

UNIVERSITÀ DELLA CALABRIA

DIPARTIMENTO DI PIANIFICAZIONE TERRITORIALE

Dottorato di ricerca in

TECNOLOGIE E PIANIFICAZIONE AMBIENTALE

–XX CICLO–

SETTORE SCIENTIFICO DISCIPLINARE: ING/IND 22

***STUDIO DELLA POSSIBILITA' DI PRODUZIONE DI
PRODOTTI IN CERAMICA A PARTIRE DA SCARTI
INDUSTRIALI E MATERIE PRIME CALABRESI***

Supervisore
Prof. Ing. Alfonso Nastro

Dottorando
Dott. Ing. Mirko Guzzo

Coordinatore
Prof. Ing. Sergio d'Elia

ANNO ACCADEMICO 2006-2007

INDICE

SCOPO ED ARTICOLAZIONE DELLA RICERCA	<i>pag. 1</i>
---	---------------

CAPITOLO 1

MATERIE PRIME

<i>1.1 Materie prime argillose</i>	<i>pag. 3</i>
<i>1.1.1 Caolinite</i>	<i>pag. 3</i>
<i>1.1.2 Illite</i>	<i>pag. 7</i>
<i>1.1.3 Montmorillonite, bentonite, smectite</i>	<i>pag. 11</i>
<i>1.1.4 Clorite</i>	<i>pag. 14</i>
<i>1.2 Materie prime non argillose</i>	<i>pag. 18</i>
<i>1.2.1 Silice e silicati</i>	<i>pag. 18</i>
<i>1.2.2 Feldspati</i>	<i>pag. 26</i>
<i>1.2.3 Carbonati</i>	<i>pag. 31</i>
<i>1.3 Stato dell'arte nella scelta delle materie prime in Italia e nel mondo</i>	<i>pag. 36</i>

CAPITOLO 2

IL PROCESSO CERAMICO

<i>2.1 Evoluzione del processo ceramico – cenni storici</i>	<i>pag. 42</i>
<i>2.2 Macinazione</i>	<i>pag. 44</i>
<i>2.2.1 Caratteristiche dei materiali</i>	<i>pag. 45</i>
<i>2.2.2 Teoria della macinazione</i>	<i>pag. 46</i>
<i>2.2.3 Macinazione a secco</i>	<i>pag. 48</i>
<i>2.2.4 Macinazione ad umido discontinua</i>	<i>pag. 50</i>
<i>2.2.5 Macinazione ad umido continua</i>	<i>pag. 54</i>
<i>2.3 Atomizzazione</i>	<i>pag. 56</i>
<i>2.4 Pressatura</i>	<i>pag. 61</i>
<i>2.4.1 Sistemi di pressatura</i>	<i>pag. 61</i>
<i>2.4.2 Fasi di pressatura</i>	<i>pag. 63</i>

2.4.3	<i>Aspetti tecnologici delle polveri pressate</i>	<i>pag. 65</i>
2.4.4	<i>Difetti dopo pressatura</i>	<i>pag. 66</i>
2.4.5	<i>Sviluppi della pressatura</i>	<i>pag. 67</i>
2.5	<i>Essiccamento</i>	<i>pag. 68</i>
2.5.1	<i>Teoria dell'essiccamento</i>	<i>pag. 68</i>
2.5.2	<i>Ciclo di essiccamento</i>	<i>pag. 70</i>
2.5.3	<i>Macchine</i>	<i>pag. 72</i>
2.6	<i>Cottura</i>	<i>pag. 75</i>
2.6.1	<i>Trasformazioni in cottura</i>	<i>pag. 75</i>
2.6.2	<i>Il ciclo di cottura</i>	<i>pag. 77</i>
2.6.3	<i>Forni</i>	<i>pag. 78</i>

CAPITOLO 3

NORNE UNI – EN

3.1	<i>Osservazioni sulle norme</i>	<i>pag. 84</i>
	<i>NORMA EUROPEA EN 87</i>	<i>pag. 89</i>
	<i>NORMA EUROPEA EN 98</i>	<i>pag. 93</i>
	<i>NORMA EUROPEA EN 99</i>	<i>pag. 99</i>
	<i>NORMA EUROPEA EN 100</i>	<i>pag. 101</i>
	<i>NORMA EUROPEA EN 102</i>	<i>pag. 105</i>
	<i>NORMA EUROPEA EN 106</i>	<i>pag. 108</i>
	<i>NORMA EUROPEA EN 159</i>	<i>pag. 110</i>
	<i>NORMA EUROPEA EN 176</i>	<i>pag. 115</i>
	<i>NORMA EUROPEA EN 177</i>	<i>pag. 120</i>
	<i>NORMA EUROPEA EN 178</i>	<i>pag. 125</i>

CAPITOLO 4

STRUMENTI E MACCHINE

4.1	<i>Tecniche di caratterizzazione materie prime</i>	<i>pag. 130</i>
4.1.1	<i>Analisi diffrattometrica a raggi X (XRD)</i>	<i>pag. 130</i>
4.1.2	<i>Analisi termiche</i>	<i>pag. 132</i>

4.1.3	<i>Microscopia elettronica a scansione (SEM) e microanalisi (EDS)</i>	<i>pag. 136</i>
4.1.4	<i>Spettrofotometria ad assorbimento atomico</i>	<i>pag. 137</i>
4.2	<i>Strumenti di formatura e di controllo prodotto finito</i>	<i>pag. 140</i>
4.2.1	<i>Mulino (macinazione)</i>	<i>pag. 140</i>
4.2.2	<i>Setacciatore</i>	<i>pag. 140</i>
4.2.3	<i>Pressa da laboratorio 40 T</i>	<i>pag. 140</i>
4.2.4	<i>Stufa a convezione naturale (per essiccamento)</i>	<i>pag. 141</i>
4.2.5	<i>Forno a muffola (per cottura)</i>	<i>pag. 142</i>
4.2.6	<i>Isovacuum (assorbimento d'acqua)</i>	<i>pag. 142</i>
4.2.7	<i>Flex 1000 LX (carichi di rottura)</i>	<i>pag. 143</i>
4.2.8	<i>Abrasimetro DEEP (piastrelle non smaltate)</i>	<i>pag. 143</i>

PARTE SPERIMENTALE

CAPITOLO 5

ASPETTI DEL TERRITORIO DI ROSARNO

5.1	<i>Inquadramento geologico-strutturale dell'arco calabro-peloritano</i>	<i>pag. 144</i>
5.1.2	<i>Condizioni climatiche dell'area e aspetti morfologici</i>	<i>pag. 147</i>
5.1.3	<i>Caratteristiche geolitologiche</i>	<i>pag. 149</i>

CAPITOLO 6

CAMPIONAMENTO, CARATTERIZZAZIONE MATERIE

PRIME E SPERIMENTAZIONE PRELIMINARE

6.1	<i>Campionamento</i>	<i>pag. 151</i>
6.2	<i>Caratterizzazione delle materie prime provenienti dalle cave di Rosarno</i>	<i>pag. 154</i>
6.2.1	<i>Aspetto e pezzatura delle materie prime</i>	<i>pag. 154</i>
6.2.2	<i>Umidità percentuale</i>	<i>pag. 154</i>
6.2.3	<i>Analisi granulometrica per stacciatura (via secca)</i>	<i>pag. 155</i>

6.2.4	<i>Analisi chimica quantitativa</i>	<i>pag. 159</i>
6.2.5	<i>Analisi mineralogica mediante diffrazione a raggi X</i>	<i>pag. 160</i>
6.2.6	<i>Analisi termiche</i>	<i>pag. 162</i>
6.3	<i>Realizzazione di provini cilindrici pilota</i>	<i>pag. 166</i>
6.3.1	<i>Preparazione dei campioni: macinazione, essiccazione e umidificazione</i>	<i>pag. 166</i>
6.3.2	<i>Pressatura</i>	<i>pag. 167</i>
6.3.3	<i>Dimensioni medie, peso e aspetto dei provini “crudi”</i>	<i>pag. 167</i>
6.3.4	<i>Essiccazione, cottura e caratterizzazione</i>	<i>pag. 168</i>

CAPITOLO 7

RICERCA ED OTTIMIZZAZIONE DEI PARAMETRI DI PROCESSO PER LA REALIZZAZIONE DI PIASTRELLE

7.1	<i>Realizzazione di piastrelle ceramiche rettangolari</i>	<i>pag. 176</i>
7.1.1	<i>Determinazione della pressatura ottimale</i>	<i>pag. 177</i>
7.1.2	<i>Essiccazione</i>	<i>pag. 182</i>
7.1.3	<i>Determinazione della temperatura ottimale di cottura e classificazione delle piastrelle secondo le norme UNI-EN 99 (determinazione dell’assorbimento di acqua) e UNI-EN 100 (determinazione della resistenza a flessione)</i>	<i>pag. 183</i>
7.1.4	<i>Determinazione del tempo ottimale di permanenza in forno</i>	<i>pag. 191</i>
7.1.5	<i>Spettrografia elettronica a scansione (SEM) delle migliori miscele</i>	<i>pag. 194</i>
7.1.6	<i>Caratterizzazione delle piastrelle mediante le prove UNI-EN 98 (caratteristiche dimensionali e d’aspetto), UNI-EN 102 (resistenza all’abrasione profonda) e UNI-EN 106 (resistenza chimica)</i>	<i>pag. 197</i>
7.1.7	<i>Influenza della temperatura sulle caratteristiche del prodotto finale – Rassegna fotografica</i>	<i>pag. 204</i>
7.2	<i>Realizzazione di piastrelle a spessore minimo</i>	<i>pag. 207</i>
7.2.1	<i>Produzione e caratterizzazione a norma UNI-EN</i>	<i>pag. 207</i>

CAPITOLO 8

PRODUZIONE DI PIASTRELLE CERAMICHE MEDIANTE L'AGGIUNTA DI MATERIALI DI SCARTO

- 8.1 *Stato dell'arte sulla gestione dei materiali di scarto* pag. 211
- 8.2 *Fango proveniente dai processi di lavorazione dello zinco* pag. 214
- 8.2.1 *Caratterizzazione del fango mediante analisi chimico-fisiche* pag. 215
- 8.2.2 *Realizzazione e classificazione delle piastrelle secondo le norme UNI-EN 99 (determinazione dell'assorbimento di acqua) e UNI-EN 100 (determinazione della resistenza a flessione)* pag. 221
- 8.2.3 *Caratterizzazione delle piastrelle mediante le prove UNI-EN 98 (caratteristiche dimensionali e d'aspetto), UNI-EN 102 (resistenza all'abrasione profonda) e UNI-EN 106 (resistenza chimica)* pag. 224
- 8.2.4 *Prove di cessione delle piastrelle* pag. 226
- 8.3 *Materiale di scarto (chamotte) proveniente dall'industria ceramica* pag. 229
- 8.3.1 *Caratterizzazione della chamotte mediante analisi chimico-fisiche* pag. 230
- 8.3.2 *Realizzazione e classificazione delle piastrelle secondo le norme UNI-EN 99 (determinazione dell'assorbimento di acqua) e UNI-EN 100 (determinazione della resistenza a flessione)* pag. 233
- 8.3.4 *Caratterizzazione delle piastrelle mediante le prove UNI-EN 98 (caratteristiche dimensionali e d'aspetto), UNI-EN 102 (resistenza all'abrasione profonda) e UNI-EN 106 (resistenza chimica)* pag. 236
- 8.4 *Riciclo di fly ash all'interno di piastrelle ceramiche* pag. 241
- 8.4.1 *Caratterizzazione delle ceneri mediante analisi chimico-fisiche* pag. 243
- 8.4.2 *Realizzazione e classificazione delle piastrelle secondo le norme UNI-EN 99 (determinazione dell'assorbimento di acqua) e UNI-EN 100 (determinazione della resistenza a flessione)* pag. 245
- 8.4.3 *Caratterizzazione delle piastrelle mediante le prove UNI-EN 98 (caratteristiche dimensionali e d'aspetto), UNI-EN 102 (resistenza all'abrasione profonda) e UNI-EN 106 (resistenza chimica)* pag. 249
- 8.4.4 *Prove di cessione delle piastrelle* pag. 252
- 8.5 *Produzione di piastrelle ceramiche contenenti vetro proveniente dalla raccolta differenziata* pag. 254

8.5.1	<i>Caratterizzazione del vetro mediante analisi chimico-fisiche</i>	<i>pag. 254</i>
8.5.2	<i>Realizzazione e classificazione delle piastrelle secondo le norme UNI-EN 99 (determinazione dell'assorbimento di acqua) e UNI-EN 100 (determinazione della resistenza a flessione)</i>	<i>pag. 256</i>
8.5.3	<i>Caratterizzazione delle piastrelle mediante le prove UNI-EN 98 (caratteristiche dimensionali e d'aspetto), UNI-EN 102 (resistenza all'abrasione profonda) e UNI-EN 106 (resistenza chimica)</i>	<i>pag. 259</i>

SINTESI DEI RISULTATI OTTENUTI	<i>pag. 264</i>
CONCLUSIONI	<i>pag. 271</i>
BIBLIOGRAFIA	<i>pag. 272</i>
ALLEGATO	<i>pag. 279</i>

SCOPO ED ARTICOLAZIONE DELLA RICERCA

Il presente lavoro di tesi di dottorato rientra all'interno di una convenzione che l'Università della Calabria ha stipulato con la ditta Vecchio Prodotti in Ceramica S.r.l. per lo svolgimento di una ricerca industriale e precompetitiva inerente la possibilità di utilizzare materie prime prelevate da cave presenti nel comprensorio di Rosarno (Rc), per la produzione di materiali ceramici (piastrelle), con particolare riferimento all'utilizzo di scarti industriali.

A tale scopo la ricerca è stata sviluppata in tre fasi:

1. Inquadramento geo-morfologico del fronte di cava e caratterizzazione delle materie prime estratte: durante questa fase è stato necessario fare ricorso agli strumenti presenti nel Laboratorio di Chimica Applicata alla Tutela dell'Ambiente che hanno permesso di effettuare tutte le analisi di riconoscimento e classificazione dei materiali pervenuti.

2. Realizzazione di piastrelle ceramiche: è la fase centrale dello studio poiché ha permesso di definire i parametri ottimali dell'intero processo ceramico e di individuare le miscele migliori (a base di argilla, sabbia e feldspato) in grado di far assumere ad ogni manufatto buone caratteristiche meccaniche, porosimetriche e di aspetto.

In particolare sono stati ricercati e studiati diversi sistemi variando parametri quali:

- ✓ *composizione e natura delle miscele,*
- ✓ *pressione di formatura,*
- ✓ *tempi di cottura,*
- ✓ *temperature di cottura.*

Inoltre durante questa fase tutti i prodotti ottenuti (crudi e cotti) sono stati caratterizzati e classificati secondo le principali norme UNI-EN.

3. Riciclo di scarti industriali di origine calabrese all'interno delle migliori piastrelle ottenute: l'ultima fase del lavoro ha riguardato l'introduzione di quattro scarti di natura industriale (fango, chamotte, fly ash e vetro) all'interno dei migliori impasti ceramici ottenuti durante la fase 2. E' stata definita la quantità di scarto ottimale introdotta tale da

non provocare peggioramenti né dal punto di vista meccanico né dal punto di vista porosimetrico. Anche in questo caso tutte le piastrelle ottenute sono state caratterizzate e classificate secondo le più importanti norme UNI-EN.

CAPITOLO 1

MATERIE PRIME

Nel primo capitolo vengono analizzate, in maniera dettagliata, tutte le materie prime impiegate nell'industria ceramica. È stata fatta la distinzione tra le materie prime argillose, costituite principalmente da Caolinite, Illite, Montmorillonite, Bentonite, Smectite e Clorite e le materie prime non argillose, comprendenti Silice e Silicati, Feldspati e Carbonati.

In ultima analisi è stato messo in evidenza lo stato dell'arte nella scelta di tali materiali sia in Italia che nel mondo.

1.1 MATERIE PRIME ARGILLOSE

I materiali argillosi sono prevalentemente rappresentati da una associazione di minerali chiamati fillosilicati. Il motivo strutturale è costituito da un tetraedro, con al centro il silicio ed ai vertici l'ossigeno. In alcuni casi l'alluminio può sostituire il silicio al centro del tetraedro. Altro elemento strutturale è l'ottaedro, con al centro ioni trivalenti (Al, Fe⁺³) o bivalenti (Fe⁺², Mg) e ai vertici ossigeno o (OH). Le varie combinazioni degli strati tetraedrici, rispetto a quelli ottaedrici unitamente alla carica d'interstrato, determinano i differenti tipi di minerali fillosilicatici.

1.1.1 Caolinite

La caolinite si presenta in aggregati terrosi o argillosi, piuttosto friabili (caolino), di colore variabile dal grigio giallastro al bruno, secondo le impurezze presenti. È tenera, molto leggera e, impastata con acqua, diventa plastica e malleabile.

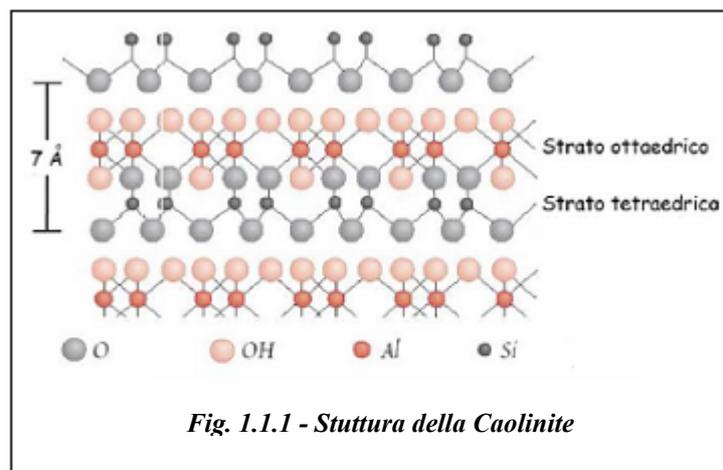


Fig. 1.1.1 - Struttura della Caolinite

Solubile in acido solforico concentrato a caldo, infusibile, si

disidratata tra i 390°C e i 450°C. La struttura mineralogica è caratterizzata da un motivo reticolare dato da doppi strati, formati dall'unione di uno strato semplice di tetraedri SiO₄ con uno strato semplice di ottaedri AlO₂ (OH)₄ (figura 1.1.1). L'unità strutturale che ne risulta ha il piano inferiore degli atomi di ossigeno dello strato tetraedrico in comune con il piano superiore degli atomi di ossigeno dello strato ottaedrico.

Nell'elemento base caolinitico i due foglietti "si legano" procedendo alla sostituzione di un ossidrile (OH⁻) di ciascun ottaedro con la condivisione dell'atomo di ossigeno, posto ai vertici dei tetraedri, che disponeva di una carica libera. L'anione ossidrile (OH⁻) è bilanciato dai cationi di alluminio di due ottaedri contigui. Con quest'accoppiamento la struttura della caolinite risulta elettricamente neutra; essa può ripetersi per un elevato numero di volte (in senso verticale) conservando la stessa distanza tra piani eguali e prossimi. In questa "rigidità strutturale" risiede la spiegazione della non espansibilità del reticolo conservata nonostante che le forze che mantengono in essere la struttura siano deboli (Van der Waals e legami a idrogeno).

La composizione chimica generale è la seguente:



Ove

- ✓ X è l'elemento in posizione tetraedrica (Si⁴⁺ e, come variante, Al³⁺ ed Fe³⁺ che portano alla deficienza di una carica positiva della struttura).

Riconoscimento. Le principali riflessioni osservabili con l'analisi diffrattometrica sono,

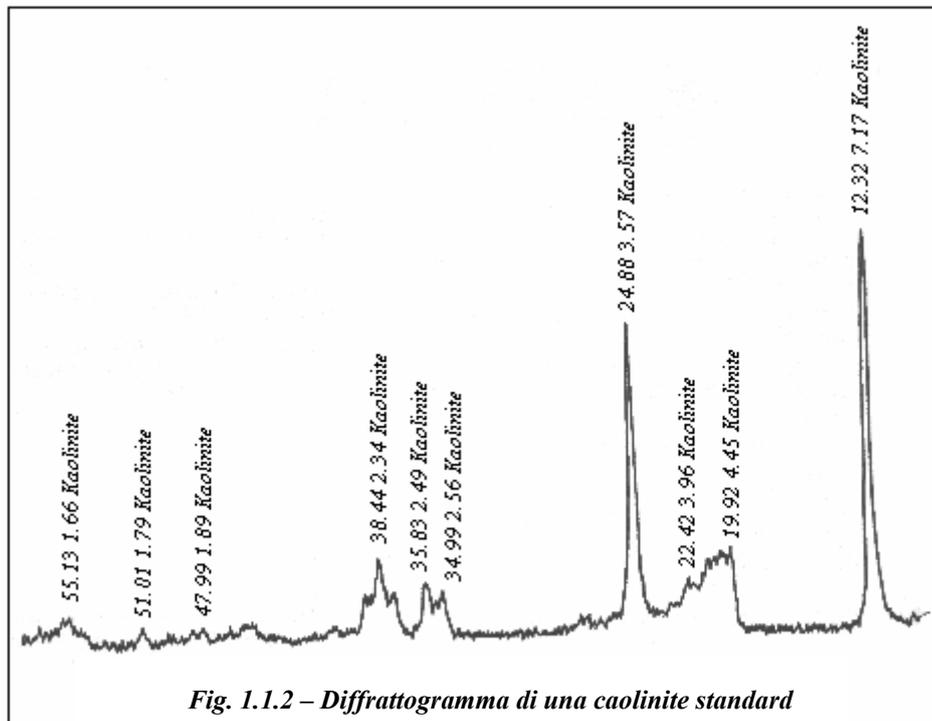


Fig. 1.1.2 – Diffrattogramma di una caolinite standard

per la caolinite, quelle relative ai piani basali: 7.17 Å, 3.57 Å, 2.34 Å, 1.79 Å (figura 1.1.2). La caolinite può essere ben cristallizzata (tutte le riflessioni, basali e non, sono nette) oppure altamente disordinata (riflessioni basali meno intense e con picchi più larghi). Il grado di disordine può essere definito numericamente da un “indice di cristallinità”.

Il diagramma dell’analisi termodifferenziale (DTA) presenta un netto picco endotermico

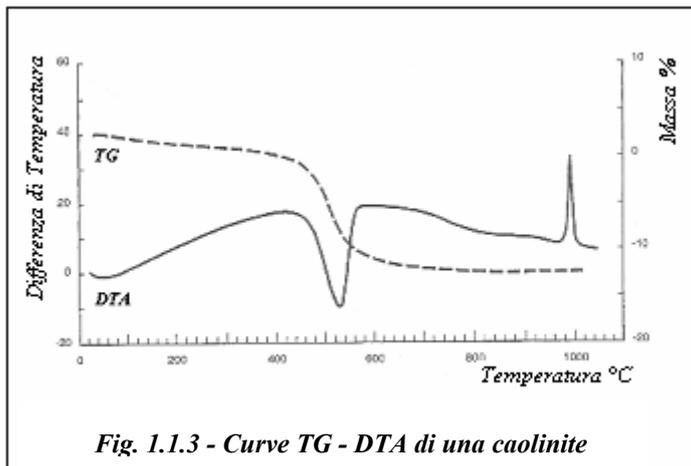


Fig. 1.1.3 - Curve TG - DTA di una caolinite

a 580–600°C dovuto alla trasformazione della caolinite in metacaolino 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

allumina. Corrispondentemente l’analisi termogravimetrica (TG) presenta una forte perdita in peso attorno ai 520–580 °C, quando cioè si realizza la perdita dell’acqua di cristallizzazione; nessuna osservazione si osserva invece verso i 980 °C, dato che questa reazione esotermica è dovuta alla liberazione di energie di legame e non all’allontanamento di materia (figura 1.1.3).

La dilatomètria (figura 1.1.4) è caratterizzata fino a 450°C da una debole dilatazione a

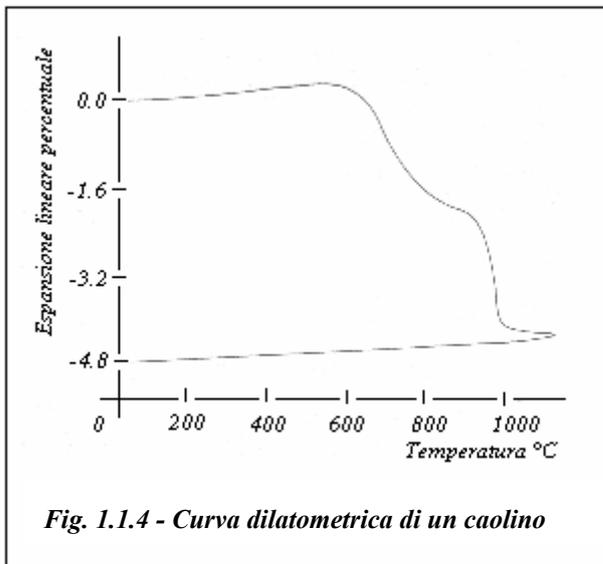


Fig. 1.1.4 - Curva dilatometrica di un caolino

cui fa seguito (oltre i 550°C) una prima fase di ritiro connessa con l’eliminazione degli ossidrili OH⁻ (che si protrae sin verso gli 880°C) seguita da una seconda fase di contrazione, più marcata, connessa con l’inizio delle reazioni di sinterizzazione. A partire da 960°C inizia la ricristallizzazione che porta ad una fine struttura cristallina disseminata in una matrice vetrosa

che si fa via via più plastica al crescere della temperatura.

