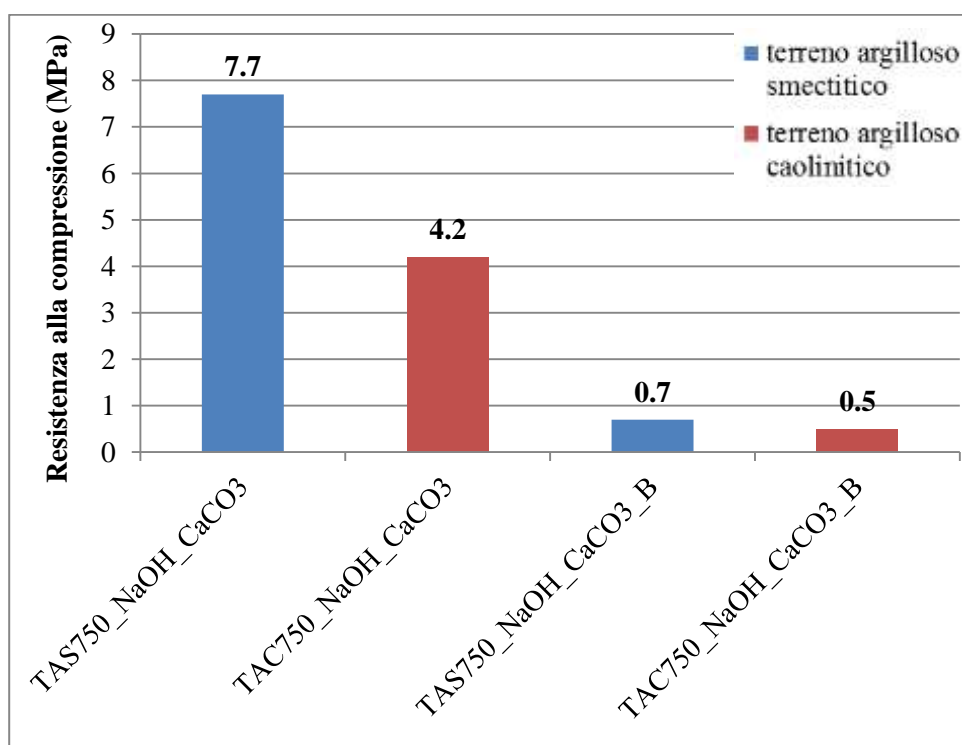


Fig. 5.27: Istogramma di confronto tra le resistenze medie dei provini prodotti dalla calcinazione e attivazione dei terreni argillosi naturali.

Come osservato precedentemente per le argille pure, i test di resistenza alla compressione hanno mostrato valori maggiori di resistenza meccanica per i terreni contenenti argilla smectitica (**Fig 5.27**). La mancata micronizzazione del campione dopo la fase di cottura può aver reso le particelle meno reattive nei confronti della soluzione attivante, andando così a diminuire la resistenza del provino. L'impiego dell'additivo superfluidificante B ha portato ad una drastica diminuzione delle resistenze meccaniche sia del terreno smectitico che di quello caolinitico. Infatti, nel tentativo di migliorare la lavorabilità dell'impasto è stato aumentato il rapporto w/c ed aumentata la percentuale di superfluidificante. Le basse resistenze ottenute sono dunque imputabili non tanto all'utilizzo del superfluidificante quanto all'eccesso d'acqua nell'impasto, che ha aumentato il ritiro del provino determinando un aumento della porosità al suo interno.

Le analisi in diffrazione di raggi X da polveri eseguite sul campione TAC750 mostrano, come visto precedentemente per i campioni di caolino G30M