Giacimenti e tecniche di coltivazione. La genesi di questi giacimenti è connessa con la trasformazione dei minerali feldspatici delle rocce cristalline e l'allontanamento dei cationi alcalini (sodio e potassio). Nei rari casi che hanno dato luogo alla formazione di caolino praticamente puro (solitamente da filoni feldspatici) esso presenta colorazione bianco-latte, scarsa plasticità, superficie untuosa e lascia un velo biancastro persistente sulle dita. Solitamente però i giacimenti caolinici sono miscele di caolinite, quarzo e feldspati a cui talvolta vanno aggiunti ossidi di ferro e miche. I depositi di caolino sono generalmente di origine primaria, cioè permangono dove preesistevano le rocce madri e non hanno quindi subito trasporti; i giacimenti secondari sono stati invece oggetto di allontanamenti e rideposizioni in ambiente acquoso (generalmente lacustre) che hanno concentrato e selezionato le particelle più fini inquinandole però con materiali di origine vulcanica vegetale.

Notevoli sono le differenze esistenti tra i giacimenti di caolino (scarsamente plastico) e quelli di argille caoliniche. Questi ultimi, sempre di origine secondaria, presentano grande plasticità (ball-clay) in conseguenza della selezione granulometrica che ha spostato lo spettro verso i termini più fini e delle aggiunte di materiali plasticizzanti (elementi vegetali e carboniosi). Tali sostanze possono far assumere colorazioni scure alla materia prima che comunque ritorni al primitivo candore dopo cottura in conseguenza della sublimazione degli inquinanti.

I più importanti giacimenti di caolino e di argille caoliniche sono concentrati in Inghilterra, Germania e Stati Uniti. In Italia è stato sfruttato un deposito presso Santa Severa (Lazio) mentre vi sono limitati indizi di giacimenti in poche altre regioni.

Il più antico metodo industriale impiegato nell'estrazione della caolinite dalla roccia madre si avvale di potenti getti di acqua ad alta pressione che vengono diretti contro le pareti del deposito con il risultato di allontanare, sospesa in acqua, la frazione caolinica. La sospensione viene poi raccolta in grandi vasche di sedimentazione. Molto diffuse sono anche le tecniche con estrazione fortemente selettiva, preceduta da campionature sistematiche ed esami di laboratorio che forniscono le indicazioni che permetteranno di procedere ad una corretta coltivazione. La tecnica prevede per le cave uno sviluppo a gradoni con impiego di draghe e ruote idrauliche che prelevano in continuazione e alimentano una serie di nastri adibiti al trasporto dell'argilla fino ai magazzini.

Utilizzo industriale: ci si riferisce soprattutto alle "ball-clay" che di norma vengono impiegate "tal quali", tutt'al più procedendo ad una miscelazione di vari tipi con

caratteristiche differenti con lo scopo di fornire agli utilizzatori dei “blended” stabilizzati nei comportamenti ceramici. Le ball-clay trovano applicazioni in una vasta gamma di prodotti ceramici (sanitari, piastrelle, vasellame, ecc.) con funzioni di leganti plastificanti. Le percentuali di impiego variano da prodotto a prodotto. In genere la percentuale di utilizzo nelle piastrelle da rivestimento varia da 25 a 35 %, mentre nelle piastrelle da pavimento varia tra il 25 ed il 40 %. Nel campo delle fritte e degli smalti i materiali caolinitici, purificati tramite tecniche ad umido, trovano poi utilizzo come componente delle miscele da fondere e come additivo plasticizzante aggiunto alle fritte in fase di macinazione.

I caolini meno puri vengono impiegati nella realizzazione di refrattari alluminosi ove agiscono da apportatori di allumina.

È da osservare però che soltanto una piccola percentuale di caolino trova sbocco nel campo ceramico mentre quasi il 90 % è impiegato nell’industria cartaria ove trova due distinti utilizzi: come caricante e come ricoprente superficiale.

1.1.2 Illite

L’illite è il minerale argilloso più comune delle argilliti e degli scisti argillosi, ed è presente in molte altre rocce sedimentarie. Esso si forma per alterazione dei silicati, in particolare dei feldspati, per alterazione di altri minerali argillosi per diagenesi, per degradazione della muscovite o per ricristallizzazione di sedimenti colloidali.

L’unità base strutturale è formata da due foglietti tetraedrici che ne racchiudono uno

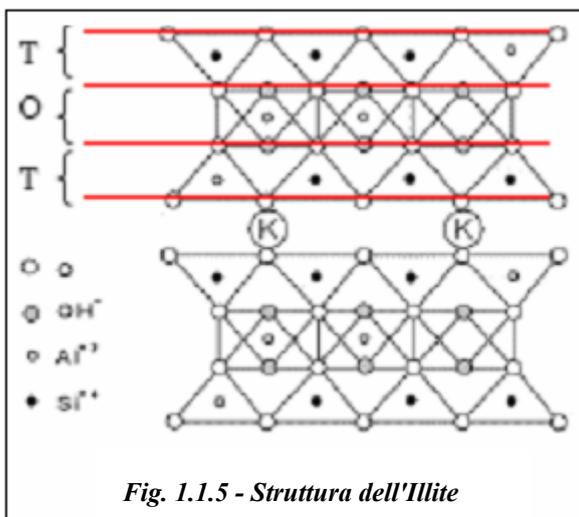


Fig. 1.1.5 - Struttura dell'Illite

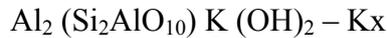
ottaedrico (forma triottaedrica), e risulta praticamente uguale a quella della montmorillonite salvo che alcuni cationi di silicio sono sempre sostituiti da alluminio a cui si aggrega il potassio che bilancia l’equilibrio elettrico della struttura (figura 1.1.5).

Le differenze strutturali tra illite e mica risiedono in una minor quantità di sostituzione di silicio con alluminio e,

pertanto in un inferiore aggregamento di potassio; inoltre l’illite può contenere molecole d’acqua interstratificate.

Oltre alle illiti di forma triottaedrica se ne conoscono altre diottaedriche (un foglietto di tetraedri con uno di ottaedri). Per alterazione queste ultime passano alla montmorillonite mentre le prime si trasformano in vermiculite. Il rapporto $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ (considerando le sostituzioni nel foglietto ottaedrico) varia da 2 a 4; frequentemente risulta pari a 3.

La formula chimica dell'illite è la seguente:



Ma non è completamente definibile; l'alluminio sostituisce il silicio con meno frequenza e, di conseguenza, si richiederà la presenza di meno potassio.

Riconoscimento. L'identificazione della specie tramite analisi diffrattometrica ai raggi

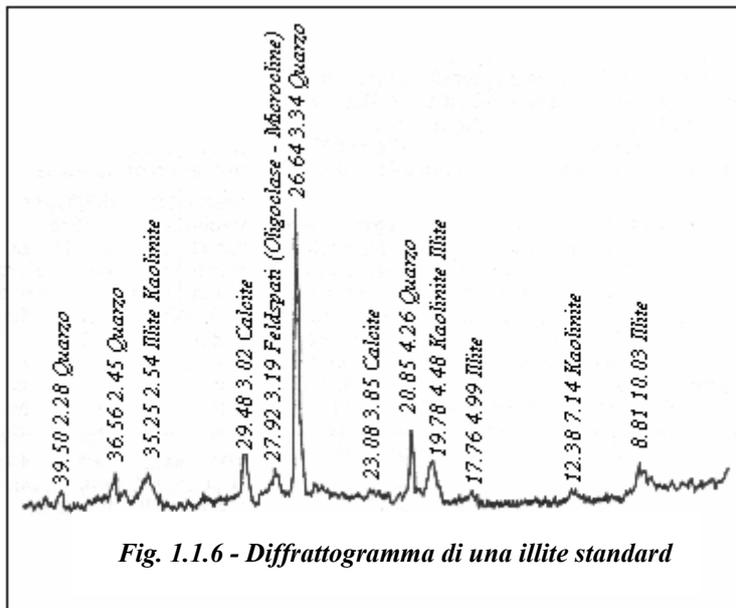


Fig. 1.1.6 - Diffrattogramma di una illite standard

X comporta l'osservazione delle diffrazioni dei piani basali (figura 1.1.6). Tale analisi mette in evidenza il politipismo dell'illite, con due varianti strutturali (1M e 1Md) aventi in comune una intensa riflessione basale a circa 10 Å, che presenta un picco piuttosto largo e asimmetrico verso i bassi angoli, e altri picchi

intensi a 4.99, 2.54 e 4.48 Å. Nel politipo 1Md poi non si ritrovano alcune riflessioni non basali tipiche del politipo 1M = 3.66, 1.99, 2.68 Å.

Il diagramma dell'analisi termodifferenziale (DTA) mostra il primo picco endotermico attorno ai 140°C (allontanamento dell'acqua zeolitica) a cui fa seguito un secondo verso i 600°C (eliminazione degli ossidrili). Verso i 900°C si ha la formazione di silico-alluminati alcalini e, in presenza di calcio, di alluminati di calcio, silicati di calcio e ferriti di calcio; tali neoformazioni vengono segnalate da un picco esotermico (figura 1.1.7).

L'analisi termogravimetrica segnala moderate perdite di peso in

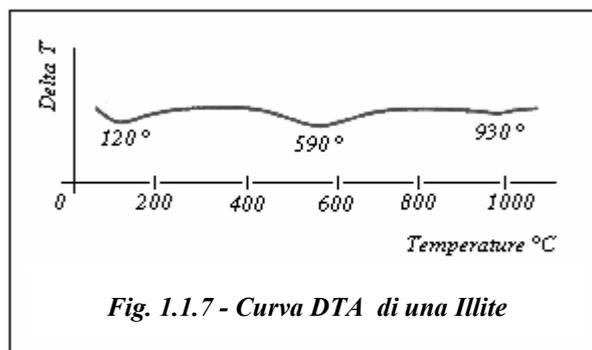


Fig. 1.1.7 - Curva DTA di una Illite

corrispondenza dell'allontanamento dell'acqua di interstrato e di reticolo.

La curva dilatometrica (figura 1.1.8) mostra una normale dilatazione iniziale fino a 500°C; tra i 550 e i 600°C si osserva una leggera espansione, presumibilmente associata alla presenza di quarzo. A partire da 600°C si manifesta il ritiro legato alla perdita dell'acqua di reticolo, il quale tuttavia risulta bilanciato da un rigonfiamento generalmente dovuto alla presenza di sostanze organiche. Questo fenomeno parassita persiste fino a circa 800–820 °C. Infatti da 600°C a oltre 800°C si osserva il tipico “pianerottolo” (condizione di assenza di variazioni dimensionali) a cui fa seguito una contrazione quasi verticale dovuta alla deformazione plastica del provino sotto

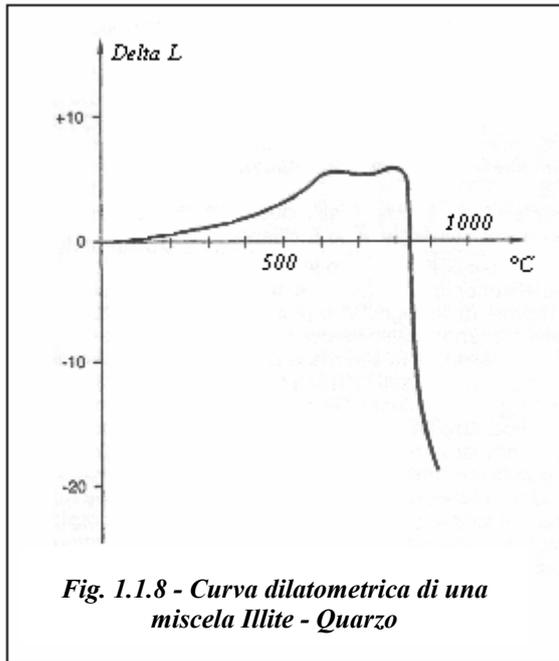


Fig. 1.1.8 - Curva dilatometrica di una miscela Illite - Quarzo

la spinta del sistema di leveraggio del dilatometro.

A volte ci si trova con illiti meno inquinate da sostanze organiche ma contenente quantità non trascurabile di calcare. Il comportamento classico risulta turbato da un forte fenomeno di espansione tra 800 e 850°C. Si tratta della decomposizione del carbonato di calcio che libera brutalmente anidride carbonica. Questo gas esce con difficoltà dal materiale per un fenomeno di alveolazione in superficie ed ha la tendenza a far gonfiare il campione in conseguenza della pressione gassosa che si stabilisce nei pori interni.

Giacimenti e tecniche di coltivazione. La classica origine di tali giacimenti è legata a deposizioni sedimentarie. Naturalmente non si incontrano mai depositi costituiti esclusivamente da questo minerale che, invece, si trova associato a: clorite, montmorillonite, caolinite, quarzo, ecc.

I giacimenti argillosi prevalentemente illitici storicamente più ampiamente utilizzati dall'industria ceramica sono quelli dell'Appennino emiliano (Italia). Le formazioni rocciose coltivate sono le “Argille azzurre” plio–pleistoceniche (argille per maiolica) la “Formazione di Antognola” e le argille del gruppo delle arenarie di Bismantova (argille per cottoforte e semigres) e quelle rosse di età cretaceo–eocenica. Le cave dell'Appennino Emiliano sono del tipo a “mezza costa” e vengono coltivate con la tecnica di grippaggio e ruspaggio. Tale tecnica presenta caratteristiche apprezzabili;

essa infatti consente di operare su vaste superfici realizzando grandi movimenti di materiale con riduzione dei costi unitari, condurre i lavori con notevole elasticità isolando eventuali aree non idonee a impiegare le stesse macchine operatrici per lo spostamento ed il trattamento dell'argilla estratta. Quest'ultima serie di interventi ha luogo sul piazzale di cava ove il materiale viene distribuito con uno spessore di 15–20 cm lasciandolo tutto il giorno esposto al sole ed avendo cura di smuoverlo onde esporre ai raggi anche quella parte che, casualmente, viene a trovarsi coperta.

In Europa sono ben noti i giacimenti ungheresi di illite bianca associata a montmorillonite nella ex Cecoslovacchia e i vasti giacimenti utilizzati recentemente dai produttori di gres Porcellanato e monocottura chiara in Ucraina.

Utilizzo industriale. L'utilizzo principale delle argille illitiche è senza dubbio quello ceramico, in particolare nel settore delle piastrelle, sia da rivestimento ad alta porosità che da pavimento a media e bassa porosità. Le piastrelle formate partendo da materie prime prevalentemente illitiche presentano i seguenti comportamenti:

- ✓ Normale espansione di post – pressatura;
- ✓ Buona resistenza meccanica alla flessione dei crudi;
- ✓ Attorno ai 1100°C la variazione dimensionale oscilla attorno al 5 – 8% con valori di assorbimento d'acqua da 0 al 5 % (purchè siano assenti i carbonati);
- ✓ Anche la resistenza meccanica dei cotti risente marcatamente dalla presenza o dalla assenza dei carbonati: nel primo caso si registrano valori decisamente più bassi (da 100 a 200 Kg / cm²) nel secondo si superano facilmente i 200 Kg / cm².

Nel complesso le piastrelle ottenute da queste materie prime risultano piuttosto greificabili. Quelle prive di carbonati raggiungono la completa vetrificazione a 1050 – 1080°C; quelle carbonatiche risultano leggermente più refrattarie e passano allo stato vetroso oltre i 1100°C con crollo improvviso. I colori dei cotti variano dal rosa salmone al verde-giallastro nel caso delle argille ricche in carbonati; le altre invece presentano tonalità dal rosso molto carico a temperature più basse e passano al bruno testa di mogano quando hanno il sopravvento le reazioni allo stato liquido.

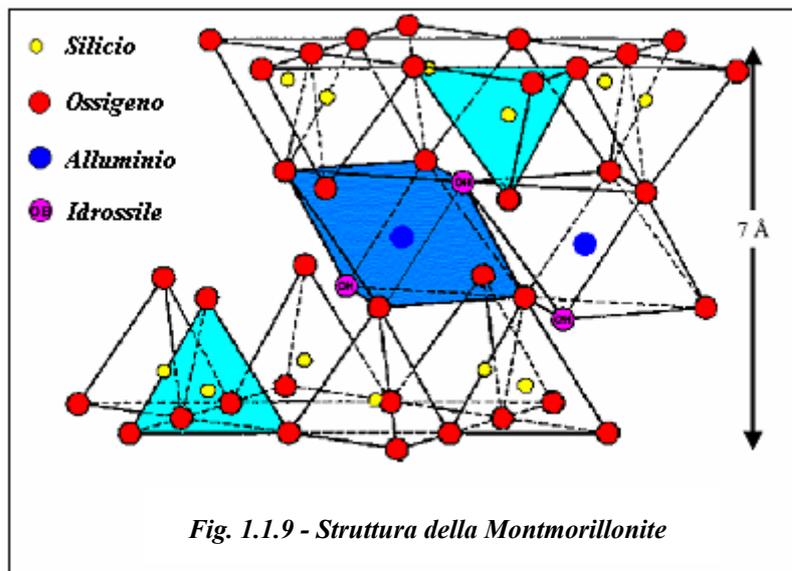
Le argille illitiche cuocenti bianco possono essere impiegate in certi settori in alternativa alle argille caolinitiche (ad esempio come supporti in polvere o come caricanti). Alcuni tipi “cuocente rosso” trovano impiego nella produzione di materiali espansi leggeri utilizzati dall'edilizia; in questo caso devono contenere sostanze che in cottura facciano espandere il materiale.

1.1.3 Montmorillonite, bentonite, smectite

Sono tutti termini che individuano una famiglia di argille che si è formata per alterazione di rocce vulcaniche, o vulcanoclastiche come: rioliti, basalti e lipariti. L'origine del termine Montmorillonite viene dalla località di Montmorillon (Francia) dove è stato localizzato e identificato questo minerale. L'origine della parola Bentonite è connessa con la località di Fort Benton (USA) dove si trova un importante giacimento di questa materia prima. Smectite è un termine alternativo a montmorillonite. La bentonite degli USA deriva da alterazioni sul posto di ceneri vulcaniche, accumulate dentro una formazione del Cretaceo. Diffusa è pure la genesi di tipo sedimentario, ove la montmorillonite, si presenta con strati o lenti spessi anche vari metri.

Con il termine bentonite s'intende una roccia a prevalente natura montmorillonitica caratterizzata da enorme rigonfiamento quando viene posta a contatto con acqua.

La bentonite, o montmorillonite, è un minerale della famiglia delle smectiti caratterizzato da una struttura lamellare cristallina. La struttura base (triottaedrica) è



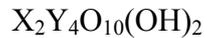
formata da due piani tetraedrici che ne racchiudono un ottaedro (figura 1.1.9). Le forze che legano i cristalli dei minerali di questo gruppo sono particolarmente deboli. Infatti non vi sono legami idrogeno

(come nella caolinite) in quanto non vi è possibilità di contatto tra strati ottaedrici e tetraedrici appartenenti a strutture basi differenti. Il solo legame esistente è costituito dalle deboli forze di Van der Waals e pertanto risulta estremamente facile l'inserimento di molecole d'acqua con il risultato di far "espandere" la struttura cristallina sino a quasi sei volte il volume originale.

La maggiore reattività della famiglia della montmorillonite (rispetto ad esempio a quella della caolinite) deriva dalla disponibilità delle facce interne che delimitano ciascuna "struttura base" in quanto tali elementi sono facilmente separabili tra loro. Una

caratteristica della montmorillonite che rende conto di una parte dei comportamenti peculiari sono le estremamente ridotte dimensioni delle particelle. Vi è poi una forte diversità tra le montmorilloniti sodiche e calciche: le prime fanno registrare valori di plasticità e di capacità di scambio ionico molto più elevati.

La composizione chimica generale è la seguente:



Ove

- ✓ X è un catione alluminio trivalente e sostituito magnesio bivalente più cationi mono o bivalenti che si aggregano alla struttura per bilanciare le sostituzioni elettricamente non equilibrate.
- ✓ Y è un catione silicio tetraivalente e sostituito alluminio trivalente più cationi mono e bivalenti che si aggregano alla struttura per bilanciare le sostituzioni elettricamente non equilibrate.

Riconoscimento. La grande finezza delle particelle della montmorillonite pone seri problemi all'indagine diffrattometrica (figura 1.1.10). Alla distanza reticolare di 12,5 Å si rivela un riflesso che si sposta verso un angolo più basso in caso di glicolazione del campione e collassa dopo riscaldamento a 550°C.

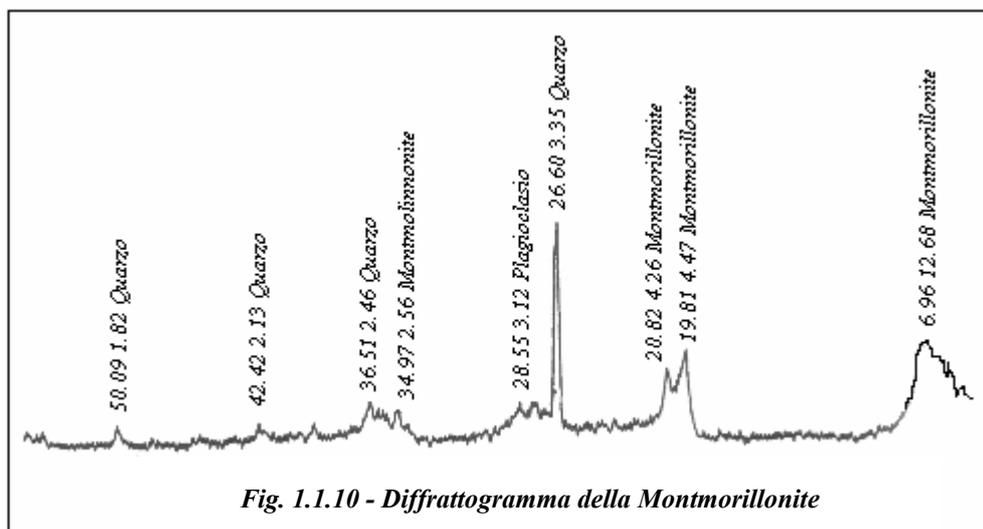


Fig. 1.1.10 - Diffratogramma della Montmorillonite

Il diagramma dell'analisi termodifferenziale (DTA) presenta due picchi endotermici

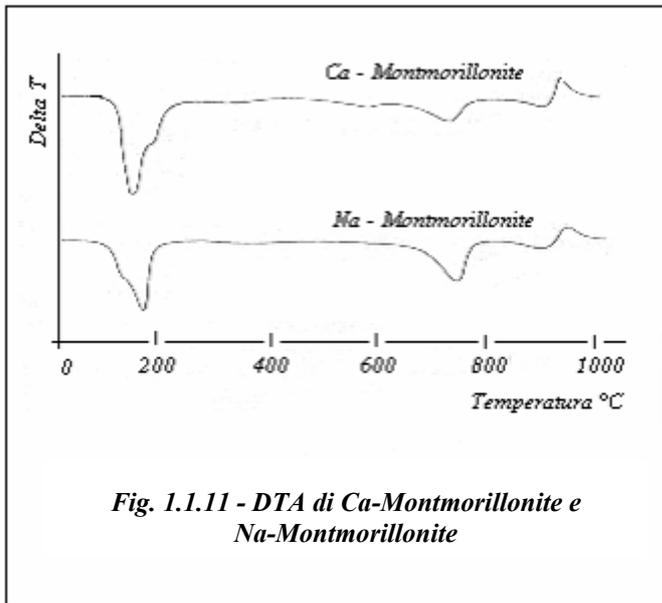


Fig. 1.1.11 - DTA di Ca-Montmorillonite e Na-Montmorillonite

rispettivamente a 180°C e tra 450°C e 650°C dovuti, il primo all'allontanamento dell'acqua di interstrato ed il secondo all'allontanamento degli ossidrili OH⁻ (figura 1.1.11). L'analisi termogravimetrica (TG) mostra, in corrispondenza dei picchi endotermici delle DTA, due perdite di peso a 180°C e tra 450/650°C. La dilatometria (figura 1.1.12) presenta una prima

contrazione verso i 180°C a cui fa seguito una nuova espansione; verso i 900°C ha inizio la contrazione legata allo sviluppo delle reazioni di sinterizzazione ed al rammollimento del provino.

Giacimenti e tecniche di coltivazione. Una parte rilevante delle argille a natura montmorillonitica si è formata per alterazione meteorica ed idrotermale di rocce vulcaniche o vulcanoclastiti (rocce piroclastiche e breccie vulcaniche). La bentonite del Wyoming è il risultato dell'alterazione in situ di ceneri vulcaniche accumulate entro una formazione cretacea. È poi diffusa anche la genesi sedimentaria. I giacimenti di questo tipo si presentano con strati di spessore anche di vari metri; quelli idrotermali possono avere forme irregolari che complicano l'attività estrattiva.

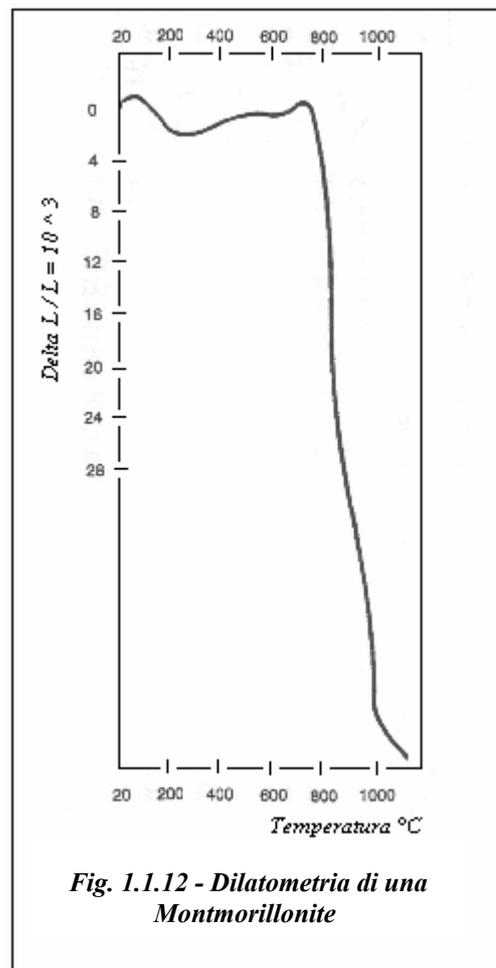


Fig. 1.1.12 - Dilatometria di una Montmorillonite

In Europa si trovano giacimenti importanti in Gran Bretagna, Francia, Italia (Sardegna ed isola di Ponza). Negli USA sono assai noti i depositi cretacei del Wyoming (bentonite), ed altri sono ubicati in Arizona, Texas e Nevada. Altri importanti

giacimenti sono segnalati in Sud-america (Argentina), Asia (India e Giappone) e Sud-Africa.

Le cave aperte su giacimenti argillosi prevalentemente montmorillonitici operano a “cielo aperto”. Tuttavia la coltivazione di questi depositi non può prescindere dall’altissima plasticità della materia prima e della grande facilità d’imbibizione (non è infrequente operare con materiale contenente tra il 15 ed il 25% d’acqua). Di fronte a questi problemi si tende ad operare con escavatori idraulici o con draghe a ruota idraulica. Tale equipaggiamento consente una estrazione più selettiva e permette di coltivare con accuratezza ampi banchi con spessori non particolarmente rilevanti.

Utilizzo industriale. I giacimenti montmorillonitici sono caratterizzati da una forte presenza di particelle colloidali e da una elevata plasticità. Piastrelle formate da materie prime costituite in porzione rilevante da minerali della famiglia della montmorillonite hanno interessanti comportamenti:

- ✓ bassa espansione post-pressatura;
- ✓ elevatissima resistenza meccanica dei crudi;
- ✓ fortissimo ritiro in essiccazione;
- ✓ variazione dimensionale post-cottura oscillante tra il 5 ed il 10% (ritiro).

L’utilizzo nell’industria ceramica delle argille prevalentemente montmorillonitiche è fortemente limitato dal loro comportamento fisico-tecnologico; tra l’altro esse interferiscono in modo molto negativo sulle proprietà reologiche delle barbotine. La bentonite, quando idratata, rigonfia enormemente ed assume l’aspetto di un gel colloidale. In pratica il solo impiego che se ne fa è come additivo plasticizzante di composizioni magre in percentuali non superiori al 4-5%.

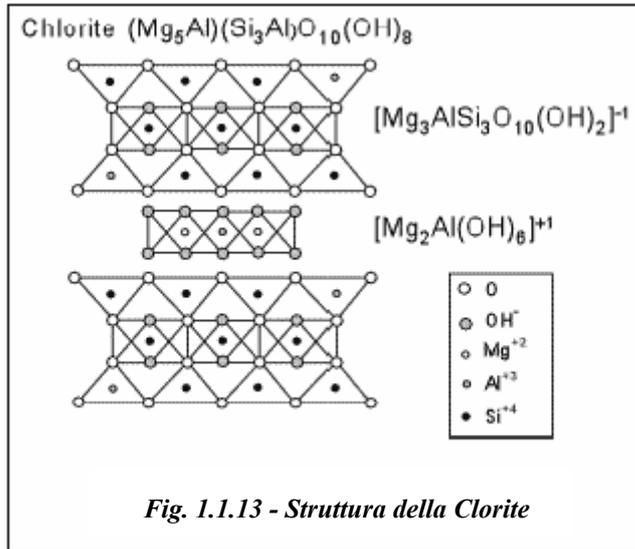
La bentonite trova largo impiego anche in altri settori. Il suo più importante impiego, infatti, è quello di costituente principale dei fanghi che vengono impiegati nelle esecuzioni delle trivellazioni petrolifere. Altri interessanti settori sono quelli della chiarificazione di bevande alcoliche e della decolorazione.

1.1.4 Clorite

Il termine clorite deriva dal greco “*chloros*”, che significa verde, per il colore con il quale si presentano i suoi giacimenti, a causa della presenza di ferro ridotto. La clorite lega la sua origine dei depositi a sedimentazioni in ambiente marino. I minerali della famiglia delle cloriti, possono derivare direttamente dalla roccia madre, in quanto presentano una

notevole stabilità, oppure essersi formati, in presenza di azioni di dilavamento, su silicati ricchi di ferro e magnesio, tipo biotite o anfiboli.

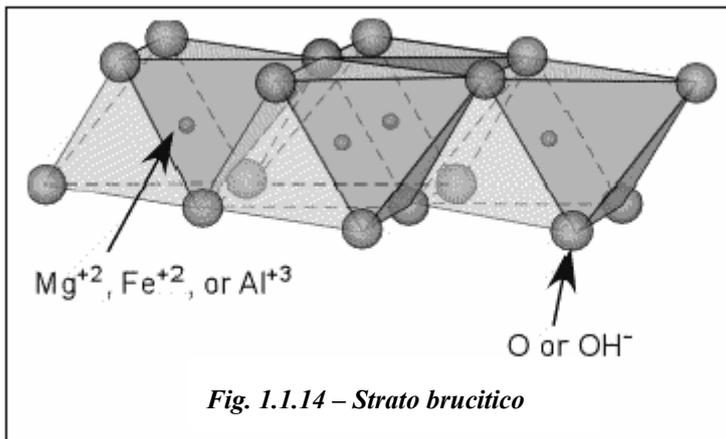
Dal punto di vista mineralogico la clorite è un minerale lamellare avente aspetto che ricorda quello della mica. La struttura classica della clorite è formata dall'associazione



alternativa di un “foglietto” di tipo micaceo (ove un piano ottaedrico Al^{3+} od Mg^{2+} si trova tra due piani esagonali di tetraedri di silice) con uno di tipo brucitico (caratterizzato da un reticolo esagonale piano di tetraedri di silice centrati da un catione). Lo stato brucitico è formato da due strati di ioni OH^- i quali racchiudono ioni positivi come

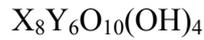
Mg^{2+} , Fe^{2+} , o Al^{3+} al centro degli ottaedri (figura 1.1.13). La carica totale dello strato è positiva e neutralizza totalmente o parzialmente la carica negativa dello strato T-O-T. In quest'ultimo l'eccesso di carica negativa viene bilanciata da cariche positive assorbite dall'esterno sulla superficie

La maggior parte dei minerali cloritici ha struttura triottaedrica, tuttavia sono identificate anche forme diottaedriche. Sono segnalati casi di cloriti degradate con



presenza del fenomeno dell'espansione reticolare conseguente alla capacità di assorbire acqua zeolitica per fenomeni di weathering che hanno agito sul “foglietto” brucitico (figura 1.1.14).

La struttura mineralogica deriva da quelle dei due foglietti micaceo e brucitico associati. La composizione dei foglietti micacei è la seguente:



Dove: X è dovuto a Si^{++} ed Y è dovuto a Mg^{2+} o Fe^{2+} . Quella dei foglietti brucitici è invece:



Dove: X è costituito da Mg^{2+} , Al^{3+} o Fe^{2+}

Quando nella struttura micacea un Si^{++} sostituisce un Al^{3+} , la differenza di carica elettrica che si viene a creare è equilibrata da un eccesso di carica del foglietto brucitico che si genera in conseguenza della sostituzione di Al^{3+} con Mg^{2+} .

La formula teorica della vera clorite è la seguente:



L'oscillazione del valore di x (che può variare da 1 a 2) e la natura dei sostituenti portano alla formazione di differenti varietà.

Riconoscimento. Non essendo noti giacimenti prevalentemente cloritici le analisi che si effettuano fanno riferimento a giacimenti di red-bed a medio basso tenore di carbonati. Per quanto riguarda l'identificazione mineralogica ai raggi X le caratteristiche riflessioni angolari (per radiazioni Cu K α) sono rilevabili a 6.2°, 12.5° e 25.1°; a queste

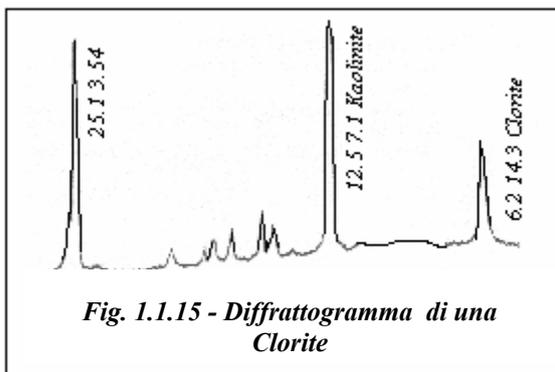


Fig. 1.1.15 - Diffratogramma di una Clorite

corrispondono distanze reticolari rispettivamente di 14.2; 7.1 e 3.55 Å (figura 1.1.15).

La diffrazione di 12.5° coincide con quella del piano 001 della caolinite per cui facilmente ne possono derivare interpretazioni non corrette. Per evitare

questo inconveniente si ripete l'analisi preriscaldando il campione a 550-600 °C; in questo caso i riflessi basali rilevati a 12.5° e 25.1° vengono annullati mentre si rinforza nettamente quello di 6.2°.

L'analisi termodifferenziale (DTA) dà origine a diagrammi caratterizzati da un picco endotermico a 550 – 650°C corrispondente all'allontanamento degli ossidrilici, seguito da una serie di picchi

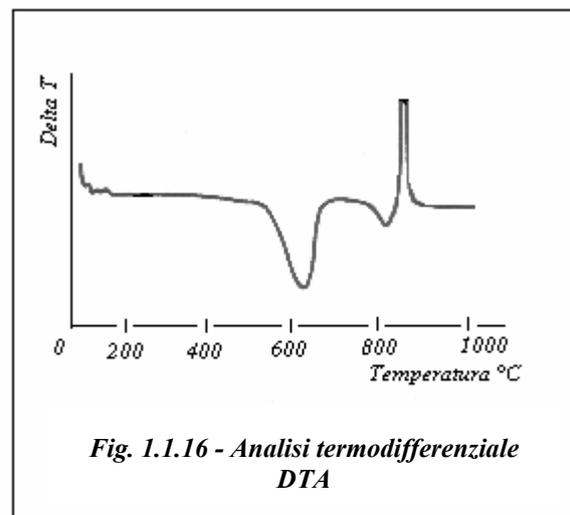


Fig. 1.1.16 - Analisi termodifferenziale DTA

dovuti alla combinazione di una ulteriore deidrossilazione ed una ricristallizzazione (figura 1.1.16).

Corrispondentemente l'analisi termoponderale (TG) presenta due punti di marcata perdita di peso. La dilatomètria del crudo non mostra perdita di peso a bassa temperatura per allontanamento di acqua zeolitica. La curva prosegue poi con un incremento (più o meno accentuato) fino verso gli 800°C a cui fa seguito la fase di contrazione in corrispondenza dell'inizio del rammollimento del provino.

Giacimenti e tecniche di coltivazione. L'origine dei depositi contenenti cloriti è legata a sedimentazioni soprattutto in ambiente marino. I minerali della famiglia delle cloriti possono derivare direttamente dalla roccia madre (minerali detritici) in quanto presentano una notevole stabilità od essersi formati a spese di silicati ricchi di Ferro e Magnesio, quali ad esempio biotite ed anfiboli in presenza di un dilavamento poco spinto. Non si hanno comunque notizie di giacimenti costituiti prevalentemente da cloriti.

Alcuni dei giacimenti più ricchi di questi minerali sono quelli dell'Appennino emiliano (Italia). Infatti la frazione argillosa di tali depositi è formata soprattutto da illite e, in sott'ordine, dalle cloriti. Si tratta del così detto "Complesso Emiliano", costituito da:

- marne del Montepiano (argille rosse e verdi note con il nome di red-beds).
- serie di Antognola (marne ed argille grigio-azzurre).

Per quanto riguarda le tecniche di coltivazione nel caso di aree collinari si basa sul "rippaggio e ruspaggio" a gradoni fino ad esaurimento (avente solitamente larghezza superiore ai 20 m e lunghezza di varie decine di metri). Nelle zone semipianeggianti, nel caso in cui l'area operativa sia di vaste dimensioni, si effettuano lunghe "raschiate" sul terreno mediante lo scraper, raccogliendo e caricando la parte centrale di materiale proveniente da una fascia piuttosto vasta. Con questo sistema si ottiene un'ottima omogeneizzazione della materia prima. Anche il metodo di "rippaggio e ruspaggio" presenta caratteristiche apprezzabili:

- operare su vaste superfici realizzando grandi movimenti di materiale con riduzione dei costi unitari;
- condurre i lavori con notevole elasticità isolando eventuali aree non idonee;

Utilizzo industriale: le argille costituite da una frazione importante di minerali cloritici presentano interessanti caratteristiche:

- normale espansione di post-pessatura;
- buona resistenza meccanica alla flessione dei crudi;

- in prossimità dei 1020°C la variazione dimensionale oscilla attorno al 2-6% (ritiro) con valori di assorbimento d'acqua pari al 5-13% tuttavia nel caso (frequente) queste argille siano accompagnate da rilevante tenore di carbonati la porosità raggiunge valori compresi tra il 15 ed il 22%.
- anche la resistenza meccanica dei cotti risente marcatamente della presenza dei carbonati; nel primo caso si registrano valori decisamente più bassi (da 110 a 160 Kg/cm²) nel secondo si superano facilmente i 200 Kg/cm².

Nel complesso le piastrelle ottenute da queste materie prime risultano piuttosto fusibili. Quelle prive di carbonati raggiungono la completa vetrificazione a 1050-1080°C con “palier” molto ristretti. Quelle carbonatiche risultano leggermente più refrattarie e passano allo stato vetroso oltre i 1100°C con crollo improvviso e completa assenza di “palier”. Il colore dei cotti variano dal rosa al giallastro ed al verde nel caso delle argille ricche di carbonati; le altre invece presentano tonalità di rosso molto carico. Tra i maggiori utilizzi ceramici vengono segnalati:

- argille grigio-azzurre del Pliocene per supporti colorati ad alta porosità (maiolica) per rivestimento smaltato;
- red-beds per supporti antigelivi o a bassa porosità (monocottura) smaltati o non smaltati (gres rosso) per pavimenti di costruzioni abitative, industriali e per esterni;
- argille grigie della serie di Antognola per supporti colorati a media porosità per pavimento e rivestimento smaltati; supporti non smaltati tipo “cotto toscano”.

Le argille grigio-azzurre del Pliocene sono ampiamente utilizzate nella produzione di vasellame rustico (maiolica) e nella fabbricazione di laterizi trafilati di grandi dimensioni (pignatte e tavelloni).

1.2 MATERIE PRIME NON ARGILLOSE

Rientrano in questa categoria i materiali costituiti prevalentemente o completamente da minerali non argillosi che tuttavia rivestono importanza rilevante come materie prime utilizzate dall'industria ceramica e, particolarmente, nella produzione di piastrelle.

1.2.1 Silice e silicati

La crosta terrestre è composta quasi completamente da silicati e silice, che costituiscono la maggior parte di tutte le rocce, terreni, argille, e sabbie. Tutti i materiali inorganici da

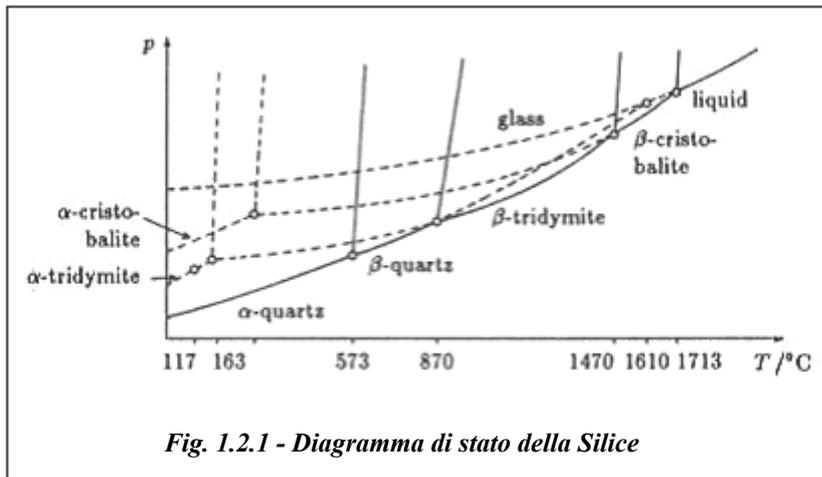
costruzione, dai graniti ai prodotti artificiali come i mattoni, i cementi, i mortai, sono silicati, come pure le ceramiche e i vetri. Da qui il grande interesse dei chimici per queste specie, sia dal punto di vista applicativo, che come importanti modelli strutturali.

Le forme cristalline della silice. A pressione atmosferica la silice SiO_2 esiste in tre forme cristalline, stabili nei seguenti intervalli di temperatura:

– Quarzo $\rightarrow 870^\circ \leftarrow$ Tridimite $\rightarrow 1470^\circ \leftarrow$ Cristobalite $\rightarrow 1710^\circ\text{C}$ (p.f.)

La cristallizzazione del liquido è difficile, ed esso comunemente solidifica a dare un vetro, che ha gran valore per il suo bassissimo coefficiente di espansione termica ed alto punto di ammorbidimento (attorno ai 1500°C). La silice in questa forma vetrosa si trova in natura come il minerale ossidiana. Il diagramma di stato della silice è mostrato in figura 1.2.1.

Le tre forme polimorfe della silice non sono facilmente interconvertibili, come mostra il



fatto che si trovano tutte e tre come minerali, benché sia tridimite che cristobalite siano rare in confronto al quarzo. Inoltre, ciascuna delle tre forme esiste in una

modificazione a minore temperatura e in una a maggiore temperatura (a e b, rispettivamente), con i seguenti punti di transizione: a \rightarrow b quarzo, 573° , a \rightarrow b tridimite, $110-180^\circ$, e a \rightarrow b cristobalite, 218°C . Il fatto che nei due ultimi casi le transizioni a \rightarrow b possano essere studiate a temperature alle quali quel particolare polimorfo è metastabile, è una ulteriore prova della difficoltà ad interconvertire le diverse forme della silice.

Dal punto di vista strutturale, le tre forme principali, quarzo, tridimite e cristobalite, sono tutte costituite da tetraedri SiO_4 uniti in modo tale che ogni ossigeno è in comune tra due tetraedri (da cui la composizione SiO_2), ma la disposizione (topologia) dei tetraedri collegati è assai diversa nei tre cristalli. Ad esempio, la differenza tra tridimite e cristobalite è, topologicamente, analoga alla differenza tra carbonio esagonale (Lonsdaleite) e diamante (o tra wurtzite e sfalerite). Invece, le differenze tra le forme a e b di ciascuna specie sono modeste e di dettaglio, cioè piccole rotazioni relative dei

tetraedri, che non cambiano però il modo di collegarsi tra loro. Quindi se la trasformazione del quarzo a tridimite richiede la rottura di legami Si-O-Si e la riorganizzazione dei tetraedri in modo diverso, ed è quindi un processo molto lento, la conversione $a \rightarrow b$ quarzo comporta solo una piccola distorsione della struttura, ed è quindi un processo facile e reversibile.

Quarzo. Il quarzo (ossido di silicio, SiO_2) è il minerale più abbondante nella crosta terrestre (circa il 12% del suo volume). Ha una struttura cristallina trigonale costituita da tetraedri silicio-ossigeno uniti tra loro per i 4 vertici a formare delle spirali ad andamento destro o sinistro. La durezza è 7 sulla scala di Mohs. L' "abitus" (la forma) è quello di un prisma esagonale con ai vertici le facce di due romboedri disposte in modo tale da simulare una bipiramide esagonale.

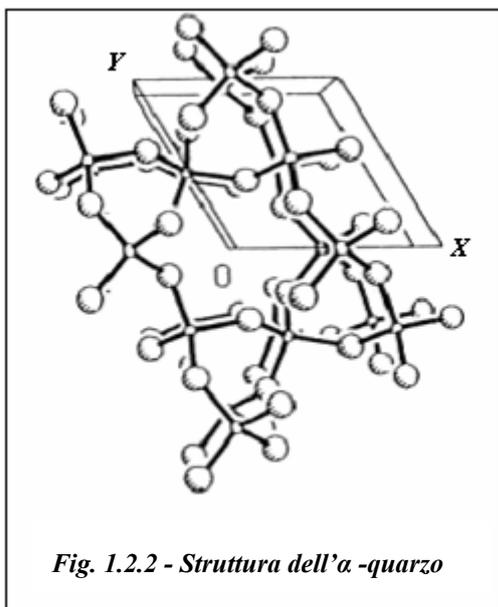
Essendo uno dei minerali della crosta terrestre più comuni, il quarzo ha un gran numero di varietà differenti. Una prima, importante, distinzione va fatta tra le varietà macrocristallina (cristalli individuali visibili ad occhio nudo) e la microcristallina o criptocristallina (aggregati di cristalli visibili solo utilizzando elevati ingrandimenti). Calcedonio è un termine generico per il quarzo criptocristallino. Le varietà criptocristalline sono sia traslucide o per lo più opache, mentre le varietà trasparenti tendono ad essere macrocristalline.

Alcune proprietà fisiche dei cristalli di quarzo sono la piezoelettricità e la piroelettricità

(ovvero la capacità di emettere un impulso elettrico dopo compressione o dopo riscaldamento). Tali proprietà sono sfruttate dagli oscillatori, dai dispositivi elettronici come gli orologi al quarzo e dalle radio.

Il quarzo è solo una delle 19 fasi cristalline della silice e cristallizza secondo due impalcature atomiche distinte, conosciute come quarzo- α e quarzo- β . Quello comunemente rinvenuto è sempre quarzo alfa perché a temperatura e pressione ambiente anche il quarzo beta si trasforma in alfa (per riarrangiamento del reticolo).

I cristalli di quarzo alfa mancando del centro di simmetria presentano individui destri e sinistri. Il senso del cristallo è spesso individuabile dalla

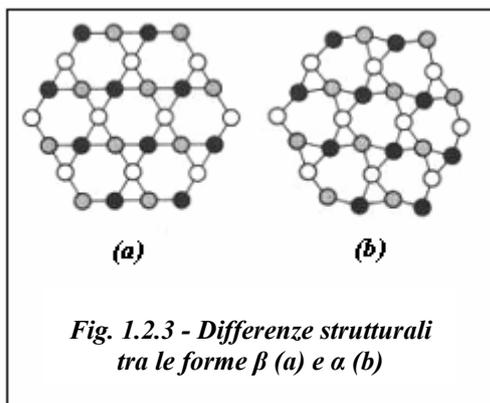


presenza di una piccola faccetta trapezoedrica situata tra il prisma esagono e il romboedro della piramide esagonale.

Ad alta pressione il quarzo si trasforma in tridimite, un minerale con la stessa composizione ma con un reticolato atomico più compatto; a pressioni ulteriori la stessa tridimite si trasforma in cristobalite che rappresenta il termine estremo di compattazione della silice (è nota quasi esclusivamente in crateri generati da meteoriti).

Il quarzo è otticamente attivo, a differenza delle altre forme, e il fatto che un cristallo *sinistro* di α -quarzo rimanga ancora sinistro dopo conversione nella forma di β -quarzo è una ulteriore evidenza delle modeste variazioni strutturali al punto di transizione. La struttura dell' α -quarzo ($P3_121$) è mostrata in figura 1.2.2.