calcinati, la completa deidrossilazione di tutta la caolinite presente e la comparsa della caratteristica gobba di amorfo, osservabile tra 19° e 32° 2θ . Inoltre, la calcinazione del campione porta alla formazione di fasi di neoformazione, come ossidi di titanio e alluminio. Anche in questo caso, si ipotizza che la presenza di fondenti come quarzo e ossidi di ferro, tramite l'abbassamento del punto di fusione dei minerali argillosi, abbia permesso la formazione di fasi di alta temperatura, come γ -allumina e corindone. Le analisi quantitative svolte sul campione TAC750 hanno rilevato una frazione in peso della fase amorfa, rappresentata dalla formazione di metacaolino, del 49%, quantità relativamente bassa se paragonata a quella trovata per le altre argille calcinate. Nel campione TAC750_NaOH_CaCO₃ si aggiunge lo sviluppo di un'altra fase, riconducibile alla presenza del trona. La cristallizzazione di questo minerale porta ad una generale acidificazione del sistema, che induce un abbassamento dei valori di resistenza meccanica (Fernández-Jiménez e Palomo, 2005). Grazie al processo di attivazione svolto dalla soluzione alcalina nei confronti della metacaolinite, si ha uno spostamento della gobba di amorfo verso valori angolari più alti, compresi tra 24° e 45° 2θ . Dalle analisi quantitative svolte sul campione è stata calcolata una frazione in peso della calcite del 23%. Il rilascio di ioni Ca²⁺ per dissoluzione del minerale carbonatico ha effetti significanti nella produzione del gel polimerico (Yip *et al.*, 2008). A conferma di quanto detto, dalle analisi SEM si nota la produzione di una matrice abbastanza compatta, costituita prevalentemente da silicio, alluminio e calcio, che tende ad accrescersi prevalentemente intorno ai cristalli di calcite (**Fig 5.28**).

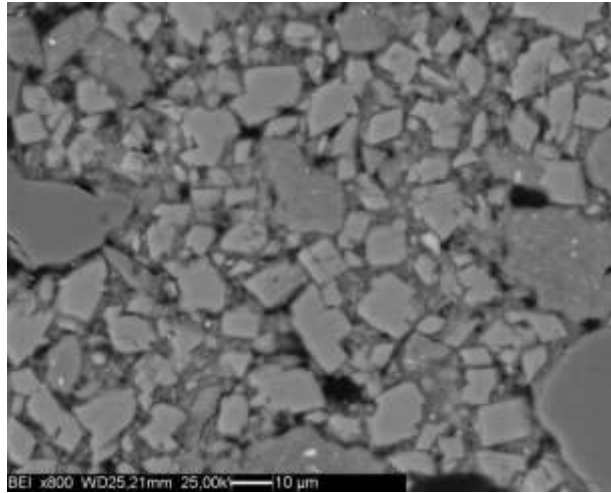


Fig. 5.28: Immagine al SEM (BSE) del campione TAC750_NaOH_CaCO₃, ingrandimento 800x. Si nota come i cristalli di calcite, che presentano toni di grigio più chiari, fungano da substrato per la precipitazione dei prodotti di reazione che vanno a formare la matrice

Gli spettri XRD dei campioni TAS750 e TAS750_NaOH_CaCO₃ mostrano una situazione analoga a quella osservata per il campione V750, ovvero lo spostamento del riflesso basale (001) della montmorillonite da 15 Å a 9.5 Å. Anche in questo caso si riscontra la formazione di nuovi picchi a causa del trattamento termico, imputabili alla presenza di feldspati. Non si osserva invece nessuna fase di neoformazione cristallina per reazione tra calcite e soluzione alcalina nel campione TAS750_NaOH_CaCO₃.

6. CONCLUSIONI

Questo elaborato ha avuto come obiettivo la sintesi di nuovi leganti idraulici, partendo da polveri alluminosilicatiche calcinate e attivate chimicamente a freddo attraverso una soluzione alcalina, da utilizzare come alternativa efficiente ed ecosostenibile al cemento Portland ordinario. A questo scopo sono stati utilizzati e caratterizzati due tipi differenti di minerali argillosi, caolinite e smectite, provenienti sia da argille pure commerciali che da terreni argillosi naturali. Per poter aumentare il grado di reattività della polvere alluminosilicatica, le argille hanno subito un iniziale processo di calcinazione. Successivamente tutti i campioni sono stati attivati con una soluzione alcalina NaOH 8M.