Vi sono due distanze Si-O leggermente diverse (1.597 e 1.617 Å) e l'angolo Si-O-Si è 144° . Una analisi su diversi silicati mostra che questo angolo varia nell'intervallo 125° - 160° . La struttura presenta la caratteristica che vi sono eliche di tetraedri (lungo c) e, in

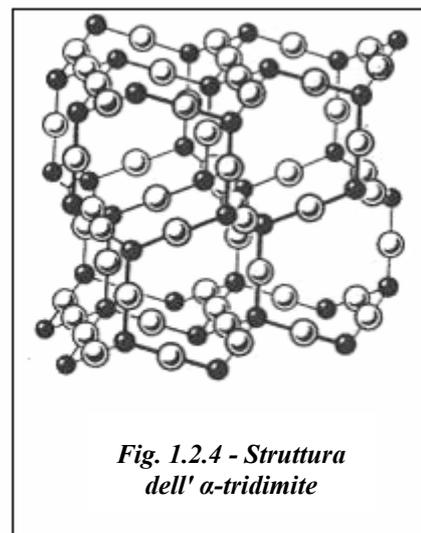


un certo cristallo, queste sono tutte destrorse o tutte sinistrorse (Figura). Una idea della piccola differenza tra le forme α e β si può avere vedendo la proiezione (in piano) degli atomi di Si nei due casi (Figura 1.2.3: (a) β , (b) α).

Tridimite e cristobalite. Le forme ad alta temperatura della silice, tridimite e

cristobalite, si differenziano dal quarzo nell'aver strutture molto più aperte, come mostrano le loro densità: quarzo, 2.655, tridimite, 2.30, e cristobalite, 2.27 g cm⁻³.

In figura 1.2.4 è mostrata la struttura della α -tridimite. Si noti che gli atomi di ossigeno fanno solo da spaziatori e si trovano sulle congiungenti coppie di atomi adiacenti di Si. Di fatto gli O sono spostati al di fuori di queste linee (Si-O 1.61 Å e angoli Si-O-Si vicini a 144°). La struttura della cristobalite è illustrata in figura 1.2.5. Vista come network di tetraedri si presenta nella forma prototipica detta "struttura T". Si tratta dello stesso motivo che abbiamo già incontrato per i tetraedri Cu₄ nella fase di Laves MgCu₂.



E' possibile che le strutture della tridimite e cristobalite siano stabilizzate a temperatura ambiente da fenomeni di inclusione. Le forme naturali contengono quasi invariabilmente concentrazioni apprezzabili di ioni estranei, specialmente di metalli alcalini e alcalino terrosi.

Silicati. L'unità fondamentale dei silicati è il tetraedro SiO_4 . E' pratica comune considerare le strutture dei silicati come costituite da cationi e anioni silicati.

La bassa coordinazione del silicio e le proprietà direzionali dei legami Si-O, dovuti a parziale covalenza, rendono le strutture dei silicati *meno compatte* di altre strutture di ossidi.

La complessità delle strutture dei silicati è dovuta alla possibilità di unire i tetraedri SiO_4 in *molti modi*, nonché alla possibilità di sostituire ioni Si^{4+} con ioni simili Al^{3+} . A seconda del numero di vertici scambiati da un tetraedro SiO_4 con altri tetraedri (0, 1, 2, 3 o 4) si formano diversi tipi di silicati.

Quando due tetraedri SiO_4 sono connessi con scambio di un vertice, un lato o una faccia,

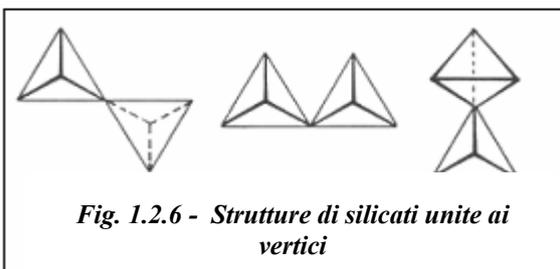


Fig. 1.2.6 - Strutture di silicati unite ai vertici

la stabilità dell'unità risultante diminuisce nel rapporto 1.0 : 0.58 : 0.33, a causa delle repulsioni elettrostatiche dei cationi. Perciò nelle strutture dei silicati vengono scambiati solo vertici (figura 1.2.6).

I silicati hanno spesso formule e strutture complesse. Riassumendo, le strutture dei silicati seguono i seguenti principi:

- ✓ quasi tutti i silicati sono costituiti da tetraedri SiO_4 ;
- ✓ i tetraedri sono uniti per i vertici a dare unità polimeriche più grandi;
- ✓ non più di due tetraedri SiO_4 possono scambiare un vertice;
- ✓ i tetraedri SiO_4 non scambiano mai lati o facce.

Classificazione dei silicati. La varietà di strutture richiede una classificazione efficace. Mentre agli inizi la classificazione era semplice (Bragg, 1930), si è andata complicando con l'accrescimento delle conoscenze strutturali. Esistono classificazioni più recenti e razionali, come quella cristallografica di Liebau, che tiene conto delle strette relazioni

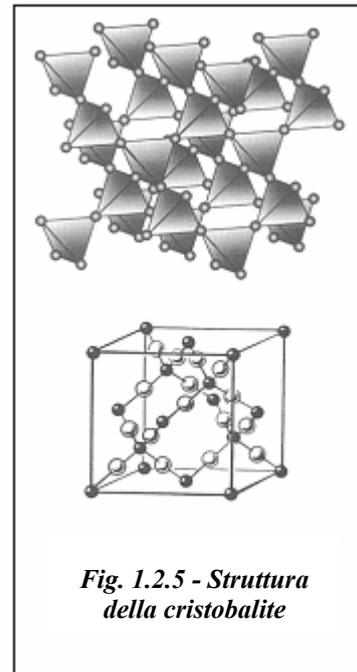


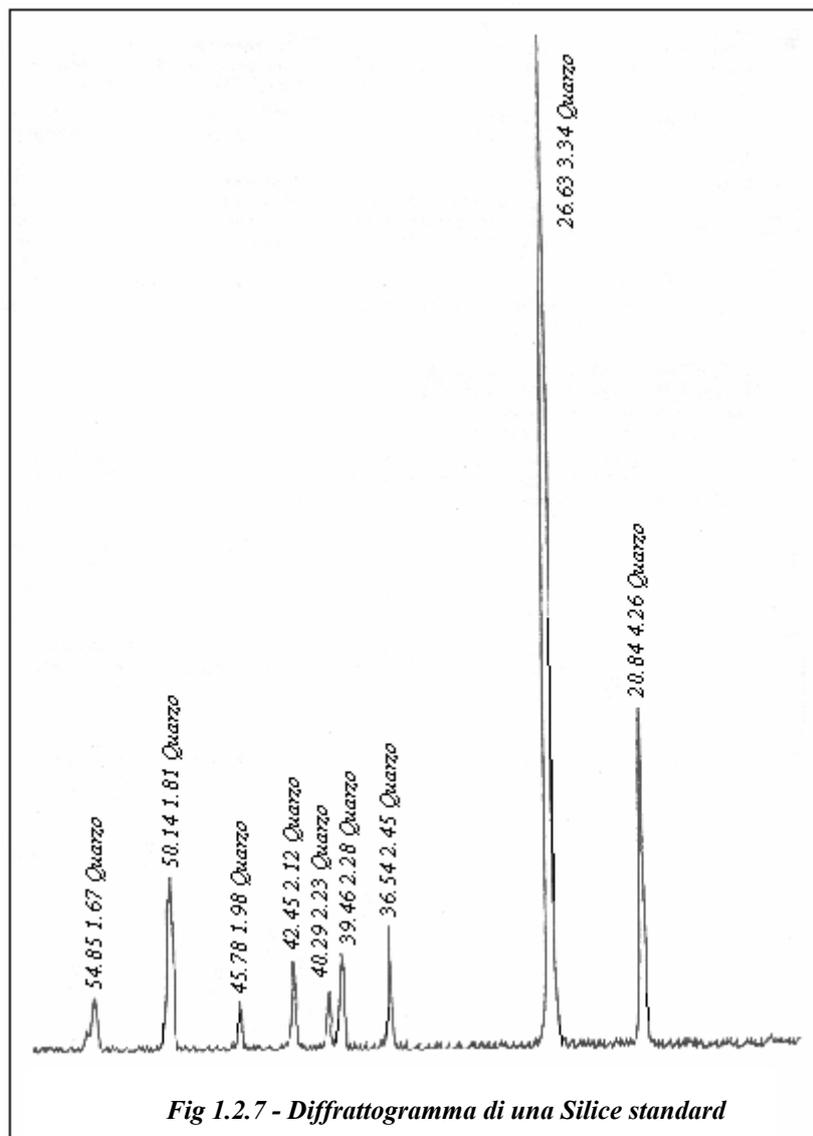
Fig. 1.2.5 - Struttura della cristobalite

che esistono tra struttura, composizione chimica, stabilità termodinamica e reattività dei silicati. Non si entrerà però qui nel merito, ma ci si limiterà ad elencare i silicati in base alla dimensionalità degli aggregati anionici.

Si ha quindi:

- 1) nesosilicati (0D), ortosilicati. Contengono tetraedri SiO_4^{4-} isolati;
- 2) sorosilicati (0D), contengono unità dimeriche $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$;
- 3) ciclosilicati (0D), presentano strutture ad anelli $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$;
- 4) inosilicati (1D), silicati a catene infinite $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$ - pirosseni e anfiboli;
- 5) fillosilicati (2D), silicati a strati - argille e miche;
- 6) tectosilicati (3D), silicati a network – feldspati e zeoliti.

Riconoscimento. La silice è facilmente riconoscibile, tramite l'analisi diffrattometrica ai raggi X (figura 1.2.7), dà un intenso riflesso a 3,34 Å. È raro che questo minerale presenti orientamenti preferenziali, tranne quando il campione viene preparato per sedimentazione. Le analisi termogravimetriche e termodifferenziali di una silice anidra danno dei grafici ad andamento assolutamente piatto.



Caratteristiche per le varie modificazioni della silice sono invece le curve dilatometriche

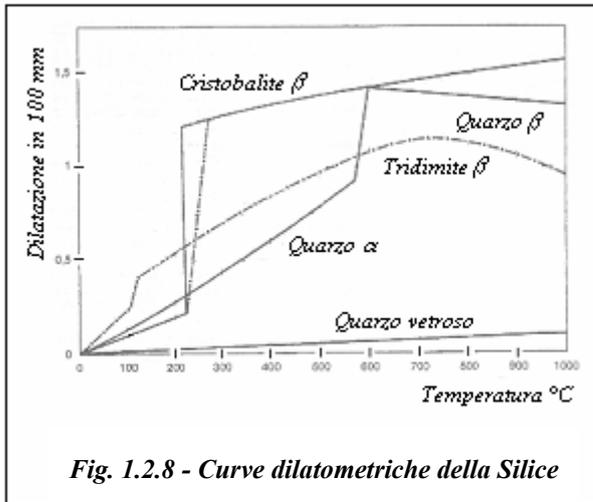


Fig. 1.2.8 - Curve dilatometriche della Silice

(figura 1.2.8), che evidenziano forti variazioni dimensionali nelle trasformazioni. Infatti, in fase di riscaldamento, si osserva un forte incremento a 573°C in corrispondenza del passaggio da quarzo α a quarzo β che, come noto, avviene con forte aumento di volume. Il fenomeno, in modo ancora più marcato, avviene anche poco oltre i 220°C, quando ci si

trova in presenza di cristobalite che passa dalla forma α a quella β . Durante il raffreddamento, qualora in cottura non tutta la silice libera sia stata “legata” nella neoformazione di minerali a struttura più complessa, il passaggio da quarzo β a quarzo α è segnalato con una forte contrazione dimensionale. Si tratta di una fase critica per le produzioni ceramiche in quanto un raffreddamento troppo rapido può portare a rotture dei pezzi.

Giacimenti e tecniche di coltivazione. Possono essere distinti giacimenti primari, sotto forma di corpi filoniani quarzifici di varie dimensioni, giacimenti secondari di origine sedimentaria (sabbie ed arenarie) e di origine vulcanica (perliti).

I depositi primari si presentano con forme filoniane in pegmatiti o scisti oppure in zone di contatto di corpi magmatici (aureole). Tali filoni possono avere dimensioni molto variabili (da pochi cm a varie decine di metri).

Con il termine “sabbie” ci si riferisce a sedimenti elastici, sciolti, con granuli di dimensioni comprese tra i 2 ed i 0,25 mm. Si tratta quindi di depositi sedimentari relativamente grossolani, non cementati, omologhi delle arenarie, rocce che hanno identica struttura granulometrica ma si distinguono per una forte cementazione che fa loro assumere aspetto e consistenza litoide. I depositi sabbiosi possono essere di origine alluvionale, lacustre, marina ed anche di accumulo eolitico. È chiaro che le differenti condizioni di sedimentazione si rifletteranno sullo spettro granulometrico del materiale e sulla presenza o meno di elementi inquinanti più fini (argille) o più grossolani (ghiaie).

Il grado di purezza è fortemente diverso per i vari tipi di depositi: il più puro è il quarzo delle pegmatiti, ma elevata purezza posseggono anche i quarzi idrotermali e quelli di

alcune sabbie. Generalmente i depositi silicei secondari contengono impurezze, fra cui frammenti litici, minerali argillosi, miche, feldspati, sostanze vegetali, ossidi ed idrossidi di ferro.

Data la distribuzione ubiquitaria del quarzo è praticamente impossibile citare tutti i principali depositi. Sabbie silicee di alta qualità provengono dal Belgio a dall'Olanda. Estesi depositi sabbiosi si trovano anche nel nord dell'Inghilterra e negli Stati Uniti orientali.

Le tecniche di coltivazione dipendono dalle caratteristiche dei giacimenti. Le quarziti filoniane hanno un grado di compattezza tale da rendere necessario l'uso di esplosivi. L'estrazione può avvenire all'aperto, per mezzo di "volate" sul fronte di cava, oppure può procedere nel sottosuolo, in gallerie.

La coltivazione di sabbie poco o nulla cementate viene condotta esclusivamente con mezzi movimento-terra.

Per quanto riguarda il trattamento del toutvenant le quarziti vengono macinate, setacciate e deferrizzate. I principali processi cui sono invece sottoposte le sabbie sono: l'eliminazione della frazione argillosa tramite lavaggio (slimamento), il distacco per sfregamento delle patine d'alterazione superficiale (attrizione), la deferrizzazione, la macinazione, la flottazione e la lisciviazione.

Gli impianti di purificazione e classificazione delle sabbie sono poi solitamente molto diversi tra loro a seconda del tipo di deposito e di prodotto che si vuole ottenere.

Utilizzo industriale. In grande quantità la Silice e i Silicati sono usati nell'industria dei vetri e degli smalti, degli abrasivi, dei refrattari della meccanica di precisione (supporti in agata).

In particolare nel settore ceramico la silice è un componente fondamentale degli impasti, usato per la sua refrattarietà con funzione di scheletro e per l'elevata bianchezza che conferisce al prodotto. Le piastrelle per monocottura, sia di pasta bianca che rossa, impiegano piccoli quantitativi di sabbie (massimo 10–15 %). L'aggiunta della silice negli impasti per vitreous – china e porcellana ha lo scopo di equilibrare la presenza di SiO_2 ed allumina e, quindi, di raggiungere i corretti rapporti stechiometrici che, in cottura, porteranno alla formazione di mullite. Nel settore delle piastrelle il fine principale è quello di "smagrire" le miscele favorendo la degasazione di eventuali impurità presenti nelle materie prime (sostanze organiche) e l'allontanamento dell'acqua durante il processo di essiccazione. In fase di essiccamento, infatti, favorisce la degasazione di eventuali impurità (sostanze organiche) presenti nelle materie prime,

l'eliminazione dell'acqua e riduce il ritiro; in cottura subisce un forte aumento di volume in seguito alla trasformazione quarzo $\alpha \leftrightarrow \beta$ a 573°C, e a quella in Tridimite γ e Cristobalite β a più alte temperature.

Un'osservazione importante riguarda la granulometria e lo stato (cristallino o amorfo) dei frammenti quarzosi utilizzati. Le Aziende tendono ad impiegare polveri fini per ridurre i tempi di macinazione dell'impasto. Attualmente tale materiale per rispondere ai necessari requisiti viene premacinato, tuttavia in natura esistono giacimenti silicei costituiti da particelle molto fini. I settori che producono sanitari in vitreous – china e porcellana richiedono materiali silicei particolarmente puri; le quantità di utilizzo sulla miscela sono di circa il 20 – 25 %. Infine la silice trova un ulteriore impiego nella preparazione delle fritte ove viene introdotta in percentuali comprese tra il 20 e il 40 %; per lo più ci si avvale di quarzo ventilato, tuttavia certe formulazioni prevedono l'impiego, anche in misura rilevante, di sabbie fini.

1.2.2 Feldspati

I feldspati fanno parte di una famiglia molto importante di minerali costituendo il 60% circa delle rocce terrestri. I feldspati si cristallizzano dal magma sia nelle rocce intrusive che in quelle effusive; sono anche presenti in molti tipi di rocce metamorfiche e sedimentarie. Nei feldspati ogni quattro gruppi tetraedrici $[\text{SiO}_4]^{4-}$ uno o due sono sostituiti da $[\text{AlO}_4]^{5-}$.

Si determinano così i feldspati:

- ✓ feldspato potassico $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ chiamato **ortoclasio**;
- ✓ feldspato sodico $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ chiamato **albite**;
- ✓ feldspato calcico $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ chiamato **anortite**;

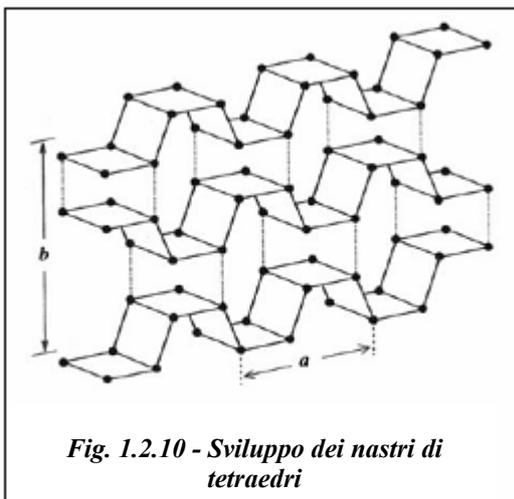
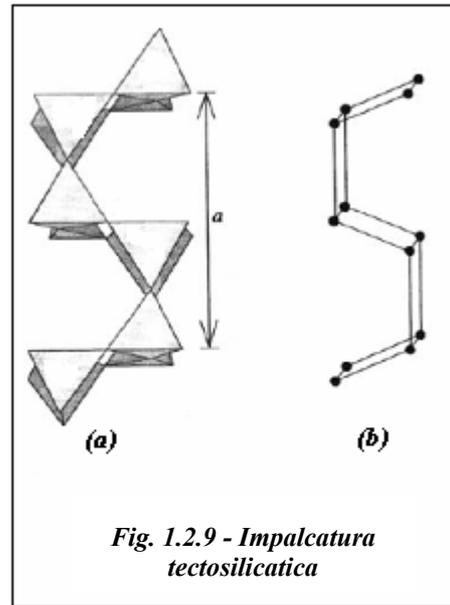
In tutti i feldspati l'impalcatura tridimensionale è costituita da tetraedri, $(\text{Si},\text{Al})\text{O}_4$, a cui compartecipano tutti gli ossigeni con tetraedri adiacenti. In questa impalcatura tra un tetraedro e l'altro ci sono grandi spazi vuoti, in cui vanno a situarsi cationi a grande raggio ionico, che garantiscono l'elettroneutralità del composto. Tale impalcatura, costituita da interconnessioni di catene doppie, è nota come “doppio collo d'oca”.

L'impalcatura tectosilicatica è composta da gruppi di quattro tetraedri che formano nastri lungo la direzione dell'asse x (a). Ogni tetraedro lega il quarto ossigeno ad un tetraedro che appartiene ad una catena di tetraedri che si sviluppa parallelamente alla prima.

L'immagine (a) di figura 1.2.9 mostra l'unione tra tetraedri lungo l'asse x. In (b) sono rappresentati solo i cationi Si al centro dei tetraedri.

La figura 1.2.10 mostra lo sviluppo dei nastri di tetraedri lungo l'asse x (a) e l'unione dei nastri paralleli (b). Nell'immagine ogni punto rappresenta un tetraedro TO_4 .

L'unità base della struttura dei tectosilicati è quindi un anello di quattro tetraedri, di cui due hanno il quarto ossigeno, che punta verso l'alto, in due tetraedri il quarto ossigeno punta invece verso il basso. L'unione dei diversi anelli TO_4 forma delle cavità molto grandi, in cui i cationi a grande numero di coordinazione possono entrare (figura 1.2.11).



La massima simmetria compatibile con la struttura tridimensionale descritta è $C2/m$, che è la simmetria dei feldspati con distribuzione disordinata di Si e Al nelle posizioni centrotetraedriche.

La simmetria reale della maggior parte dei feldspati è inferiore per due cause:

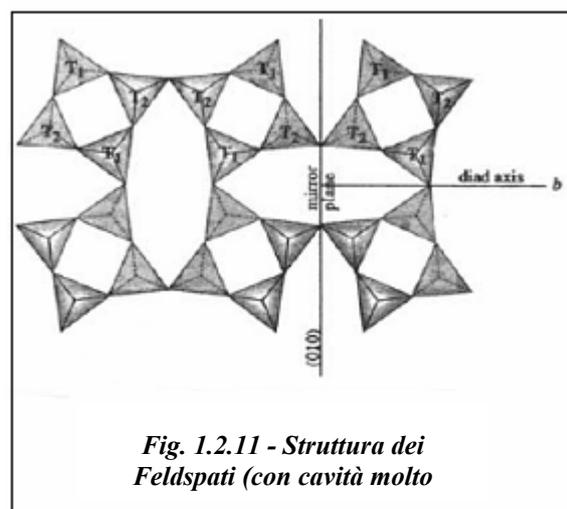
a) distribuzione ordinata di Si e Al al centro

dei tetraedri,

b) cationi extratetraedrici più piccoli delle cavità ospitanti con schiacciamento delle cavità stesse.

Se si considera il feldspato potassico, ($KAlSi_3O_8$), esso può presentare, a seconda delle condizioni di cristallizzazione, strutture diverse, a cui

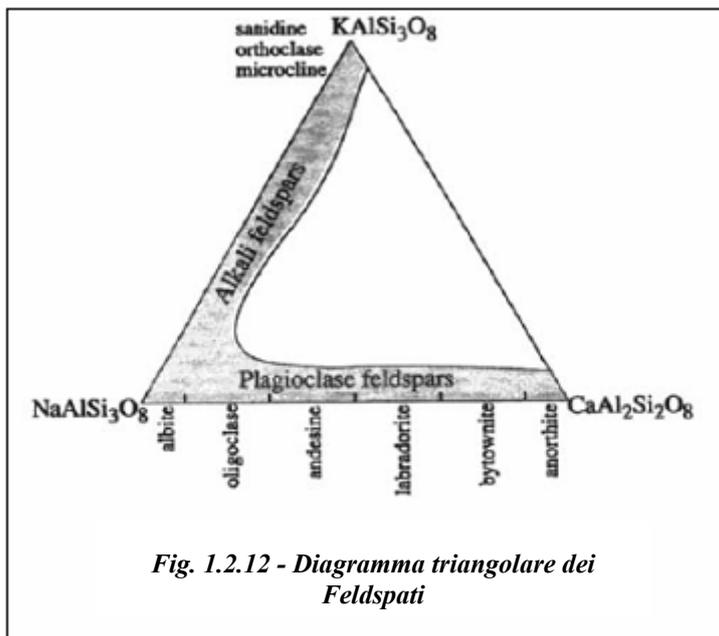
corrispondono minerali diversi: ad alta temperatura ($\sim 1050^\circ C$) esso cristallizza in un gruppo spaziale $C2/m$ e viene chiamato *sanidino*. In questo minerale la distribuzione di



Si e Al nelle posizioni centrotetraedriche è disordinata. Una distribuzione ordinata di Si e Al avviene a $\sim 450^{\circ}\text{C}$ e dà origine alla varietà *microclino*, che cristallizza nel sistema triclino C1. Tra i due estremi esiste una varietà solo parzialmente ordinata, monoclinica, detta *ortoclasio*. È questo un caso di polimorfismo ordine-disordine, in cui alla stessa composizione chimica corrispondono più strutture cristallografiche, caratterizzate da un maggiore o minore ordinamento dei cationi Si e Al nelle posizioni centrotetraedriche. Nel feldspati naturali, a seconda delle condizioni di formazione della roccia e della sua storia termica, si troverà l'una o l'altra fase.

Per quanto riguarda il feldspato sodico, ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), esso cristallizza nel sistema monoclinico, g.s.C2/m, sopra i 980°C e nella forma ordinata si chiama *monalbite*. Sotto i 980°C esso cristallizza nel sistema triclino C1 e prende il nome di albite.

L'anortite, ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), esiste in natura solo ordinata e presenta una solubilità con l'albite (infatti Ca e Na hanno raggi cationici simili); ciò significa non solo che in una stessa roccia possiamo trovare cristalli di feldspati sodico-calcici con diversi rapporti albite (Ab)-anortite (An), ma che rapporti diversi Ab-An possono essere individuati in zone diverse di uno stesso cristallo. I termini con diversi rapporti Ab-An vengono chiamati genericamente *plagioclasii*.



Le composizioni della maggior parte dei feldspati naturali può essere rappresentata in un diagramma triangolare in cui ad ogni vertice si situa il composto puro KAlSi_3O_8 , $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ e $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$; le zone grigie rappresentano le composizioni possibili intermedie tra quelle dei composti puri; l'area bianca

rappresenta la lacuna di miscibilità tra KAlSi_3O_8 e $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (figura 1.2.12).

Riconoscimento. Le principali riflessioni caratteristiche del feldspato più comune (albite), rilevabili con l'analisi diffrattometrica (figura 1.2.13), sono: 3.19 \AA , 4.03 \AA , 3.21 \AA , 3.66 \AA , 3.15 \AA , 3.78 \AA .

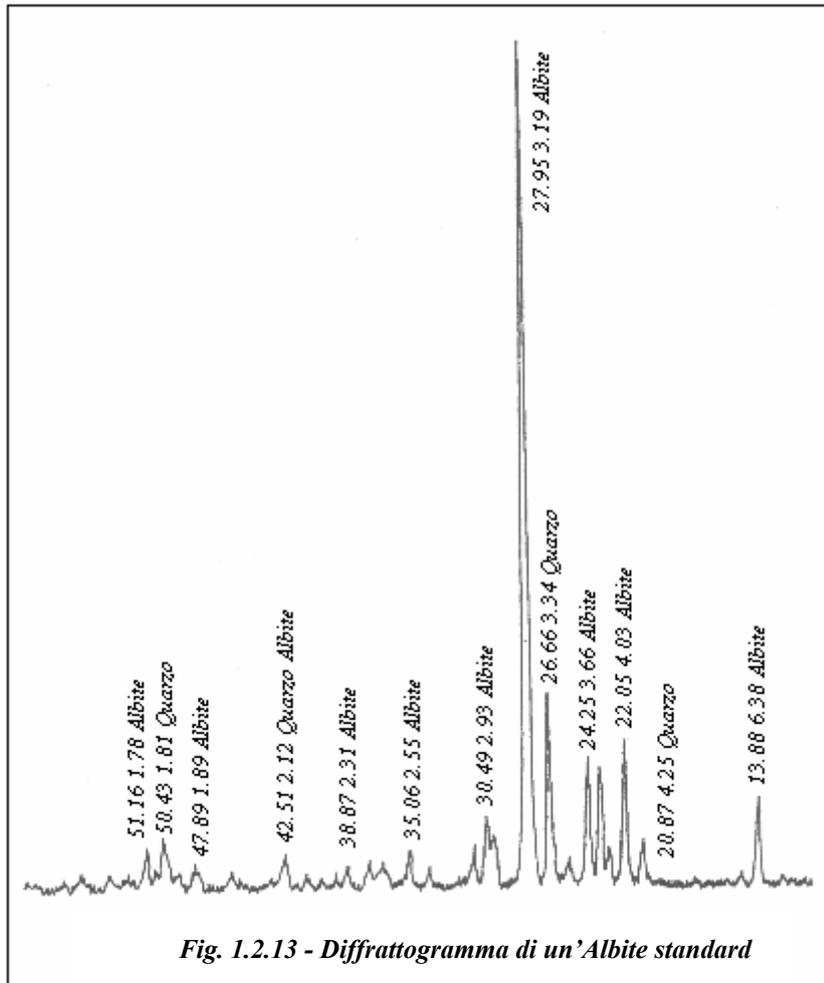


Fig. 1.2.13 - Diffrattogramma di un'Albite standard

Per quanto riguarda le analisi termiche, la curva dilatometrica (figura 1.2.14) non presenta variazioni fin verso i 1000°C – 1100°C, quando cioè il materiale incomincia a contrarsi, oltre la contrazione aumenta e raggiunge l'apice dopo circa 100°C.

Per la DTA la letteratura segnala per l'albite piccoli e bruschi picchi endotermici tra gli 820° ed i 900°C in conseguenza di una sua trasformazione allotropica.

Giacimenti e tecniche di coltivazione: Tra i giacimenti di feldspato in Italia sono noti da tempo quelli di Pinzolo (Trento), i feldspati della Sardegna e di Vibo Valenzia,

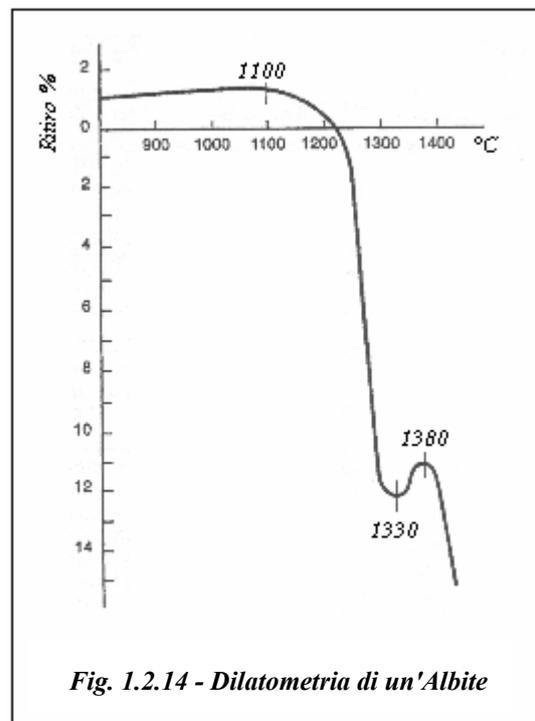


Fig. 1.2.14 - Dilatometria di un'Albite

ultimamente vengono utilizzati nell'industria della produzione di piastrelle, i feldspati provenienti dalla Turchia e dalla ex Jugoslavia.

Nei giacimenti consolidati in profondità, le rocce feldspatiche si presentano sotto forma filoniana, e sono generalmente associate con quarzo e muscovite. La genesi di questi filoni sarebbe connessa a segregazioni magmatiche di chimismo particolari (ricche di alcali) oppure dovute a fusioni e ricristallizzazioni che si sono sviluppati in conseguenza di fenomeni metamorfici.

In certe condizioni ambientali il feldspato si decompone in caolino e, se l'alterazione è solo parziale, si possono avere depositi in cui sono associati: caolinite, feldspato e quarzo. Depositati di questo tipo sono sfruttati in Germania ed in Cornovaglia (GB).

I depositi sedimentari coltivati per il loro elevato contenuto in alcali sono le arenarie feldspatiche e le sabbie feldspatiche. Entrambi sono il prodotto della disgregazione e del successivo accumulo in ambiente acquoso (delta fluviali, laghi o zone marine prossime alla costa) di rocce madri acide. Spesso in questi giacimenti si è sviluppata naturalmente la separazione dei feldspati dagli altri minerali (solitamente quarzo e mica); purtroppo il trasporto ha però causato l'apporto di elementi inquinanti; tipici sono i livelli ricchi di minerali argillosi o di idrossidi di ferro e la presenza di "bande" ove si sono concentrati i minerali pesanti.

I giacimenti primari o di origine metamorfica sono solitamente caratterizzati da un grado di compattezza tale da rendere necessario l'uso di cariche esplosive. Il materiale ottenuto viene quindi macinato, separato secondo la sua granulometria e deferrizzato. Nei casi di parziale caolinizzazione si può ridurre l'impiego al solo preminaggio (azione di "fracassamento" della struttura del deposito) e procedere quindi all'esportazione con mezzi meccanici. Recentemente si è introdotto un sistema di selezione automatizzata che si basa su di un riconoscimento ottico, quindi si procede a frantumazione successiva fino ad ottenere materiale parzialmente polverizzato che viene separato secondo diverse gamme granulometriche.

Un arricchimento nel tenore di alcali, per eliminazione del quarzo, è ottenuto con processi di flottazione, attaccando il materiale con diversi reagenti chimici e creando particolari schiume che allontanano in sospensione uno dei due materiali.

Quando si è in presenza di depositi sedimentari (sabbie ed arenarie feldspatiche) il trattamento più diffuso consiste in un lavaggio (che allontana le particelle fini prevalentemente argillose) a cui fa seguito l'essiccazione in forno rotativo.

Utilizzo industriale: I materiali feldspatici trovano ampio impiego in tutti i settori ceramici ove s'intenda raggiungere un elevato grado di vetrificazione del pezzo; essi sono componenti fondamentali dei prodotti a pasta compatta vetrificata, merito dell'elevata bianchezza del prodotto di fusione e per le particolari proprietà fondenti. Non possedendo un vero e proprio punto di fusione, ma un ampio e graduale intervallo di rammollimento, feldspati e feldspatoidi sono fondenti ceramici ideali.

Nella produzione di gres porcellanato e di monocotture chiare a bassa porosità i feldspati vengono introdotti in percentuali variabili dal 25 al 55 %. Nei sanitari in vitreous-china vengono immessi dal 20 al 30 %, nelle porcellane dal 17 al 37 %. È importante osservare che la scelta tra feldspato potassico e sodico viene fatta sulla base delle specifiche esigenze dei differenti manufatti, tenendo presente che il potassico è un fondente meno energetico del sodico ma che consente di operare con un intervallo di vetrificazione più ampio.

Un altro settore ceramico dove l'uso del feldspato (sodico) è molto elevato è quello della produzione di fritte. In questo caso gli impieghi percentuali oscillano da un minimo del 20% ad un massimo del 40%.

Più del 50% della produzione mondiale di materiali feldspatici è assorbita, però, dall'industria vetraria che, pertanto, risulta essere il principale cliente. Solitamente questo settore impiega solo i materiali a più elevato tenore in alcali ed a contenuto di ferro molto basso.

1.2.3 Carbonati

I costituenti principali delle rocce carbonatiche sono i seguenti minerali: calcite, dolomite e, subordinatamente, magnesite.

La **calcite**, che cristallizza nel sistema trigonale in forme romboedriche, scalenoedriche o prismatiche di vario colore, è il carbonato più diffuso, costituente fondamentale di varie rocce sedimentarie (calcari, calcareniti, marne, ecc.) metamorfiche (marmi, calcescisti) e anche magmatiche (carbonatiti). I calcari si originano per deposizione (in ambiente marino) di tipo chimico da soluzioni sovrasature e per accumulo di resti minerali (carbonatici) di organismi marini morti. Le condizioni che favoriscono la formazione sono: acque calde, temperatura ambientale elevata, ventilazione e scarso ricambio delle acqua (mari chiusi). A questa fase sedimentaria fa seguito un processo diagenetico durante il quale gli originali frammenti costituenti scompaiono per venire

sostituiti da calcite ricristallizzata. Spesso i giacimenti calcarei presentano impurità dovute a vari materiali (dall'argilla alla sabbia) sedimentati contemporaneamente alla precipitazione chimica e all'accumulo organogeno. Talvolta nello stesso giacimento si

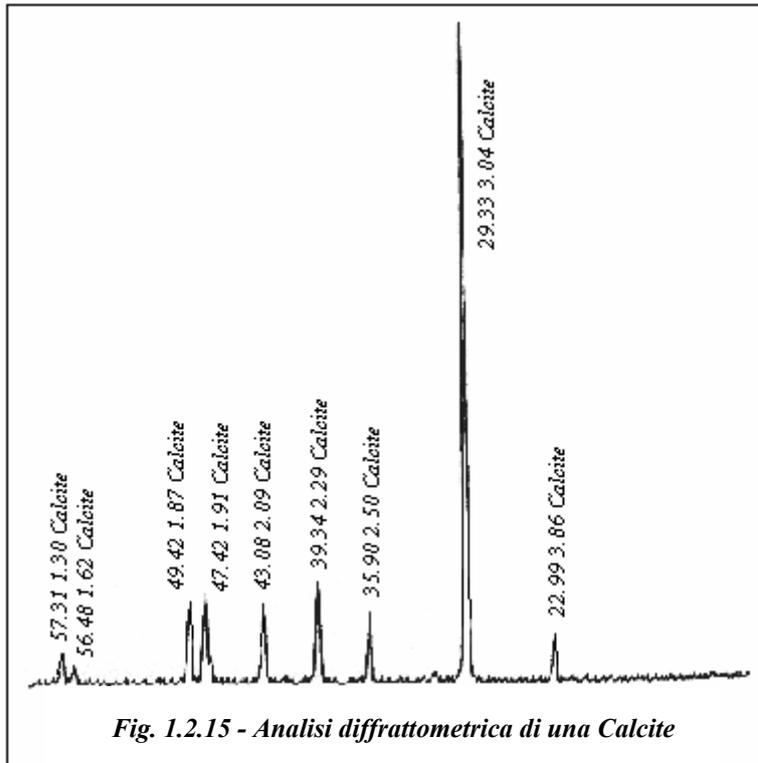


Fig. 1.2.15 - Analisi diffrattometrica di una Calcite

osservano passaggi laterali e verticali ove la presenza di eventuali impurezze si concentra. Taluni inquinanti (fosfati e solfuri) possono rendere anche inutilizzabile il giacimento. La diffusione di queste rocce è ubiquitaria; in Europa la loro genesi è concentrata in alcune aree geologiche ed ha portato alla formazione di parti

rilevanti di importanti catene montuose (Alpi, Appennini, Carpazi, ecc.). Alcuni depositi recenti, concentrati nel Nord-Africa, non hanno subito fenomeni diagenetici e si presentano in uno stato semicoerente. Per l'estrazione delle rocce calcaree, pur non particolarmente dure, è comunque necessario ricorrere all'uso di esplosivi; i depositi semicoerenti richiamati in precedenza possono essere coltivati con l'impiego di mezzi per movimento terra.

L'analisi diffrattometrica (figura 1.2.15) evidenzia le seguenti distanze reticolari per la calcite: 3.03 Å, 1.873 Å, 3.85 Å, 2.094 Å, 2.284 Å, 1.907 Å. L'analisi termodifferenziale (figura 1.2.16) mostra un picco endotermico a circa 920°C, in corrispondenza della decomposizione della calcite,

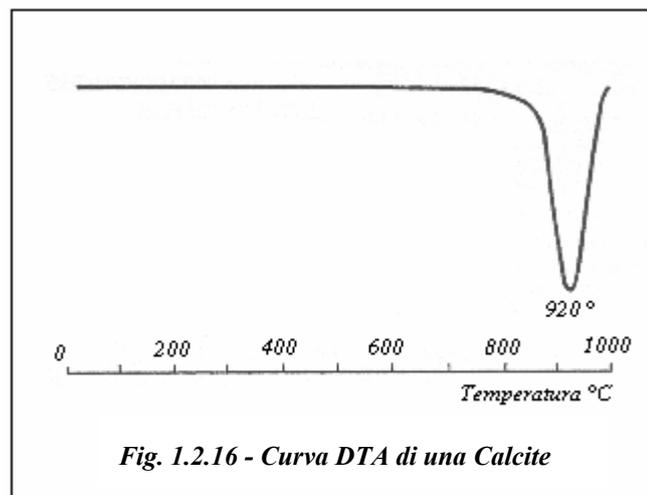
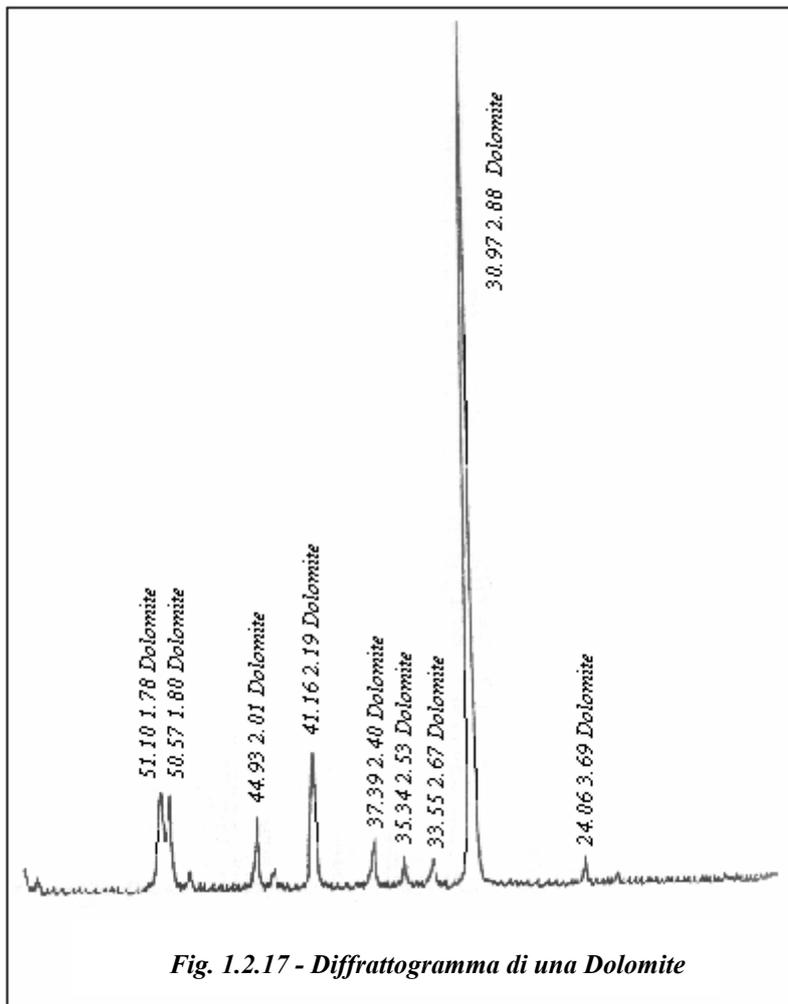


Fig. 1.2.16 - Curva DTA di una Calcite

con sviluppo di anidride carbonica gassosa ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$). Alla stessa

temperatura l'analisi termoponderale mostra un forte gradiente dovuto appunto alla perdita di peso che deriva dall'allontanamento della CO₂.

La **dolomite**, anch'essa trigonale, comunemente in cristalli romboedrici incolori è in masse compatte un componente essenziale di rocce sedimentarie carbonatiche (dolomie, calcari dolomitici). Ricorre anche nelle carbonatiti e, come minerale di genesi secondaria, in rocce ultrafemiche alterate. Ha durezza 3.5–4 e, al contrario della calcite, è difficilmente attaccabile da acido cloridrico diluito a freddo. La genesi delle dolomiti è simile a quella dei calcari; tuttavia durante la diagenesi circa la metà dei cationi Ca²⁺ vengono sostituiti da Mg²⁺ (presenti nelle soluzioni marine saturanti) dando luogo a regolari stratificazioni tra i due carbonati. L'aumento della pressione che si accompagna all'accumulo del materiale favorisce la sostituzione in quanto il magnesio è di dimensioni minori del calcio e trova una più facile sistemazione.

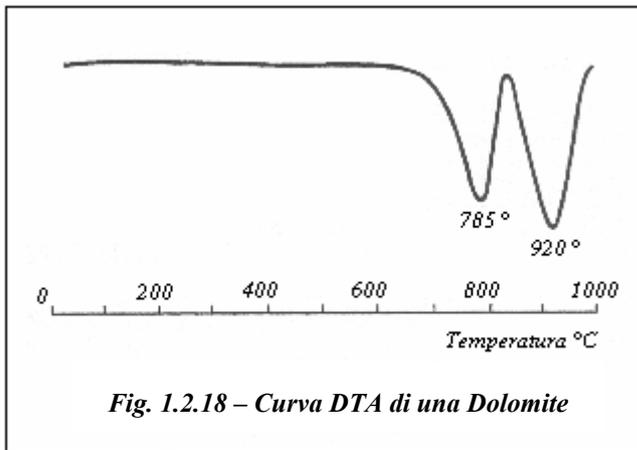


I giacimenti dolomitici sono ampiamente diffusi. La loro genesi si è concentrata nelle ere Siluriana, Devoniana, Triassica e Giurassica. Anche per la coltivazione delle dolomiti è necessario ricorrere all'uso di esplosivi. L'analisi diffrattometrica (figura 1.2.17) evidenzia i picchi caratteristici in corrispondenza delle seguenti distanze reticolari 2,88; 2,67; 2,53; 2,40; 2,19; 1,80; relative ai seguenti

valori angolari: 30,97; 33,55; 35,34; 37,39; 41,16; 50,57; 20.

L'analisi termodifferenziale (DTA) della dolomite (figura 1.2.17) è caratterizzata da due effetti endotermici con apici a 785° e 920°C, dovuti alla decomposizione selettiva dei due carbonati.

L'analisi termogravimetrica (figura 1.2.18) mostra perdite di peso in corrispondenza dell'eliminazione di CO₂ (44% per CaCO₃; 52,4% per CaMg(CO₃)₂).



La **magnesite**, più rara, è presente nelle rocce ignee e metamorfiche come prodotto d'alterazione di silicati magnesiaci.

Nelle rocce di origine sedimentaria ricorre per lo più in litotipi carbonatici ed evaporitici.

Cristallizza nel sistema trigonale e, in generale, si presenta in individui granulari, talvolta anche fibrosi, bianchi o brunastrì. Durezza 3.5–4.5.

La genesi è identica a quella della dolomite con la quale si trova spesso associata. Si può dire che la magnesite rappresenta lo stadio finale della sostituzione del calcio da parte del magnesio.

Si distingue un tipo cristallino da un altro criptocristallino. Per quest'ultimo la genesi ipotizzata si richiama a reazioni tra acque ricche in carbonati e rocce silicatiche ricche in magnesio.

I principali giacimenti con megacristallizzazione sono ubicati in Austria, Spagna, USA ed Australia. I depositi criptocristallini hanno forma filoniana e sono contenuti in serpentini e rocce ultrabasiche. I principali depositi di questo tipo sono ubicati in Grecia, Austria e USA.

L'analisi termodifferenziale (DTA) presenta il picco endotermico connesso con la decomposizione del minerale e l'allontanamento della CO₂ ad una temperatura variabile tra i 400 e i 650°C. Corrispondentemente la termogravimetrica (TG) indica un forte gradiente in tale zona.

Influenza sui materiali. Le variazioni di comportamento tecnologico che sussistono tra una argilla priva di carbonati ed una miscela con carbonati (calcite e dolomite) sono particolarmente marcate durante la cottura. In questa fase la dissociazione e l'eliminazione di CO₂, conferiscono alle piastrelle un'elevata e minuta porosità, e ne frenano decisamente il ritiro. In presenza di SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, provenienti dalle argille

dell'impasto, la decomposizione dei carbonati può anticipare di 50°C e oltre; sopra i 1000°C CaO e MgO formano con questi ossidi degli eutettici agendo da energici fondenti. Per evitare fusioni improvvise è quindi necessario che la cottura di impasti calcarei per rivestimento non superi i 1100°C di temperatura. Altrettanto sconsigliabile è una temperatura di cottura inferiore ai 1000°C, che potrebbe determinare la presenza di CaO libero, dando luogo a fenomeni di riassorbimento di CO₂ dall'atmosfera (carbonatazione), secondo una reazione inversa a quella che avviene in cottura. Ciò conduce ad espansioni e rigonfiamenti che provocano scagliature e rotture nel prodotto già posato in opera.

Utilizzo industriale. I calcari e la dolomite sono materie prime fondamentali per la produzione di materiali ceramici a basso ritiro, quindi biscotti porosi da rivestimento, piastrelle smaltate e prodotte in monocottura, per pavimento e rivestimento. Nel biscotto la loro presenza consente di produrre supporti con valori di assorbimento ideali (particolarmente ai fini della smaltatura) e praticamente senza ritiro (0.5-0.6 %).

In monocottura da rivestimento sono utilizzati (quale correttivo di argille calcaree naturali) fino ad una percentuale di CaCO₃ del 12-15% e conferiscono, grazie alla formazione dei Silicati di Calcio e Magnesio, scarsa attitudine al ritiro in cotto delle piastrelle (<1%); la loro presenza, però, complica la progettazione e gestione in cottura (soprattutto in preriscaldamento) degli smalti, poiché la reazione di dissociazione termica dei carbonati provoca emissioni di CO₂, che non deve andare ad alterare lo strato di smalto, attraversandolo senza ostacoli e senza formare pin hole.

È possibile anche operare modifiche, tramite aggiunta di carbonati in barbotina od in polvere a granulometria già prefissata, su barbotine di impasti per Gres Porcellanato, ottenendo, così, un nuovo impasto idoneo per la produzione di piastrelle pregiate da rivestimento.