I primi test eseguiti sulle argille pure hanno evidenziato valori di resistenza meccanica maggiori per i provini cotti alla temperatura di 750 °C anche se è difficile trovare una correlazione tra i dati ottenuti mediante diffrazione a raggi X e analisi SEM e le migliori prestazioni riscontrate a questa temperatura. È possibile che per i campioni di metasmectite, lo sviluppo di fratture osservate al SEM per la temperatura di 850 °C abbiano determinato una minore resistenza meccanica del provino, favorendo maggiori prestazioni per il campione calcinato a 750 °C.

Contrariamente a quanto riportato in letteratura, dai risultati ottenuti in tutte quante le prove eseguite sui diversi impasti maturi, sono state notate resistenze meccaniche migliori per le argille smectitiche rispetto a quelle caolinitiche, nonostante quest'ultime abbiano subito un maggior grado di deidrossilazione. A conferma di quanto detto, dalle immagini acquisite mediante il microscopio elettronico a scansione si nota lo sviluppo di una matrice poco compatta per i campioni di metacaolino mentre per i campioni di metasmectite se ne osserva la formazione di quantità maggiori. Il processo di calcinazione delle argille porta alla formazione di fasi cristalline in tracce che non assumono però nessun ruolo attivo nel processo di attivazione, mentre non si riscontra alcuna fase cristallina di neoformazione per interazione tra la soluzione attivante e l'argilla calcinata.

L'aggiunta di CaCO_3 durante la fase di preparazione dell'impasto, oltre a favorire l'eventuale precipitazione di nuove fasi cristalline (es. pirssonite), porta ad un aumento significativo dei valori di resistenza meccanica. Dalle analisi in diffrazione e dall'osservazione delle immagini al SEM si nota come l'aggiunta di carbonato di calcio determini un notevole incremento nella compattezza della matrice. La calcite infatti, oltre ad agire come filler, funge da substrato per la precipitazione dei prodotti di reazione e reagisce con la soluzione attivante partecipando attivamente alla produzione di matrice.

Nel corso della ricerca sono stati testati anche metodi di analisi di diffrazione da polveri non convenzionali, come il PONKCS, che sebbene necessiti di accorgimenti per migliorarne l'accuratezza, si è dimostrato un metodo di analisi per la quantificazione dell'amorfo di neoformazione dalla grandi potenzialità.

Le prove e gli studi effettuati forniscono le basi per un futuro utilizzo di queste argille calcinate ad attivazione alcalina come possibile legante idraulico alternativo. In letteratura, molto spesso questi materiali vengono utilizzati in combinazione con il cemento Portland, mentre da questo studio è stato dimostrato che questi materiali hanno le piene potenzialità per essere utilizzati, in un futuro, come leganti autonomi nel settore delle costruzioni. Sarebbero necessarie analisi aggiuntive, come ad esempio misure di calorimetria isoterma finalizzate a comprendere meglio la cinetica di reazione che porta allo sviluppo della matrice amorfa di neoformazione, e ulteriori analisi in diffrazione da polveri di provini a lunghe maturazioni per favorire l'identificazione e la quantificazione dei prodotti di reazione alle lunghe stagionature. Inoltre, sarebbe molto utile riuscire a migliorare la lavorabilità degli impasti, ricercando o sviluppando appositi fluidificanti che riescano ad agire efficacemente su questi sistemi composti solamente da argille.

BIBLIOGRAFIA

- Al-Sharab J.F., Bentley J., Singhal A., Cosandey F. (2005): “Tem Study of Nanostructured Magnesium Aluminate Spinel Phase Formation.” *In: Ceramic Nanomaterials and Nanotechnology III*, 159, 165-176. The American Ceramic Society, Westerville, Ohio; 2005
- Ambroise J. (1984): “Elaboration de liants pouzzolaniques a moyenne température et étude de leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques.” *In: Laboratoire matériaux Minéraux, INSA, Lyon.*
- Ambroise J., Murat M., Pera J. (1985): “Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals V. Extension of the research and general conclusions.” *Cement and Concrete Research*, 15, 261-268.
- Antoni M., Rossen J., Martirena F., Scrivener K.(2012): “Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone.” *Cement and Concrete Research*, 42, 1579–1589.
- Artioli G. (2007): “Tecniche di affinamento Rietveld.” *In: Guagliardi A. e Masciocchi N., Analisi di Materiali Policristallini Mediante Tecniche di Diffrazione. Insubria: Insubria University Press, 2007, 120-130.*
- Atarashi D., Yamada K., Itoh A., Sakai E. (2015): “Interaction between Montmorillonite and Chemical Admixture.” *Journal of Advanced Concrete Technology* , 13, 325-331.

- Barbosa V.F.F., MacKenzie K.J.D., Thaumaturgo C. (2000): "Synthesis and Characterisation of Materials Based on Inorganic Polymers of Alumina and Silica: Sodium Polysialate Polymers." *Int. J. Inorg. Mater.*, 2, 309-317.
- Bernal S.A., Mejía de Gutiérrez R., Pedraza A.L., Provis J.L., Rodriguez E.D., Delvasto S. (2011): "Effect of binder content on the performance of alkali-activated slag concretes." *Cement and Concrete Research*, 41(1), 1-8.
- Bich Ch., Ambroise J., Péra J. (2009): "Influence of degree of dehydroxylation on the pozzolanic activity of metakaolin." *Applied Clay Science*, 44, 194-200.
- Blackford M. G., Hanna J. V., Pike K. J., Vance E. R., Perera D. S. (2007): "Transmission Electron Microscopy and Nuclear Magnetic Resonance Studies of Geopolymers for Radioactive Waste Immobilization." *J. Am. Ceram. Soc.*, 90 (4), 1193–99.
- Brindley G.W., Sharp J.H., Nakahira M., Patterson J.H. (1967): "Kinetics and mechanism of dehydroxylation processes." *Am. Mineral.*, 52, 1697–1705.
- Caglar B., Çırak Ç., Tabak A., Afsin B., Eren E. (2013): "Covalent grafting of pyridine-2-methanol into kaolinite layers." *J Mol Struct*, 1032, 12–22.
- Chakchouk A., Samet B., Mnif T. (2006): "Study on the potential use of Tunisian clays as pozzolanic material." *Applied Clay Science* ,33, 79-88.
- Chandrasekhar S., Ramaswamy S. (2002): "Influence of mineral impurities on the properties of kaolin and its thermally treated products." *Applied Clay Science*, 21, 133-142.

- Cheary R.W., Coelho A.A., Cline J.P. (2004): “Fundamental Parameters Line Profile Fitting in Laboratory Diffractometers.” *J. Res. Natl. Stand. Technol.*, 109, 1-25.
- Cheung J., Jeknavorian A., Roberts L., Silva D. (2011): “Impact of admixtures on the hydration kinetics of Portland cement.” *Cement and Concrete Research*, 41, 1289-1309.
- Claverie M., Martin F., Tardy J.P., Cyr M., De Parseval P., Grauby O., Le Roux C. (2015): “Structural and chemical changes in kaolinite caused by flash calcination: Formation of spherical particles.” *Applied Clay Science*, 114, 247-255.
- Davidovits J. (1989): “Geopolymers and geopolymeric materials.” *Journal of Thermal Analysis*, 35, 429–441.
- Davidovits, J. (1991): “Geopolymers - Inorganic polymeric new materials.” *Journal of Thermal Analysis*, 37(8), 1633-1656.
- Deer W.A., Howie R.A., Zussman J. (1994): “Introduzione ai minerali che costituiscono le rocce”. Zanichelli, Bologna; 1994.
- Dinnebier R.E.e Billinge S.J.L. (2008): “Powder Diffraction: Theory and Practice.” edited by Dinnebier R.E., Billinge S.J.L., Cambridge, The Royal Society of Chemistry Publishing, 2008.
- Duxson P., Lukey G. C., Separovic F., Van Deventer J.S.J. (2005): “The effect of alkali cations on aluminum incorporation in geopolymeric gels.” *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44, 832–839.

Fernandez R., Martirena F., Scrivener K.L. (2011): “The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: a comparison between kaolinite, illite and montmorillonite.” *Cement and Concrete Research*, 41 (1), 113–122.