La presenza di carbonati porta poi, solitamente, ad un aumento del coefficiente di dilatazione che meglio si adatta alla maggior parte degli smalti in commercio. Inoltre sono largamente utilizzati per la produzione di maiolica e terraglia.

La dolomite e la magnesite vengono anche utilizzate per produrre refrattari basici. Argille ricche in carbonati vengono solitamente impiegate nella fabbricazione di materiali trafilati. A questo punto è opportuno introdurre il problema dei così detti "calcinelli". Si tratta di frammenti calcarei di dimensioni che possono anche superare il centimetro. Derivano da disposizioni di origine chimica con concentrazione ed arrotondamento. Talvolta sono dovuti a frammenti di gusci di antichi abitanti marini

(brachiopodi, bivalvi, ecc.). In entrambi i casi, qualora le materie prime che contengono questi elementi vengono trafilate o macinate in maniera grossolana (per via secca), comportano inconvenienti. Nel caso delle piastrelle si osserva la formazione sul supporto di punti bianco giallastri affondati che conferiscono un pessimo effetto estetico al biscotto e portano a puntature dello smalto.

Nel caso dei laterizi i frammenti di “calcinello” parzialmente disidratati dopo cottura possono espandere (quando il prodotto è già posato) per idratazione con acqua o per riassorbimento di CO₂ dell’aria provocando scagliature e rotture dei pezzi particolarmente sgradite nel caso di muri di “faccia a vista”.

1.3 STATO DELL’ARTE NELLA SCELTA DELLE MATERIE PRIME IN ITALIA E NEL MONDO

La letteratura offre numerosi esempi di ricerche su materie prime per uso ceramico [1] e, in particolare, per i materiali tradizionalmente usati nella produzione di piastrelle da pavimento, la ricerca scientifica ha verificato spesso come le caratteristiche chimiche e mineralogiche risultino discriminanti per il loro impiego in campo industriale e determinanti per la qualità del prodotto finale.

In Italia il distretto ceramico di Sassuolo esporta ogni anno 450 milioni di metri quadri di piastrelle, rappresentanti circa un sesto della produzione globale. Questo distretto industriale si è sviluppato durante gli anni sessanta e gli anni settanta, grazie alla larga disponibilità delle materie prime a base di argilla aventi proprietà tecnologiche tali da favorire la realizzazione sia di “maiolica” che di “cottoforte”. Negli anni '80, la zona ha vissuto una significativa innovazione tecnologica, che ha portato ad un completo rinnovamento dei processi di produzione, con l’introduzione della macinazione ad umido, dell’essiccamento rapido e l’avvento della cottura monostrato [2, 3]. In questo modo l’industria ceramica italiana è diventata il leader mondiale a livello tecnologico e commerciale, grazie alla produzione della monoporosa.

Tuttavia l’avvento dei nuovi cicli di produzione ha comportato delle modifiche nella struttura ceramica, con una profonda riduzione dei componenti dell’argilla in favore di materiali complementari (feldspati, rocce quarzo-feldspatiche, etc.). Allo stesso tempo c’è stata una significativa variazione nei requisiti tecnologici delle materie prime con la preferenza, soprattutto negli anni '90, di prodotti di colore chiaro ottenuti da materie prime importate, a scapito delle argille locali che rendevano, invece i prodotti di un

colore rossastro. Questa tendenza ha provocato una riduzione graduale dell'utilizzo delle argille provenienti dal distretto di Sassuolo [4, 5, 6]. Infatti i consumi di argilla locale sono passati dal 95% del 1980 al 40% del 1998. Tale dato ha comportato notevoli cambiamenti anche sul territorio: delle 130 cave attive nel distretto di Sassuolo più di quaranta anni fa, oggi ne sono rimaste in funzione meno di venti.

Negli ultimi anni la tendenza è quella di limitare le importazioni di materie prime dall'estero "riscoprendo" nuovamente quelle locali.

Interessanti risultati hanno ottenuto P. Mazzoleni et al. [7] in seguito allo studio compiuto sulle argille provenienti da Tricarico (Potenza). La classificazione italiana delle piastrelle suggerisce che le argille estratte dalla valle dell'Ofanto possono essere usate per la produzione del "cotto toscano" e per la monocottura porosa. Inoltre per le argille provenienti dalle cave di Tricarico, mediante l'aggiunta di modeste quantità di quarzo e feldspato, è possibile ottenere ottime ceramiche a pasta rossa.

Anche in Sardegna sono stati effettuati studi circa la possibilità di utilizzare argilla locale in ambito ceramico [8]. Le materie prime sono state ottenute da sedimenti continentali terziari trovati nella parte sud ovest dell'isola. Le argille rinvenute hanno differenti composizioni mineralogiche e chimiche e un differente comportamento anche all'interno dei manufatti e nel ciclo produttivo. Sono prevalentemente a base di illite, quarzo e caolinite ma posseggono anche elevate percentuali di carbonati (19 – 24%). Gli studi condotti da B. Strazzera et al. hanno evidenziato che tali materie prime possono essere utilizzate per la realizzazione di tegole ed, inoltre, possono costituire la base per la realizzazione di piastrelle porose.

In Calabria [9] è stato realizzato uno studio sulle caratteristiche mineralogiche, fisiche e chimiche di un deposito di argilla sito vicino Davoli (Catanzaro). Dalle analisi condotte è emerso che la sericite prodotta dalla alterazione dei feldspati e la trasformazione della biotite in clorite sono le fasi mineralogiche prevalentemente presenti nell'argilla di Davoli. Si è anche dimostrato che le migliori qualità di questa argilla risiedono in una elevata resistenza meccanica dopo cottura. I prodotti finali sono di colore chiaro e risultano essere potenzialmente adatti per le ceramiche a pasta bianca.

Analogamente a quanto succede in Italia anche nel resto del mondo sono molteplici gli studi indirizzati alla scoperta di nuove materie prime per fini ceramici.

D. Naimo et al. [10] hanno effettuato una ricerca imperniata sulla caratterizzazione chimico-mineralogica di argille caolinitiche usualmente impiegate per la produzione di grès fine porcellanato, evidenziando la connessione tra le caratteristiche composizionali

e le proprietà fisico-meccaniche sia sui provini essiccati che su quelli cotti. Lo studio è stato effettuato su campioni rappresentativi di argille provenienti dal bacino del Don (Ucraina). Al termine del lavoro è emerso che le fasi cristalline predominanti sono rappresentate da caolinite, quarzo ed illite, mentre i feldspati sono presenti in quantità subordinate. Per tutti i campioni analizzati le caratteristiche mineralogiche, la granulometria e, di conseguenza le proprietà fisico meccaniche si presentano apprezzabili ai fini dei processi di produzione industriale del gres porcellanato.

Nella produzione di piastrelle per pavimento, l'evoluzione tecnologica dalla monocottura lenta tradizionale alla monocottura rapida ha comportato inevitabilmente una variazione nella scelta delle materie prime. Con la tecnologia della monocottura tradizionale per ottenere piastrelle con porosità inferiore al 6% e resistenza meccanica di circa 60 Mpa si utilizzava, in Slovenia, una miscela costituita da argilla, granito caolinizzato di Motajica e sabbia quarzosa di Moravce. Cambiando la tecnologia è stato necessario cambiare anche la composizione dell'impasto. Studi effettuati su scala di laboratorio e su scala industriale da B. Mirtic et al. [11] hanno dimostrato come miscele composte da argilla/tufo/chamotte/quarzo e argilla/chamotte/quarzo abbiano fornito i migliori risultati nell'ambito della tecnologia della monocottura rapida.

Importanti ricerche sono state effettuate al fine di valorizzare materie prime argillose provenienti dal Sudafrica. G. De Grandis et al. [12] hanno valutato la possibilità di utilizzo di materiali argillosi, prelevati in diverse aree del Transvaal, nella produzione di supporti in pasta rossa. Sono state studiate le caratteristiche chimico-mineralogiche e granulometriche, nonché le proprietà tecnologiche dei singoli campioni, onde valutarne l'applicabilità a produzioni di piastrelle monocotte in pasta rossa. I campioni sono stati classificati come argille illitico-caolinitiche, con quantità minori di serpentino e clorite e discreti contenuti di ossidi di ferro. Le buone qualità di lavorabilità dei crudi e di resistenza meccanica dei cotti confermano la possibilità di utilizzo nella produzione industriale. È da sottolineare, in tutti i campioni esaminati, la generale assenza di carbonati e la scarsa presenza di feldspati (sono presenti a livello di tracce e non raggiungono mai il 5%). È stato possibile concludere che tali materiali, in miscele tra loro e con l'aggiunta di smagranti, sono adatti alla produzione di supporti per piastrelle per monocottura rossa in pasta colorata.

Interessanti studi sono stati condotti anche nella Repubblica del Venezuela [13]. I materiali prelevati sono stati analizzati sotto il profilo chimico e, limitatamente alle argille, anche sotto l'aspetto mineralogico mediante l'esecuzione di diffrattometrie ai

raggi X e di analisi termiche. Tutti i prelievi di materiali argillosi sono stati sottoposti ad analisi tecnologiche che hanno consentito di caratterizzare il “comportamento ceramico” dei vari campioni offrendo anche informazioni circa l’omogeneità dei depositi coltivati. L’ottenimento di questi dati ha consentito di formulare composizioni sperimentali ed i risultati ottenuti hanno portato ad una definizione di massima della composizione utilizzata nell’avviamento produttivo di un piastrellificio sorto in Venezuela.

Accanto alle materie argillose un ruolo molto importante viene rivestito anche dai *feldspati*. L’Italia è, infatti, il maggiore produttore di feldspati a livello mondiale, con una produzione che si aggira intorno a 2.800.000 tonnellate/anno, in gran parte assorbita dall’industria delle piastrelle ceramiche. Il consumo interno di materiali feldspatici negli ultimi dieci anni è però aumentato in modo più rapido rispetto alla produzione nazionale e gli utilizzatori hanno dovuto ricorrere in modo sempre più massiccio ad importazioni, in modo particolare per quanto attiene ai prodotti di maggior pregio.

Questa tendenza è dovuta a vari fattori, fra i quali spiccano:

- ✓ forte incremento della produzione di piastrelle ceramiche;
- ✓ rimarchevole successo commerciale di prodotti, come grès chiaro e più recentemente grès porcellanato, per i quali si usano grandi quantitativi di materiali feldspatici (45-50% e 55-65% dell’impasto rispettivamente);
- ✓ requisiti progressivamente più severi posti dagli utilizzatori, che per i feldspati richiedono principalmente bassi tenori di ferro ed altri elementi cromofori e costanza granitica della composizione.

In questo contesto di crescente richiesta di materiali feldspatici, sia in termini quantitativi che qualitativi, si è assistito ad un notevole sforzo di valorizzazione dei giacimenti italiani, attraverso studi giacimentologici e tecnologici. Tali ricerche sono state in larga misura indirizzate verso depositi localizzati in Calabria, Piemonte, Sardegna e Trentino Alto Adige.

E’ stato condotto da M. Dondi et al. [14] uno studio geologico, petrografico e tecnologico di rocce granitoidi presenti nel massiccio di Cima d’Asta (Valsugana, Trento) allo scopo di valutarne le potenzialità applicative nel settore delle piastrelle ceramiche. La ricerca ha individuato delle condizioni favorevoli, rappresentate dall’ampia estensione degli affioramenti, dovute alla composizione chimica e mineralogica costante all’interno dello stesso corpo intrusivo e dalla presenza di corpi apolitici con basso tenore di ferro (0,3% circa). Sono state eseguite delle

sperimentazioni di impasti per grès chiaro, che hanno dimostrato come l'introduzione fino al 15% di granito di Cima d'Asta, in sostituzione di fondenti feldspatici di composizione analoga, non modifica in modo sostanziale le proprietà tecnologiche degli impasti. I ricercatori hanno registrato essenzialmente un modesto incremento del ritiro in cottura ed un miglioramento delle proprietà meccaniche, a parità di assorbimento d'acqua. Il colore dei cotti contenenti le rocce di Cima d'Asta non varia impiegando l'aplite a basso tenore di ferro, mentre nel caso del granito si hanno colorazioni lievemente più scure rispetto ad un impasto convenzionale.

L'attuale sviluppo del grès porcellanato costituisce senza dubbio un'importante fase evolutiva per il mondo ceramico, che ha investito sia in ricerca che in tecnologia per proporre al mercato dei prodotti sempre più tecnici. Questa evoluzione, realizzata in tempi molto brevi, ha coinvolto tutti i settori legati alla produzione delle piastrelle, ed in particolar modo i produttori di materie prime. La domanda di materie prime per impasto è profondamente mutata: sono aumentate le richieste di materie prime cuocenti chiaro, caratterizzato da un basso tenore di elementi cromofori. Inoltre a queste materie prime è richiesta una maggiore costanza qualitativa, rispetto alle materie prime per monocottura, per cui è necessario che i produttori siano adeguatamente attrezzati per il controllo di qualità. In relazione all'attuale evoluzione ceramica G. Bedoni et al. [15] hanno effettuato uno studio su alcune materie prime feldspatiche (feldspati e sabbie feldspatiche) prodotte da aziende appartenenti al Gruppo Minerali S.p.a.. Le sabbie feldspatiche sono costituite per il 65% da granuli di quarzo arrotondati, 20% da feldspato potassico e 15% circa da minerali argillosi rappresentati prevalentemente da caolinite dovuta alla alterazione del feldspato e subordinatamente da illite. Ulteriori studi hanno inoltre evidenziato che questi materiali sono caratterizzati da un basso tenore in elementi cromofori, quali Fe_2O_3 e TiO_2 . L'analisi chimica dei prodotti ha mostrato un modesto contenuto in ossido di ferro, di ossido di calcio e la quasi assenza di ossidi di titanio e di magnesio. Gli studiosi hanno, inoltre, identificato un processo di trattamento per ottenere nuovi feldspati sodico-potassici a basso tenore di ossido di ferro, partendo da una roccia granitica. Il corpo granitico in questione è interessato da più sistemi di fratture che hanno favorito lo svilupparsi di processi di alterazione osservabili in uno stadio più o meno avanzato. Il feldspato, in seguito ad un trattamento mineralogico, ha visto scendere la percentuale di ossido di ferro da 1,15 a 0,20. I componenti principali del prodotto finito sono quarzo, feldspato sodico e feldspato potassico. Allo scopo di verificarne il comportamento in fase di cottura sono stati

formulati degli impasti nei quali sono presenti le materie prime appena descritte. I provini hanno un formato di 10 x 5 cm e sono stati sottoposti a cottura secondo intervalli di temperatura crescenti. Al termine di una serie di prove che sono state effettuate G. Bedoni et al. hanno concluso che le sabbie feldspatiche, caratterizzate da un ridotto tenore in elementi cromofori, permettono di raggiungere in impasto un buon grado di bianco, mentre l'impiego dei feldspati sodico-potassici costituiscono un'ottima soluzione da impiegarsi nelle formulazioni di Grès porcellanato, dando una buona stabilità all'impasto e un giusto grado di bianco.

Molto interessante è stato il lavoro condotto da M. Ghiani et al. [16] riguardante la produzione di materie prime per l'industria ceramica dagli scarti delle cave di granito. Gli scarti provengono da un importante polo produttivo della Sardegna: Sarule. I feldspati ottenuti nella valorizzazione mineralurgica di tali materiali mediante separazione magnetica, integrata in alcuni casi con metodi di flottazione selettiva, sono stati utilizzati nella formulazione di alcuni impasti tipici della produzione industriale di grès porcellanato "base" e "super bianco" e nel settore degli "smalti". La caratterizzazione tecnologica dei prodotti risultanti ha mostrato che i materiali ottenuti per semplice separazione magnetica a secco possono convenientemente essere utilizzati nella costituzione degli impasti destinati alla produzione di grès porcellanato. La produzione di materiali feldspatici ad alto valore aggiunto quali sono i prodotti destinati al settore degli smalti, si è dimostrata possibile integrando la separazione magnetica a secco con la flottazione dei prodotti non magnetici.

CAPITOLO 2

IL PROCESSO CERAMICO

Nel secondo capitolo si è posta l'attenzione sull'evoluzione che il “mondo della ceramica” ha subito a partire da epoche remote fino ad arrivare ai giorni nostri.

Sono state così analizzate nel dettaglio le fasi che contraddistinguono il processo industriale ceramico. In particolare ci si è soffermati sulle fasi di Macinazione (per via secca e per via umida), Atomizzazione, Pressatura, Essiccamento, Cottura e sulle teorie che ne regolano il loro funzionamento.

2.1 EVOLUZIONE DEL PROCESSO CERAMICO – CENNI STORICI

Il “mondo” della ceramica (dal greco “Keramos” che si riferisce specificatamente al vasellame in terra cotta ma, in senso più largo, comprende tutto ciò che si fabbrica partendo da materie prime argillose) è nato nel mesolitico (10.000 – 5.000 anni fa). Da quella lontana data le scoperte si sono succedute ed hanno portato al livello di conoscenze tecnologiche dei nostri giorni.

I manufatti considerati più antichi sono stati localizzati in Giappone sull'isola di Kyushu e risalirebbero all'XI millennio a.C.

L'introduzione del tornio, avvenuta in Mesopotamia tra il 4000 ed il 3000 a.C., diede un impulso alla produzione di oggetti come vasi e contenitori di ogni tipo, caratterizzati da forme simmetriche rispetto all'asse di rotazione.

Tuttavia pare che siano stati i greci ad introdurre per primi tecniche di purificazione delle argille disperdendole in acqua e separando la frazione grossolana (caduta sul fondo del contenitore) e le sostanze organiche (galleggianti) dalla barbotina utile che veniva trasferita in un secondo contenitore e, successivamente, essiccata. Gli stessi greci attorno al 13mo secolo a.C. utilizzavano per le cotture forni chiusi di forma circolare (come testimoniano gli scavi di Micene).

Il luogo di nascita delle piastrelle da rivestimento può essere localizzato nei paesi mediterranei medio-orientali. Già nel 3000 a.C. gli egiziani fabbricavano mattonelle di composizione sabbiosa smaltate con vernice azzurra ottenuta dall'estrazione del rame dalla malachite del Sinai. Tra il nono ed il sesto secolo a.C. gli Assiri ed i Babilonesi

fabbricavano piastrelle per pareti smaltate con vernici policrome e decorate con motivi figurati.

La civiltà che più ha contribuito ad introdurre l'utilizzo della piastrella nell'area mediterranea e nell'Europa è quella araba. Essa raccolse la tradizione conservata in Persia e la portò a notevoli risultati. Nella Spagna araba l'impiego della piastrella smaltata raggiunse la più ampia diffusione e, probabilmente, i massimi risultati artistici. I risultati dei ceramisti del mondo musulmano non potevano non influenzare anche l'Europa cristiana ove però le prime piastrelle compaiono solo nella seconda metà del XII secolo e sono indirizzate verso realizzazioni per pavimento. In questo periodo si comincia ad abbandonare il sistema romano e bizantino del mosaico da pavimento e si passa alla realizzazione di pavimenti in terracotta formati da piastrelle prevalentemente quadrate ed esagonali. Il grande sviluppo dei pavimenti in maiolica è merito degli artisti italiani che dipingevano la decorazione sopra una vernice bianca opacizzata dalla presenza di ossidi di stagno.

A fini industriali la ceramica iniziò a prendere corpo all'inizio del secolo scorso. La *tecnologia* della piastrella nacque in Italia nel 1902 quando iniziarono a comparire nel modenese le prime lavorazioni di piastrelle con una tecnologia non molto diversa da quella usata per cuocere i biscotti. Lo scopo era lo sfruttamento di argille locali per la produzione di un materiale da rivestimento di pavimenti e pareti dotato di buone caratteristiche meccaniche e di durabilità, da impiegare prevalentemente in aree della casa come cucina e bagno. A partire dalla fine della seconda guerra mondiale, il settore produttivo dei materiali ceramici tradizionali ha conosciuto uno sviluppo realmente forte e, per le piastrelle ceramiche in particolare, è possibile parlare di una vera e propria "rivoluzione" produttiva e di mercato, indotta, da una parte, dall'incremento del mercato dell'edilizia residenziale ed industriale e, dall'altra, dagli sforzi continui per l'aumento dei livelli produttivi, non disgiunto dal miglioramento della qualità di vita degli operatori del settore. Da una organizzazione poco più che *artigianale* si è passati, progressivamente, ma rapidamente, allo sviluppo della *meccanizzazione* e da qui, attraverso la *razionalizzazione* del lavoro, alla graduale sostituzione di un complesso di attività di controllo ed organizzative, mediante l'applicazione di opportuni sistemi di *automazione* elettronica delle linee di produzione.

I fattori che si sono dimostrati critici agli effetti dell'ottenimento di nuovi traguardi tecnologici ed estetici sono stati tre:

- le *macchine*, che si sono adeguate alle richieste di tolleranza, automazione e prestazioni dei nuovi obiettivi di produzione.
- le *materie prime*, che si è dovuto selezionare in funzione delle richieste sempre più sofisticate provenienti dalle nuove macchine e dalle caratteristiche tecnologiche dei prodotti finiti.
- gli *uomini*, il cui ruolo è stato radicalmente modificato: oltre ad essere richiesta una preparazione sempre più approfondita e specialistica, su di essi è aumentata la pressione progettuale mirata sempre più all'individuazione di nuove soluzioni tecnologiche.

Negli anni '60 incominciò ad affermarsi la tendenza ad utilizzare supporti per pavimento a porosità nettamente più bassa e resistenza meccanica più elevata. La trasformazione fu resa possibile dall'apertura di nuove cave all'interno di una formazione di età oligocenica che si caratterizzava per materiali argillosi contenenti un valore medio di carbonati decisamente inferiore. Era nato il supporto in "cottoforte" dal tipico colore rosato e, contemporaneamente, ebbe inizio la tendenza a produrre formati di dimensioni sempre maggiori.

All'inizio degli anni '80 la crisi energetica, unita alla sempre maggior produzione industriale, portò ad un periodo di crisi che costrinse i ceramisti a sviluppare nuove tecnologie. In primis quella della cottura rapida monostrato che permetteva di ridurre notevolmente i tempi di cottura e di conseguenza i costi energetici.

Dagli anni '90 in poi la ricerca si è indirizzata verso l'introduzione di tecnologie che presentano valenze ambientali e /o di qualificazione del prodotto.

Nel campo della produzione di piastrelle l'Italia gode di una prerogativa particolarmente prestigiosa: la presenza del più grosso complesso mondiale di produttori di *impianti e macchine*, che comprende più di 190 aziende che occupano circa 7200 addetti. Questo grandissimo sforzo produttivo è stato reso possibile da un altrettanto grande sforzo tecnologico, e quest'ultimo si è giocato su un costante rapporto di interdipendenza con le attività di Ricerca e Sviluppo.

2.2 MACINAZIONE

Quando si parla di macinazione di solidi, si intende tutta una serie di operazioni tendenti alla riduzione delle dimensioni dei materiali che vanno dalla prefrantumazione grossolana fino ad una polverizzazione spinta. La macinazione non mira soltanto ad ottenere piccole particelle da pezzatura grossolana in partenza, ma piuttosto a produrre

un materiale con un determinato diametro medio delle particelle ed una distribuzione granulometrica adeguata per il prodotto che si vuole ottenere [17].

2.2.1 Caratteristiche dei materiali

Alcuni fattori e proprietà dei materiali influenzano in notevole misura l'efficienza della macinazione; i più importanti sono:

a) *Forma e dimensioni delle particelle*: in generale la pezzatura del materiale in arrivo può essere molto diversa a seconda della sua natura e del pre-trattamento del tout-venant eseguito all'atto dell'estrazione. Le argille vengono solitamente fornite in pezzatura massima di 15-20

cm, mentre i materiali duri solitamente arrivano ai produttori di ceramica con una granulometria più fine. È evidente che tanto più fine sarà la grana del materiale in arrivo, tanto meno complesse saranno le operazioni di trattamento presso lo stabilimento. I grani possono

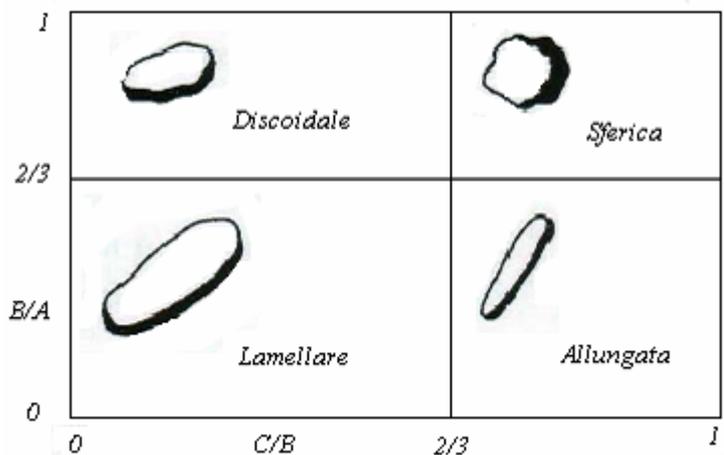


Figura 2.2.1 – Diagramma di Zingg

avere le forme più diverse: arrotondata, spigolosa, fibrosa, ecc. Un diagramma che ordina queste caratteristiche è quello di Zingg (figura 2.2.1), in cui A è la dimensione massima, B è la dimensione intermedia e C è la dimensione minima. In ascisse viene riportato l'indice di appiattimento C/B ed in ordinate l'indice di allungamento B/A.