Fernández-Jiménez A. e Palomo A. (2005): “Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder.” *Cement and Concrete Research*, 35, 1984–1992

Fernandez Lopez R. (2009): “Calcined Clayey Soils as a Potential Replacement for Cement in Developing Countries.” Dissertation École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne.

Ferrari G., Russo V., Salvioni D., Surico F., Artioli G., Dalconi M.C., Secco M., Valentini L. (2015): “The influence of a new metal silicate hydrate accelerating admixture on concrete strength and durability.” Ottawa Conference.

Gartner E. (2004): “Industrially interesting approaches to “low-CO₂” cements.” *Cement and Concrete Research*, 34, 1489–1498.

Gartner E.M. e Macphee D.E. (2011): “A physico-chemical basis for novel cementitious binders.” *Cement and Concrete Research*, 41, 736-749.

Gay C. e Rafael E. (2001): “Comb-like polymers inside nanoscale pores.” *Adv. Colloid Interface Sci.*, 94, 229–236.

Glukhovskiy V.D. (1959): “Soil silicates.” Kiev, USSR: Gostroiizdat Publish

Goldstein J.I., Newbury D.E, Echlin P., Joy D.C., Fiori C., Lifshin E. (1981): “Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis.” A Text for Biologists, Material Scientists, and Geologists. Plenum Press.

- Gordon M., Bell J., Kriven W. M., (2006): “Geopolymers: Alkali Bonded Ceramics (ABCs)for High-Tech Applications.” *Ceram. Tran.*, 175, 215-224.
- Grim R.E. e Kulbicki G. (1967): “Montmorillonite: High Temperature Reactions And Classification.” *The American Mineralogist*, 46.
- Habert G., Billardb C., Rossia P., Chena C., Roussela N. (2010): “Cement production technology improvement compared to factor 4 objectives.” *Cement and Concrete Research*, 40 (5), 820–826.
- Hammond G.P, Jones C.I (2011): “Embodied carbon - The inventory of carbon and energy (ICE).” University of Bath.
- He C., Makovicky E., Osbaeck B. (1995): “Thermal stability and pozzolanic activity of calcined illite.” *Applied Clay Science*, 9, 337–354.
- He C., Makovicky E., Osbaeck B. (1996): “Thermal treatment and pozzolanic activity of Na- and Ca-montmorillonite.” *Applied Clay Science*, 10(5), 351-368.
- He C., Osbaeck B., Makovicky E. (1995): “Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: Activation, reactivity assessments and technological effects.” *Cement and Concrete Research*, 25(8), 1691-1702.
- Heller-Kallai L. (2013): “Thermally modified clay minerals.” Chapter 10.2. *In: Handbook of Clay Science*, 5A, 411–427.
- Houben H. G. H. (1994): “Earth Construction.” ITDG Publishing, London, 1994.

- Issi A., Kara A., Alp A.O. (2011): "An investigation of Hellenistic period pottery production technology from Harabebezikan/Turkey." *Ceramics International*, 37, 2575-2582.
- Klein C. (2004): "Mineralogia." Zanichelli, Bologna.
- Kurt C., Bittner J. (2006): "Sodium hydroxide." *In: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Wiley-VCH Verlag.
- Le Bail A., Duroy H., Fourquet J.L. (1988): "Ab-initio structure determination of LiSbWO₆ by X-ray powder diffraction." *Materials Research Bulletin*, 23(3), 447-452.
- Liu X., Chen L., Liu A., Wang X. (2012): "Effect of Nano-CaCO₃ on Properties of Cement Paste." *Energy Procedia*, 16, 991-996.
- Lothenbach B., Le Saoutb G., Gallucci E, Scrivener K (2008): "Influence of limestone on the hydration of Portland cements." *Cement and Concrete Research*, 38(6), 848–860.
- Medri V.(2011): "Capitolo2: Materie Prime." *In: Geopolimeri: polimeri inorganici chimicamente attivati*. A cura di C. Leonelli e M. Romagnoli. Lulu.com, pp.23-42.
- Medri V., Fabbri S., Dedecek J., Sobalik Z., Tvaruzkova Z., Vaccari A. (2010): "Role of the morphology and the dehydroxylation of metakaolins on geopolymerization." *Appl. Clay Sci.*, 50, 538–45.
- Moore D.M., Reynolds R.C. (1997): "X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals." 2nd Edition, New York, 378 pp.

- Murat M., Comel C. (1983): "Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals III. Influence of calcination process of kaolinite on mechanical strengths of hardened metakaolinite." *Cement and Concrete Research* 13, 631-637.
- Murray H.H.(2006): "Applied Clay Mineralogy: Occurrences, processing and applications of kaolins, bentonites, Palygorskitesepiolite, and Common Clays." Elsevier, Indiana University, Bloomington, USA
- Nonat A. (2004): "The structure and stoichiometry of C-S-H." *Cement and Concrete Research*, 34, 1521-1528.
- Palomo, A., Glasser F.P. (1992): "Chemically-bonded cementitious materials based on metakaolin." *Br. Ceram. Trans. J.*, 91(4), 107–112.
- Palomo A., Grutzeck M. W., Blanco M. T. (1999): "Alkali-activated fly ashes, a cement for the future." *Cement and Concrete Research*, 29, 13-23.
- Panagiotopoulou Ch., Kontori E., Perraki Th., Kakali G. (2007): "Dissolution of aluminosilicate minerals and by-products in alkaline media." *J. Mater. Sci.*, 42(9), 2967–2973.
- Pecharsky V.K., Zavalij P.Y.(2009): "Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials." Springer.
- Phair J.L., Van Deventer J.S.J. (2001): "Effect of silicate activator pH on the leaching and material characteristics of waste-based inorganic polymers." *Miner. Eng.*, 14, 289-304.
- Provis J.L. (2014): "Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what?." *Materials and Structures*, 47, 11–25.

- Provis J.L., Lukey G.C., Van Deventer J.S.J. (2005): “Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? – A reexamination of existing results.” *Chemistry of Materials*, 17, 3075–3085.
- Provis JL, van Deventer JSJ (2007): “Geopolymerisation kinetics 2. Reaction kinetic modelling.” *Chem Eng Sci.*, 62(9), 2318–2329.
- Provis JL, van Deventer JSJ (2009): “Geopolymers. Structures, processing, properties and industrial applications.” Woodhead Publishing, Abingdon UK, 2009, 72-88.
- Puertas F., Amat T., Fernández-Jiménez A., Vázquez T. (2003): “Mechanical and durable behaviour of alkaline cement mortars reinforced with polypropylene fibres.” *Cement and concrete research*, 33(12), 2031-2036.
- Rashad Alaa M, Zeedan Sayieda R. (2011): “The effect of activator concentration on the residual strength of alkali-activated fly ash pastes subjected to thermal load.” *Constr Build Mater* , 25, 3098–107.
- Rodriguez-Navarro C., Cultrone G., Sanchez-Navas A., Sebastian E. (2003): “TEM study of mullite growth after muscovite breakdown.” *American Mineralogist*, 88, 713-724.
- Roy A., Schilling P.J., Eaton H.C. (1996): “Alkali activated class C fly ash cement.” US Patent No. 5435843
- San Nicolas R., Cyr M., Escadeillas G. (2013): “Characteristics and applications of flash metakaolins.” *Applied Clay Science*, 83–84, 253–262.
- Scarlett N.V.Y. e Madsen I.C. (2006): “Quantification of Phases with Partial or no Known Crystal Structures.” *Powder Diffr.*, 21(4), 278–84.