La forma può essere espressa non solo come tendenza a una delle 4 forme base, ma in relazione particolare a quella sferica. La sfera ha, infatti, delle proprietà uniche dal punto di vista del comportamento idraulico della particella. Di tutti i solidi, è quello che ha la minor superficie specifica e pertanto la più alta velocità di caduta, a parità di peso specifico e di volume (diametro). Quanto più una particella si scosta dalla forma sferica, tanto maggiore è la resistenza che oppone al fluido. La sfericità di un grano può essere definita come: $Sfericità\ operativa = Volume\ del\ granulo / Volume\ sfera\ circoscritta$. Il volume del granulo può essere espresso mediante il diametro nominale (d), cioè il diametro della sfera di ugual volume ottenuto per immersione in acqua del granulo. La

sfera circoscritta al granulo ha un diametro uguale all'asse maggiore (a) del granulo, per cui:

$$\text{Sfericità operativa} = \sqrt[3]{\frac{(\pi/6)d^3}{(\pi/6)a^3}} = \frac{d}{a}.$$

b) *Tessitura*. La presenza di particolari linee di debolezza, quali tracce di sfaldatura, piani di scistosità o clivaggio, superfici di interstrato, influenzano di regola le proprietà delle rocce nelle diverse direzioni.

c) *Resistenza alla compressione*: la resistenza alla compressione può essere definita dal carico minimo necessario a rompere un provino. Per le rocce coerenti le prove di resistenza alla compressione vengono comunemente eseguite su 8 provini cubici (4 in direzione normale al piano di cava e 4 in direzione parallela) aventi lato di 7.1 cm per pietre a grana fine e di 10 cm per pietre a grana grossa. Il carico di prova viene aumentato con velocità di 20 Kg/cm² per secondo. Inoltre la resistenza alla compressione varia con le direzioni evidenziate, il grado di coesione, lo stato di alterazione e l'umidità.

d) *Resistenza agli urti*: la resistenza all'urto può essere misurata dall'altezza (in cm) dalla quale deve essere lasciata cadere una palla di ghisa di 1 Kg per rompere una lastra di roccia appoggiata orizzontalmente su della sabbia. Il prodotto del peso della sfera per l'altezza di caduta si assume quale "coefficiente di rottura per urto". Entra in gioco nel caso di macinazioni a secco di argille e di macinazioni ad umido di materiali duri.

e) *Resistenza all'abrasione*: la resistenza all'abrasione solitamente viene espressa in valori relativi "Rosival" con riferimento al corindone assume particolare importanza nella macinazione ad umido dei materiali duri.

f) *Umidità ed igroscopicità*: esercitano un effetto importante sull'efficienza della macinazione in quanto riducono il rendimento delle apparecchiature. Con l'aumento dell'umidità diminuisce la capacità produttiva di macinazione, a parità del grado di finezza da raggiungere.

2.2.2 Teoria della macinazione

Ponendo come costanti le condizioni di funzionamento di un mulino, la macinazione è unicamente influenzata dalle caratteristiche del materiale da macinare. La macinabilità di un prodotto può essere quantificata macinando una determinata sostanza in un mulino campione e valutando successivamente le caratteristiche del prodotto.

La rottura dei grani di argilla secca avviene, secondo *Griffith*, in base al meccanismo di “rottura fragile”. Concentrazioni di tensioni si hanno alle estremità delle fessurazioni, delle imperfezioni reticolari o in corrispondenza di impurità. Quando esse raggiungono il limite di rottura, si propagano nel mezzo con una velocità pari al 40% della velocità del suono in quel mezzo. Il limite di rottura può essere espresso come:

$$X = \sqrt{\frac{YE}{2P}}$$

dove:

Y = Modulo di Young;

E = Energia superficiale;

P = Profondità delle fessure.

Esistono varie teorie della macinazione, tendenti a ricondurre il funzionamento delle macchine a leggi esprimibili in formule matematiche; le più importanti sono la legge di Kick e quella di Rittinger:

a) *Legge di Kick*: il lavoro richiesto per macinare una data quantità di materiale è costante a parità di rapporto di riduzione delle dimensioni, indipendentemente dalla dimensione originale. La legge si può esprimere con la formula:

$$W = K_k \lg (D/d)$$

in cui:

W = lavoro richiesto;

Kk = costante che dipende dal tipo di materiale;

D = Dimensione media delle particelle prima della macinazione;

d = Dimensione media delle particelle dopo la macinazione.

Questo significa che la quantità di energia richiesta per sminuzzare un dato peso di materiale ad esempio dalla pezzatura di 1 cm³ alla pezzatura di 0.5 cm³ è uguale all'energia necessaria per sminuzzare lo stesso peso di materiale da una pezzatura di 0.5 cm³ a 0.25 cm³ e così via.

b) *Legge di Rittinger*: si basa sull'ipotesi che il lavoro speso per ridurre le dimensioni delle particelle sia proporzionale alla nuova superficie prodotta. La legge si può esprimere con la formula:

$$W = K_r (1/d - 1/D)$$

dove:

W = lavoro richiesto;

K_r = costante che dipende dalla forma delle particelle e del lavoro per unità di superficie;

d = lato medio delle particelle del materiale dopo la macinazione;

D = lato medio delle particelle del materiale prima della macinazione.

In altre parole la quantità di energia richiesta per sminuzzare un dato peso di materiale dipende ancora dalle dimensioni iniziali e finali del prodotto macinato. C'è però da osservare che, in pratica, l'energia che si deve fornire alla macchina perché esegua la richiesta frantumazione è sempre superiore al valore calcolabile con le leggi precedenti.

In tempi più recenti è stata elaborata un'ulteriore teoria, da *Bond*, la quale osserva che il lavoro necessario per ridurre un materiale da una dimensione d_0 iniziale ad una dimensione d_1 finale è dato dalla differenza fra i quantitativi totali di energia necessari per passare da una dimensione teorica infinita alle dimensioni d_0 e d_1 rispettivamente.

2.2.3 Macinazione a secco

E' usata quando si dispone di materie prime molto omogenee sotto il profilo morfologico e della durezza e quando si devono produrre materiali di qualità non eccessivamente elevata. Le argille e gli eventuali materiali duri vengono macinati insieme, le particelle più grossolane si riducono ed i componenti miscelati.

Tutte le macchine con cui si realizza la macinazione a secco lavorano su uno o più dei seguenti principi: schiacciamento, percussione di organi meccanici, urto fra particelle, taglio, attrito, proiezione. Fra le macchine normalmente utilizzate per una prima macinazione grossolana si segnalano:

a) *Frantoio a mascelle* (figura 2.2.2): la macchina lavora per mezzo di due ganasce una fissa e l'altra mossa con moto oscillatorio mediante un manovellismo. Il movimento della ganascia mobile, nella sua fase di allontanamento, viene a creare uno spazio che si riempie di materiale. In fase di riavvicinamento questo viene poi schiacciato fra le mascelle. Agendo sulla luce di scarico si può modificare la granulometria del materiale.

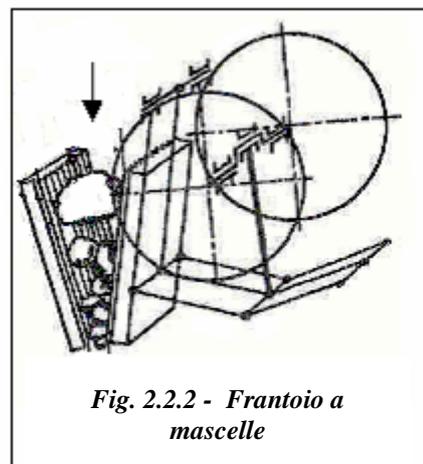


Fig. 2.2.2 - Frantoio a mascelle

b) *Frantoio a cilindri* (figura 2.2.3): vi sono numerosi tipi di macchine derivate da un modello base costituito da due cilindri ruotanti

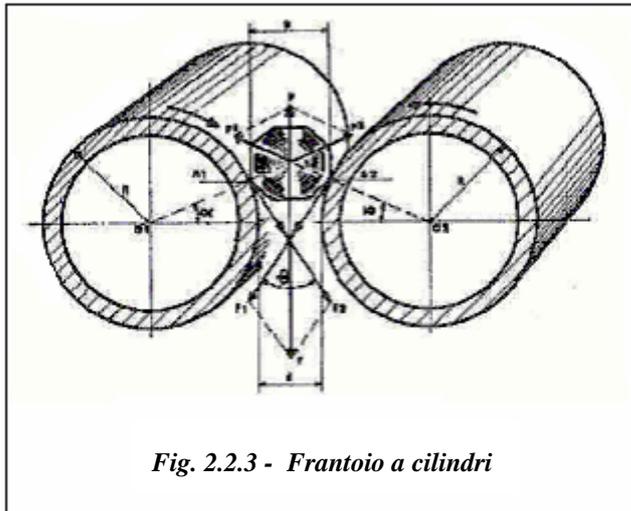


Fig. 2.2.3 - Frantoio a cilindri

collegati dei martelli oscillanti. I martelli urtano e scagliano il materiale contro la corazza, macinandolo per proiezione e percussione. Il materiale può essere scaricato direttamente o attraverso una griglia, per rimettere in circolo le particelle non ancora adeguatamente macinate.

d) *Frantoio conico* (figura 2.2.5): un corpo macinante di forma conica ruota eccentricamente all'interno di una cassa di forma tronco conica, frantumando il materiale per schiacciamento e, in minor misura, per attrito.

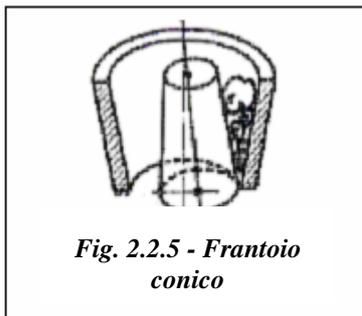


Fig. 2.2.5 - Frantoio conico

Esistono altri tipi di strumenti utilizzabili nel campo della macinazione. Tra di essi si ricorda la *molazza* (in cui l'azione di frantumazione è ad opera del peso di due molazze ruotanti su due piastre circolari, di cui una forata), il *mulino pendolare* (in cui un albero di rotazione centrale trascina ad alta velocità dei rulli che rotolano all'interno di una carcassa cilindrica cui aderiscono per forza centrifuga), il *mulino a tamburo* (in cui i corpi macinanti in forma di palle, cilindri e barre, sono caricati insieme al materiale da macinare all'interno di una camera cilindrica ruotante attorno ad un asse orizzontale)

e *mulino a pioli* (i quali sono costituiti da due o più corone di pioli ruotanti in senso contrario attorno ad uno stesso asse, in questo modo il materiale si frantuma urtando

in senso inverso, fra i quali viene fatto passare il materiale da macinare. La granulometria del macinato può essere variata aumentando o diminuendo la distanza tra i cilindri.

c) *Mulino a martelli* (figura 2.2.4): una camera di macinazione opportunamente corazzata contiene un rotore cui sono

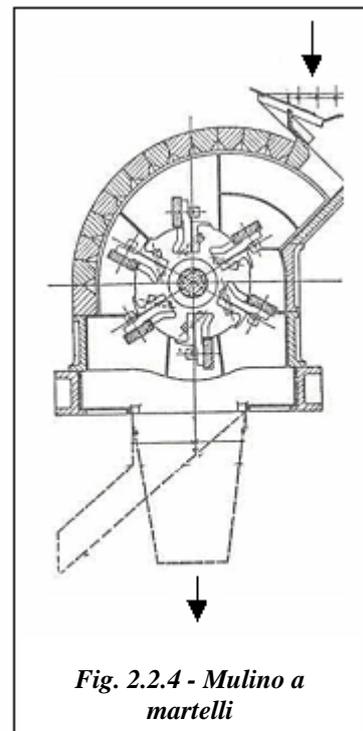


Fig. 2.2.4 - Mulino a martelli

contro i corpi macinanti con una velocità relativa dell'ordine delle centinaia di metri al secondo) [18].

2.2.4 Macinazione ad umido discontinua

La macinazione ad umido viene scelta per una riduzione granulometria molto spinta dei materiali componenti le miscele e per una migliore omogeneizzazione. Con questo tipo di macinazione le materie prime vengono macinate e disperse in una sospensione di solidi in acqua, chiamata barbotina, in modo da permettere una ulteriore riduzione delle particelle naturali. L'utilizzo di prodotti chimici deflocculanti permette di raggiungere particelle con diametri anche inferiori al micron, e quasi sempre passanti ai 63 μm . La macinazione ad umido viene utilizzata nei casi di miscele naturali di argille e materiali duri, quindi con caratteristiche differenti, presenti in pezzatura tale da non poter essere sufficientemente e convenientemente raffinati con i più efficaci sistemi di macinazione a secco. La preparazione per via umida viene utilizzata, inoltre, quando le argille contengono impurezze inquinanti, che devono essere eliminate dall'impasto; in questo caso si usa preferibilmente la scioglitura, con successiva setacciatura della barbotina a maglie appropriate.

Per la macinazione ad umido viene utilizzato quasi esclusivamente il mulino Alsing

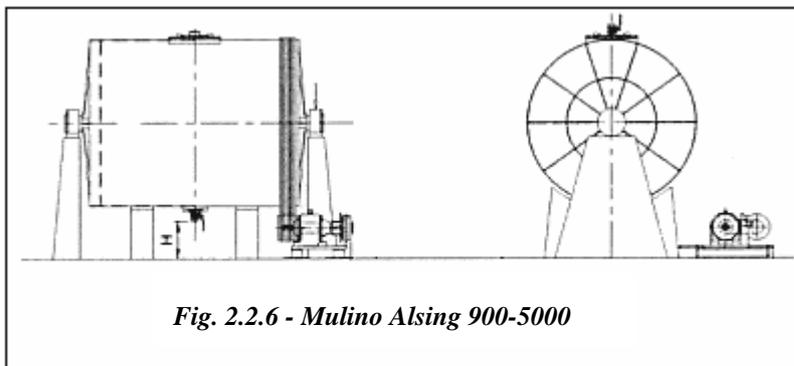


Fig. 2.2.6 - Mulino Alsing 900-5000

(figura 2.2.6). La macinazione con questo tipo di mulino è discontinua, cioè l'intero ciclo di lavoro è diviso in tre fasi:

1. Carico delle materie prime, dell'acqua e degli additivi reologici (deflocculanti).
2. Macinazione vera e propria.
3. scarico della barbotina ottenuta.

Al fine di stabilire le condizioni teoriche ideali di funzionamento (massimo lavoro di macinazione compiuto e minimo calore dissipato in attriti ed urti interni) è necessario far riferimento a numerosi parametri:

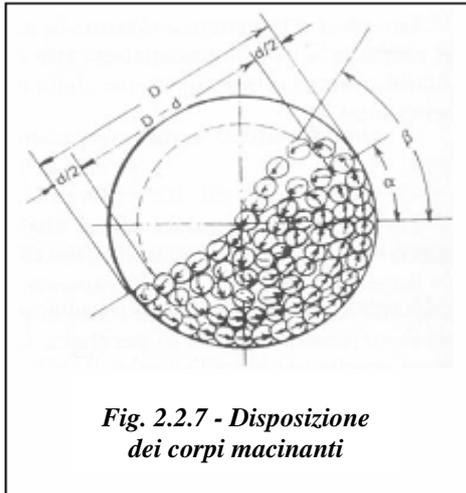


Fig. 2.2.7 - Disposizione dei corpi macinanti

a) *Velocità del mulino.* La velocità di un mulino può essere espressa come numero di giri (n) al minuto (velocità di rotazione) o come velocità periferica (V):

$$V = 2\pi R \frac{n}{60} [m/sec]$$

con R = raggio del mulino.

Un corpo di massa m che si trovi all'interno di un mulino in movimento è soggetto all'accelerazione di gravità ($g = 9.81 [m/sec^2]$) e

ad una accelerazione centripeta (a_c) proporzionale al raggio (r) dell'orbita percorsa dal corpo:

$$a_c = 4\pi^2 r \frac{(n)^2}{60} [m/sec^2]$$

che avrà valore nullo per ($r = 0$) e massimo per ($r = R$). Definite le accelerazioni cui è sottoposto un corpo macinante, le forze ad esso applicate sono quelle di gravità (P) e quella centrifuga (Fc), dove:

$$P = mg ; F_c = m \frac{V^2}{R} .$$

La forza centrifuga solleva i corpi, tenendoli contro la parete del mulino, fino ad un certo angolo (α), detto "angolo di distacco". Il valore di (α) può essere ricavato dalla composizione della forza centrifuga, con la componente radiale della forza di gravità:

$$m \frac{V^2}{R} = mg \sin \alpha \quad \text{da cui} \quad \sin \alpha = \frac{V^2}{Rg}$$

oltre all'angolo di distacco, prevalendo la forza di gravità su quella centrifuga, i corpi si staccano dalla superficie del tamburo e ricadono seguendo una traiettoria parabolica (figura 2.2.7). Con il nome di "angolo di cascata" si intende l'angolo (β), di cui i corpi si

innalzano per inerzia oltre l'angolo di sollevamento. È stato verificato che per un valore di (β) compreso tra 45° e 60° si hanno le migliori condizioni di

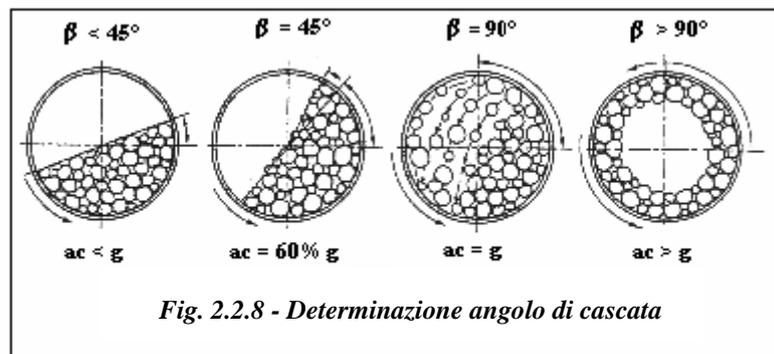


Fig. 2.2.8 - Determinazione angolo di cascata

macinazione (figura 2.2.8). È in questa condizione che si realizza un movimento a cascata, in cui i corpi macinanti, rotolando gli uni sugli altri, sviluppano la massima azione macinante e la minima usura del rivestimento e dei corpi stessi. Se l'accelerazione a_c è all'incirca uguale a g , i corpi più vicini al rivestimento restano ad esso aderenti, i corpi più interni ricadono secondo traiettorie paraboliche contro il rivestimento. L'azione macinante può ancora essere grande, ma l'usura dei corpi e del rivestimento è molto intensa. È chiaro che i corpi più vicini al rivestimento continuano ad orbitare senza mai ricadere perché la loro forza centrifuga è uguale e contraria alla forza di gravità. La velocità periferica per cui si comincia ad avere una parziale centrifugazione dei corpi aderenti al rivestimento viene chiamata velocità critica (V_c).

Si può in questo caso scrivere:

$$\frac{V_c^2}{R} = g \quad \text{cioè} \quad \frac{(2\pi R)^2 n_c^2}{60^2} \frac{1}{R} = g \quad \text{da cui} \quad n_c = \frac{60\sqrt{g}}{\pi\sqrt{4R}} = \frac{42,298}{\sqrt{2R}} \quad [\text{giri/min}]$$

che è la velocità di rotazione critica.

Il corrispondente valore della velocità periferica critica sarà:

$$V_c = \sqrt{g} \sqrt{R} = 3,13\sqrt{R} \quad [\text{m/sec}]$$

Quando l'accelerazione a_c è sufficientemente maggiore di g avviene che anche per gli starti più interni dei corpi la forza centrifuga prevale sulla gravità per cui tutti gli strati rimangono aderenti al rivestimento (centrifugazione totale). Naturalmente in queste condizioni l'azione molitoria è nulla.

A questo punto è importante definire la velocità ottimale di funzionamento per un mulino di un dato diametro. Il calcolo analitico della velocità ottimale (V_o) parte dal presupposto che essa corrisponda ad una traiettoria di caduta del corpo che lo porti a cadere dalla massima altezza possibile sul "piede" della carica inclinata dalla rotazione, senza urtare il mantello del mulino. È stato dimostrato che queste condizioni sono soddisfatte per un angolo di sollevamento $\alpha = 45^\circ$, a cui corrisponde una velocità periferica pari al 71% della velocità critica (V_c).

$$V_o = 0,71 V_c = 0,71 \cdot 3,13\sqrt{2R} = 94,36\sqrt{2R} \quad [\text{m/min}]$$

e, analogamente:

$$n_o = 0,71 n_c = 0,71 \frac{42,298}{\sqrt{2R}} = \frac{30,03}{\sqrt{2R}} \quad [\text{giri/min}]$$

In pratica, nella macinazione ad umido, considerata anche l'influenza della barbottina, sono consigliati valori di V_o e n_o compresi tra il 50 ed il 65% di V_c e n_c rispettivamente.

È stato osservato però che non è opportuno dare a mulini di grande diametro la stessa accelerazione data a mulini di piccolo diametro. Si usa così far girare i mulini, anziché ad una accelerazione centripeta costante, ad una velocità periferica costante o al massimo variabile entro limiti ristretti.

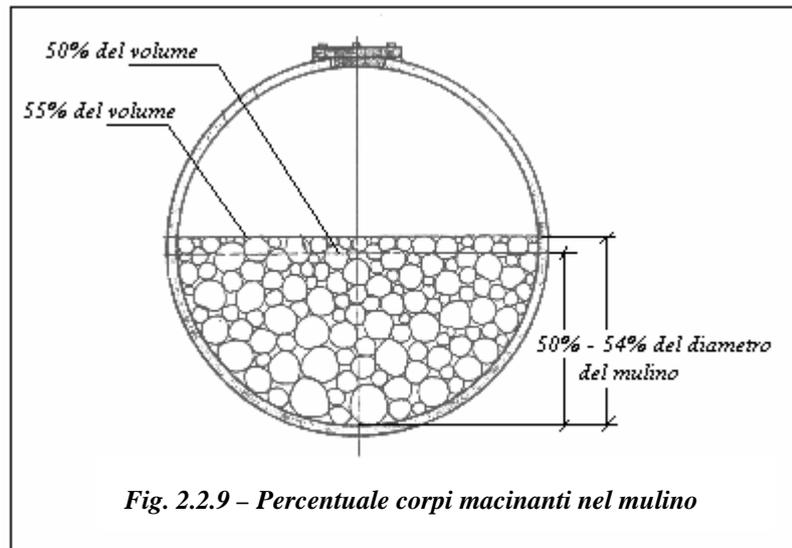
b) *Corpi macinanti*. I corpi macinanti danno una macinazione tanto più rapida quanto più elevata è la loro densità. In base ad essa possono essere classificati in:

- Corpi ad alta densità (3,4 – 3,5 g/cm³): in alubit o in allumina sinterizzata;
- Corpi a media densità (2,6 – 2,7 g/cm³): in steatite o in porcellana alta in allumina;
- Corpi a bassa densità (2,4 – 2,5 g/cm³): in silice o in porcellana normale.

Il diametro delle sfere deve essere proporzionale alle dimensioni delle particelle da macinare. Nella pratica il diametro massimo utilizzato non supera comunque mai i 60 – 70 mm. In realtà, visto che le dimensioni delle particelle sono distribuite secondo una certa curva granulometria, si cerca di mantenere un certo assortimento nei diametri delle sfere. Il limite inferiore per le dimensioni dei corpi macinanti dipende dalla finezza che si vuole raggiungere. Il diametro minimo consigliato è di 20mm.

La quantità totale dei corpi macinanti normalmente consigliato per ottenere il massimo rendimento è quella che occupa un volume apparente pari al 50 – 55% del volume del mulino (figura 2.2.9).

Il corrispondente livello raggiunto è il 50 – 54% del diametro del mulino.



Dopo un certo periodo di funzionamento, per

compensare la progressiva usura dei corpi macinanti, si dovrà procedere ad una aggiunta di biglie di diametro maggiore. Ogni 6 mesi è opportuno, inoltre, effettuare una revisione della carica scaricando completamente il mulino e scartando le biglie rotte o difettose.

c) *Carica del materiale da macinare*. Per la carica di prodotto da introdurre nel mulino non ci sono regole generali, ma piuttosto indicazioni di massima. È solitamente consigliata una carica minima tale da occupare tutti i vuoti fra i corpi macinanti, più una

certa quantità di materiale che funga da “cuscinò” alle biglie che ricadono a cascata. Quantità minori verrebbero macinate in un tempo troppo breve con pericolo di surriscaldamento, inoltre ci sarebbe un forte consumo di biglie e rivestimento. La quantità di materiale eccedente la carica minima va determinata tenendo conto che il tempo di macinazione cresce con l’aumento della carica stessa, secondo una relazione del tipo:

$$\text{Log } t = K + 0,018 V\%$$

In cui

V% = volume percentuale del materiale da macinare;

K = costante che dipende dal tipo di mulino e dalla natura del prodotto da macinare.