- Schieltz N.C., Soliman M.R. (1964): “Thermodynamics of the various high-temperature transformations of kaolinite.” *In: Clays and Clay Minerals. Proceedings of the Thirteenth National Conference, Pergamon, London.*
- Schulze S.E., Rickert J. (2012): “Pozzolanic activity of calcined clays.” *In: V.M.: Twelfth International Conference on Recent Advances in Concrete Technology and Sustainability Issues (Prag 30.10.-02.11.2012). Farmington Hills : American Concrete Institute, ACI, 2012 (ACI Publication SP-289), S.277-287.*
- Sendova M., Zhelyaskov V., Scalera M., Ramsey M. (2005): “Micro-Raman spectroscopy study of pottery fragments from Laptasa Tomb, Cyprus, ca 2500 BC.” *Journal of Raman Spectroscopy*, 36, 829-833.
- Shoval S., Nathan Y. (2011): “Analyzing the calcinations of sulfur-rich calcareous oil shales using FT-IR spectroscopy and applying curve-fitting technique.” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 105, 883-896.
- Shvarzman A., Kovlera K, Graderb G.S., Shterb G.E. (2003): “The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite.” *Cement and Concrete Research*, 33(3), 405–416.
- Stevenson M. e Sagoe-Crentsil K (2005): “Relationships between composition, structure and strength of inorganic polymers.” *Journal of materials science*, 40, 2023–2036.
- Tan H., Gu B., Ma B., Li X., Lin C., Li X. (2016): “Mechanism of intercalation of polycarboxylate superplasticizer into montmorillonite.” *Applied Clay Science*, 129, 40-46.

- Tchakouté H. K., Rüscher C H., Kong S, Kamseu E., Leonelli. C (2016): “Geopolymer binders from metakaolin using sodium waterglass from waste glass and rice husk ash as alternative activators: A comparative study.” *Construction and Building Materials*, 114, 276-289.
- Teklay A., Yin C., Rosendahl L., Lindequist Køhler L. (2015): “Experimental and modeling study of flash calcination of kaolinite rich clay particles in a gas suspension calciner.” *Applied Clay Science*, 103, 10–19.
- Khale D. e Chaudhary R. (2007): “Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review.” *J. Mater. Sci.*, 42, 729–46.
- White C.E., Provis J.L., Proffen T., D.P. Riley, van Deventer J.S.J. (2010): “Density functional modeling of the local structure of kaolinite subjected to thermal dehydroxylation.” *J. Phys. Chem. A*, 114, 4988–4996.
- Xu H., Van Deventer J.S.J. (2000): “The geopolymerization of alumino-silicate minerals.” *J. Mineral Process*, 59(3), 247-266.
- Xu H., Van Deventer J.S.J. (2002): “Geopolymerisation of multiple minerals. Miner.” *Eng. 15* 1131-39.
- Yip C.K., Provis J.L., Lukey G.C., van Deventer J.S.J. (2008): “Carbonate mineral addition to metakaolin-based geopolymers.” *Cement e Concrete Composites*, 30, 979–985.
- Zitano I. (2004): “Comportamento dilatometrico e trasformazioni ad alta temperatura delle materie prime ceramiche.” Tesi di laurea specialistica inedita, Dipartimento di Scienze della Terra, Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia.

SITOGRAFIA

<http://www.aitec-ambiente.org>

<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2016/mcs2016.pdf>

<http://unhabitat.org/books/infrastructure-for-poverty-reduction-and-economic-development-in-africa/>

RINGRAZIAMENTI

Il lavoro svolto per la stesura di questa tesi è parte del progetto di ricerca basato sulla convenzione tra Mapei S.p.A. e Università di Padova.

Un sentito ringraziamento va al Dott. Luca Valentini, alla Prof.ssa. Maria Chiara Dalconi e al Dott. Michele Secco per gli insegnamenti che mi hanno trasmesso e la disponibilità che mi è stata riservata.

Si ringrazia la Mapei S.p.A. per aver fornito le argille ed i polimeri utilizzati nella sperimentazione.

Si ringrazia anche il Dott. Enrico Garbin per l'aiuto offerto nelle prove di resistenza alla compressione

Infine, ringrazio di cuore i miei genitori e la mia famiglia, per il loro supporto e per aver sempre riposto la loro fiducia in me, Nico per i consigli e per l'amore che mi dimostra, i miei nuovi compagni di corso, per la loro compagnia durante i momenti di studio e di svago, e per chi è sempre stato al mio fianco incoraggiandomi e supportandomi.

A tutte queste persone rivolgo i miei più sinceri ringraziamenti.