La carica massima dovrà comunque essere tale da lasciare un volume libero nel mulino pari a circa il 25% del volume del tamburo, cioè potrà variare tra il 40 ed il 45% del volume del mulino.

2.2.5 Macinazione ad umido continua

Negli ultimi tempi, in maniera sempre più frequente, si stanno installando impianti di macinazione continua ad umido [19-20]. A questo scopo si utilizzano mulini tubolari in cui il materiale (materie prime e acqua) viene alimentato continuamente da un lato del mulino, mentre dalla parte opposta esce la barbotina. Le ragioni che hanno portato l’industria delle piastrelle ceramiche ad adottare il processo continuo sono di duplice natura: tecnologica e tecnico-gestionale. Dal punto di vista tecnologico i vantaggi più immediati sono:

- maggiore costanza delle caratteristiche della barbotina (grazie ad una gestione automatizzata delle portate delle materie prime in arrivo al mulino);
- maggiore efficienza nell’azione dei corpi macinanti (grazie all’ottimizzazione dell’assortimento dimensionale dei corpi nelle diverse camere);
- tempi di macinazione drasticamente ridotti (si passa dai tempi di permanenza di 10 h per i mulini discontinui a 2-4 h per i mulini continui) dovuti anche all’eliminazione dei tempi morti per le operazioni di carico e scarico.

Dal punto di vista tecnico-gestionale si ha:

- aumento fino al 70% della produttività specifica delle macchine per unità di volume (grazie ai minori tempi di macinazione);

- riduzione del 15% ca dell'energia termica richiesta per l'essiccamento a spruzzo (grazie ad una riduzione del contenuto d'acqua del 2% e al più elevato contenuto termico della barbotina);
- riduzione del personale per effetto della gestione automatizzata del processo.

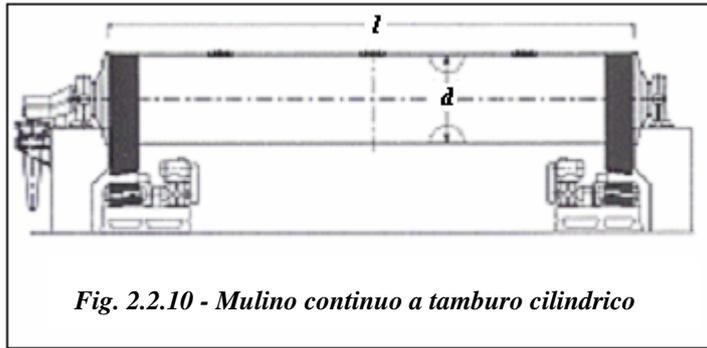


Fig. 2.2.10 - Mulino continuo a tamburo cilindrico

Per contro i principali svantaggi sono:

- notevoli danni in caso di fermata dell'impianto;
- grandi dimensioni dell'impianto;
- consumo specifico di energia elettrica elevato.

I mulini per la macinazione continua sono di forma cilindrica (figura 2.2.10 e figura 2.2.11) o tubolare in lamiera d'acciaio con boccaporti per l'ispezione, la manutenzione e l'alimentazione dei corpi macinanti. Molto importante è il rivestimento interno del tamburo, che può essere costituito da diversi materiali (acciaio, gomma, porcellana, ecc.) e caratterizzato da profili diversi.

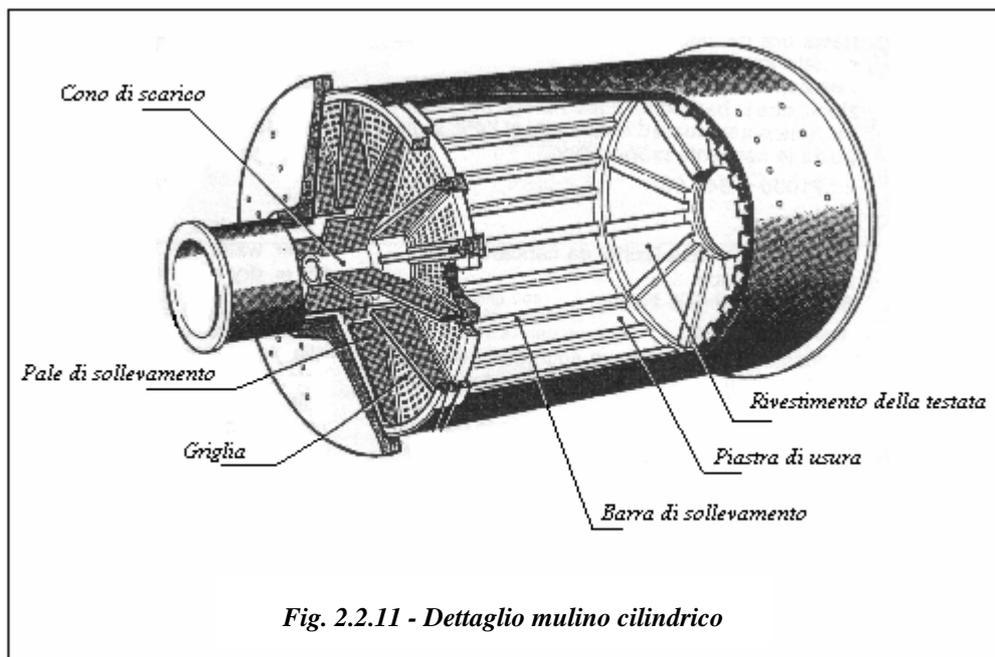


Fig. 2.2.11 - Dettaglio mulino cilindrico

Nel caso della macinazione di prodotti ceramici il rivestimento migliore è la gomma in quanto può sopportare temperature di esercizio fino a circa 90°C. La scelta della

gomma porta anche una notevole riduzione della rumorosità della macinazione. Le varie sagomature del rivestimento permettono, a parità di velocità di rotazione, un diverso sollevamento della carica macinante. Ciò si traduce in aumento della capacità del mulino ed in una maggiore resistenza all'usura del rivestimento.

Il mulino è suddiviso in due o tre camere mediante setti dotate di aperture parzializzabili per la regolazione del flusso assiale della barbotina e del suo tempo di permanenza nelle diverse zone. La terza camera, ove prevista, viene destinata alla raffinazione spinta dell'impasto con l'impiego di corpi macinanti di ridotte dimensioni è [21].

I corpi macinanti sono gli stessi che si utilizzano per la macinazione discontinua. È importante che vengano evitati quelli in ferro, i quali, pur assicurando un'altissima resa in macinazione, risultano altamente inquinanti. Per quanto riguarda il loro consumo, prove sperimentali hanno fornito, per un mulino con rivestimento in gomma, valori simili a quelli di un mulino discontinuo.

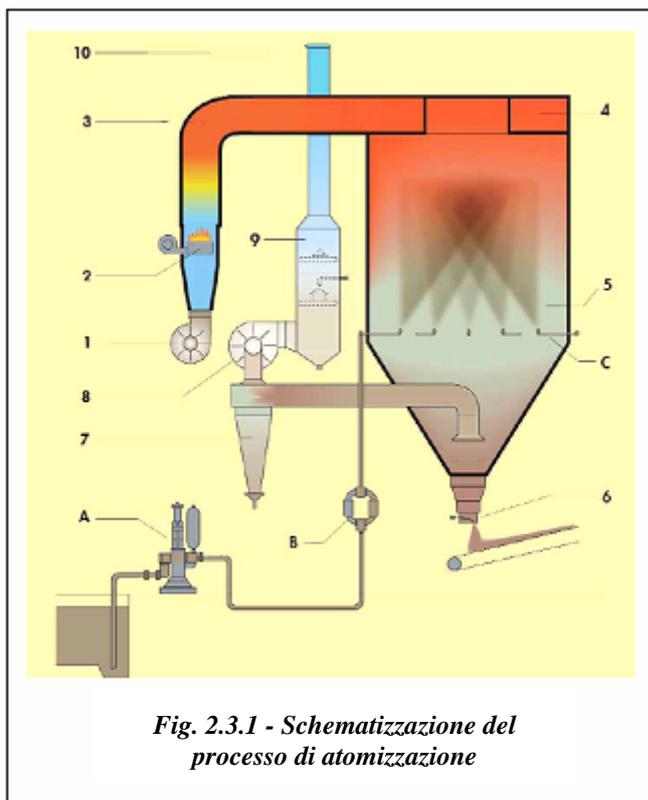
2.3 ATOMIZZAZIONE

Il processo tecnologico di essiccamento tramite atomizzatore (spray – drier), presente da oltre un secolo nell'industria alimentare e farmaceutica, si è imposto anche nell'industria ceramica, sostituendo le fasi di filtropressatura, essiccamento, macinazione, riumidificazione e classificazione, riducendo contemporaneamente manodopera e manutenzione [22]. Scopo dell'atomizzazione è la riduzione della barbotina ceramica in polvere avente granulometria ed umidità adatta alla pressatura. In linea di massima gli atomizzatori si possono suddividere in due grandi categorie:

- a) *Atomizzatori a calore diretto*: sono quelli nei quali il calore viene introdotto sotto forma di gas di combustione o aria riscaldata. In questo caso l'aria calda a contatto con le particelle liquide ne provoca l'evaporazione per convezione.
- b) *Atomizzatori a calore indiretto*: in questo caso il calore viene trasmesso per conduzione al materiale da trattare.

Gli atomizzatori sono dei grossi recipienti a torre in cui un getto di barbotina, iniettato ad alta pressione e nebulizzato verso l'alto mediante ugelli, viene investito da aria calda prodotta da un generatore di calore. In questo modo la barbotina si polverizza in minute particelle che a contatto con l'aria calda si essiccano. La polvere quindi cade verso la parte bassa della torre di atomizzazione, dove viene raccolta ed inviata ai silos di stoccaggio, all'interno dei quali deve riposare almeno 24 ore.

Tra i vari tipi di atomizzatore, nell'industria ceramica si è affermato quello a *correnti miste*, con aria discendente e nebulizzato di barbottina diretta verso l'alto. Questa tipologia consente di aumentare il tempo di permanenza delle particelle all'interno della camera di essiccamento, dove esse incontrano l'aria calda prima in controcorrente e poi in equicorrente, con elevata efficienza di scambio termico. La polvere più fine presente all'interno della camera dell'atomizzatore viene abbattuta in un primo momento dai cicloni e successivamente da un abbattitore, infine, i fumi prodotti, fuoriescono dal camino. La figura 2.3.1 riporta un disegno schematico della torre di essiccamento, relativa ad un atomizzatore con dispositivo di nebulizzazione ad ugelli. Il corpo principale dell'essiccatore è cilindrico; nella fase iniziale i volumi d'aria calda sono immessi dall'alto, distribuiti tangenzialmente e lo scambio termico avviene controcorrente con la barbottina nebulizzata e proiettata dal basso verso l'alto mediante ugelli posizionati su una corona concentrica alla camera. Durante la ricarica della polvere verso la parte conica inferiore della torre avviene la fase finale di essiccamento in equicorrente. L'energia cinetica è fornita da una pompa di mandata a pistoni ed impone alla barbottina una velocità di uscita dalla corona distributrice di circa 30 m/sec, tale da vincere la bassa viscosità del fluido, per "strapparla" in gocce minute e dirigerlo verso l'alto [23-24].



Schema di funzionamento di un atomizzatore

(1) Il ventilatore di pressurizzazione spinge l'aria (2) attraverso il bruciatore che la scalda (3) lungo una tubazione in acciaio isolata termicamente (4) nel distributore anulare che la mette in rotazione (5) dentro la torre di essiccamento. Qui l'aria incontra la barbottina che (A) le pompe hanno inviato a pressione costante, (B) attraverso i filtri, (C) in una serie di ugelli con foro calibrato. Gli ugelli montati su corona, o su lance radiali, nebulizzano la miscela di acqua e terra. (6) Così essiccato il prodotto precipita sul fondo della torre dove viene scaricato su un nastro che lo trasporta

ai silos di stoccaggio. (7) I cicloni separatori catturano l'aria umida e abbattono la maggior parte della polvere fine in sospensione. (8) Il ventilatore principale (9) immette l'aria nell'abbattitore che completa la depolverizzazione. (10) Attraverso il camino l'aria pulita è espulsa all'esterno. Tutto il ciclo è controllato da un'apparecchiatura elettronica.

Data la notevole differenza di temperatura tra barbottina ed aria (circa 500 – 600°C) e dato l'elevato coefficiente di scambio dovuto sia al moto vorticoso che alla grande superficie specifica in rapporto alla massa della barbottina polverizzata (centinaia di m²/Kg), la velocità di evaporazione dell'acqua è elevatissima. Una formula approssimativa che esprime il tempo di essiccamento (t) è:

$$t = 400 \frac{\Phi^2}{\Delta u}$$

in cui

Φ = diametro delle gocce

Δu = gradiente di umidità

Il diametro delle gocce influenza notevolmente la velocità di essiccamento. Pertanto più piccolo è il diametro delle particelle, più rapida sarà l'essiccazione.

Con l'ausilio di un modello di calcolo di fluidodinamica computazionale è stato possibile studiare le modalità di funzionamento dell'atomizzatore indagando la traiettoria delle particelle, il loro tempo di permanenza nella camera di essiccamento, l'andamento della temperatura e del contenuto di umidità dell'area di processo e delle gocce di barbottina (figura 2.3.2). Come tutti i fenomeni "interfacciali", sono importanti tra le altre grandezze, i rapporti tra masse (volumi) e superfici. In questo caso, è stato dimostrato che il fenomeno dell'evaporazione è direttamente proporzionale alla superficie di scambio

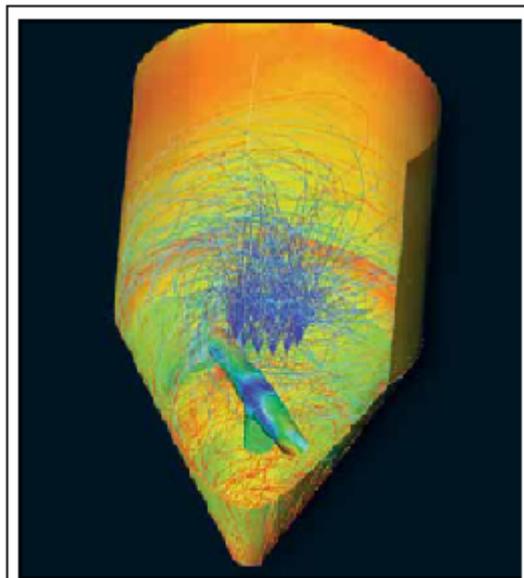


Fig. 2.3.2 - Modello della distribuzione delle particelle in un atomizzatore

(oltre che alla temperatura, alla tensione superficiale e ad altri parametri) che equivale a dire proporzionale alla *superficie della goccia*. Le dimensioni delle gocce determinano la superficie specifica a contatto con i fluidi caldi e quindi il rapporto di essiccamento.

Allo stesso tempo, la dimensione delle gocce, la direzione del flusso nebulizzato e la sua velocità determinano il tipo e la dimensione della camera di essiccamento.

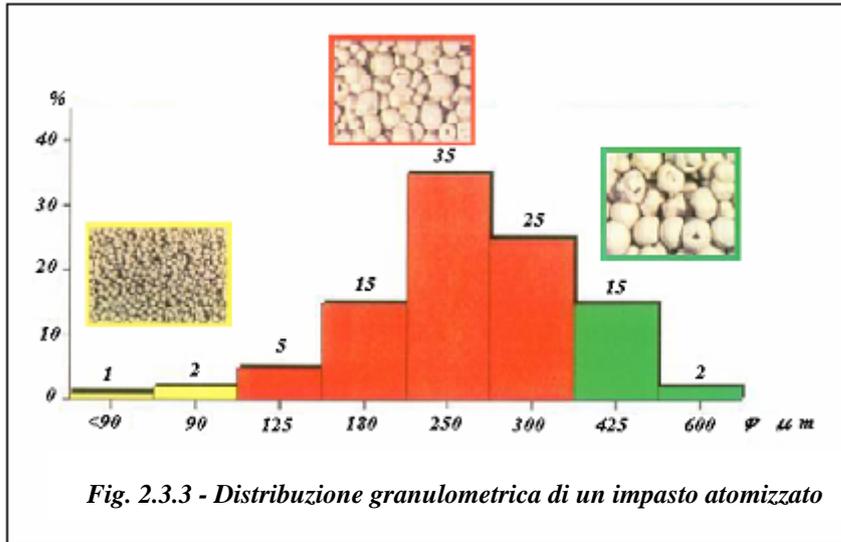


Fig. 2.3.3 - Distribuzione granulometrica di un impasto atomizzato

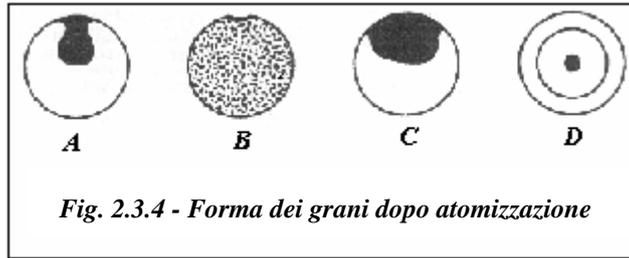
In generale, nella produzione ceramica, le dimensioni delle gocce vanno da pochi micron a 700–800 micron con una classica distribuzione statistica centrata sui 250–350

micron. A seconda delle dimensioni delle gocce, i granuli generati assumono misure che possono essere schematizzate come in figura 2.3.3. Al termine del processo di atomizzazione il grano si presenta in una forma sferoidale con una cavità interna più o meno pronunciata; esso contiene l'umidità residua necessaria per la pressatura e, generalmente, questa si trova all'interno della suddetta cavità. L'atomizzatore deve essere regolato in modo tale che le polveri inviate alla pressa abbiano una umidità residua tra il 5 ed il 7%. Se la polvere è troppo secca, può succedere che il materiale tenda a sfogliare per mancanza di coesione e, in ogni caso, si avranno piastrelle pressate poco e male. Gli stessi effetti negativi si manifestano per granulati troppo umidi. In questo caso, inoltre, si possono avere anche problemi di stampi sporchi e successive difficoltà in fase di essiccamento.

In ultima analisi è necessario soffermarsi sulla forma dei grani (figura 2.3.4).

- A. In condizioni ottimali di atomizzazione si dovrebbero ottenere grani caratterizzati da una rientranza laterale più o meno marcata e con umidità variabile dalla superficie verso l'interno.
- B. Prodotti di tipo lamellare, come può essere il talco, presenti nella barbotina, possono originare una porosità elevata e disordinata che favorisce l'essiccamento a danno della compattezza. Si hanno in questo caso granuli porosi, secchi, ma con un bassissimo peso specifico.
- C. Grani esplosi, di forma aperta, si hanno per un aumento della tensione di vapore all'interno del grano.

D. Temperatura troppo elevata o volumi d'aria eccessivi producono grani cavi, umidi all'interno e secchi in superficie.



2.4 PRESSATURA

La pressatura è il processo durante il quale la materia prima allo stato di polvere o granulato viene modellata assumendo una forma quasi definitiva ed una consistenza tale da consentire di sopportare, senza rotture o deformazioni, i trasferimenti ed i trattamenti successivi [25]. Durante la pressatura vengono espletate tre operazioni fondamentali:

- *Formatura della piastrella*: nel senso di dare al semilavorato una geometria propria, ben definita;
- *Compattazione delle polveri*: nel senso di conferire al pezzo determinate caratteristiche meccaniche;
- *Addensamento delle polveri*: nel senso di limitare i vuoti del corpo pressato.

2.4.1 Sistemi di pressatura

Dipendendo dalla percentuale d'acqua presente nella materia prima, la formatura può essere eseguita in diverse condizioni:

- *Pressatura allo stato plastico*: la miscela presenta una percentuale d'acqua residua del 20 – 25%. In questo caso la massa plastica viene introdotta negli stampi a forma di sfoglia con spessore più o meno elevato.
- *Pressatura allo stato semisecco*: le polveri presentano una umidità residua nell'ordine del 10 – 15%.
- *Pressatura allo stato secco*: in questo caso l'umidità delle polveri può oscillare dal 3 al 7%. Il semilavorato viene generalmente utilizzato sotto forma di polveri incoerenti che evidenziano una morfologia e dimensione del grano diversa. Le particelle comunque devono evidenziare una buona scorrevolezza.

A secondo del principio utilizzato nella formatura del prodotto si possono distinguere:

- *Presse isostatiche*: La pressatura isostatica è un procedimento di formatura che agisce da tutti i lati sul materiale. Questa tecnica permette di ottenere prodotti di elevata densità anche con polveri difficilmente comprimibili. Inoltre mediante questo processo possono essere fabbricate anche forme complicate che difficilmente si ottengono con le presse idrauliche.
- *Presse meccaniche (a frizione-figura 2.4.1)*: sono macchine di concezione meccanica semplice, di facile

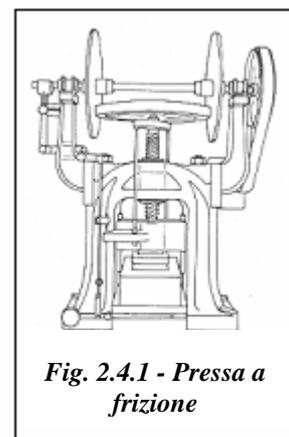
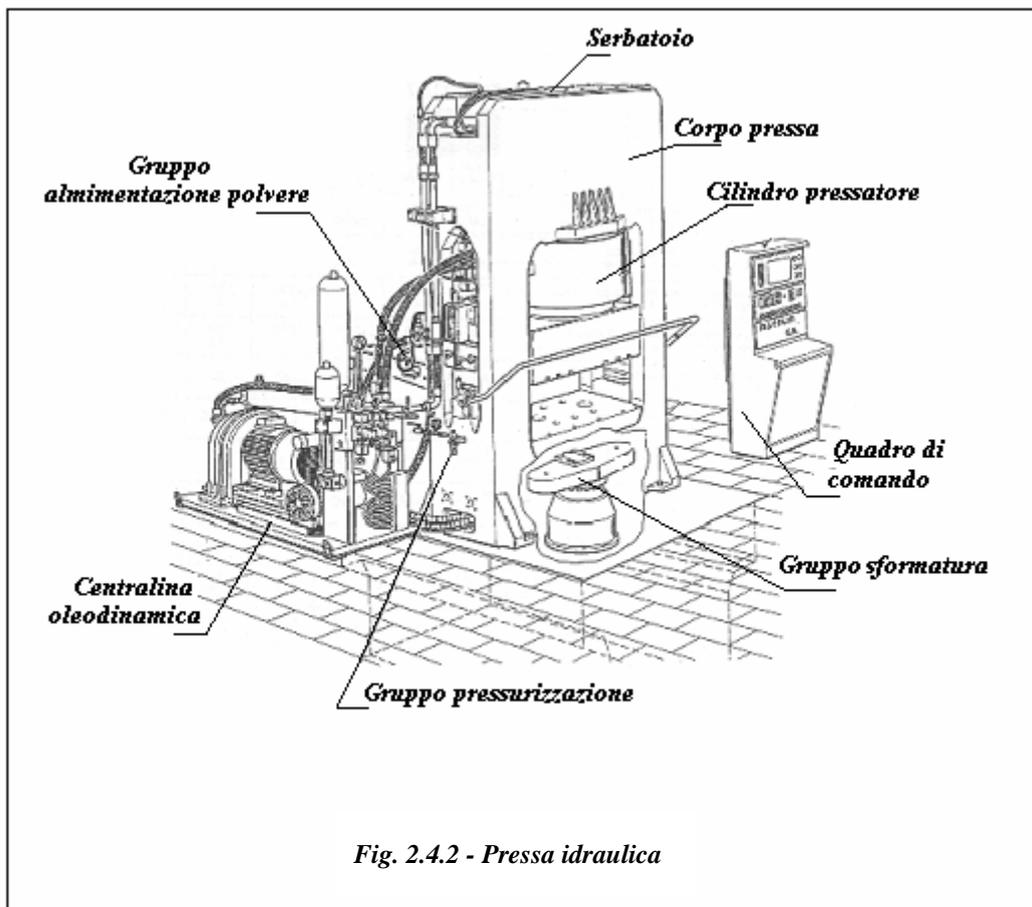


Fig. 2.4.1 - Pressa a frizione

manutenzione. Il limite di queste apparecchiature è nella difficoltà di garantire una pressatura uniforme e costante nel tempo. Per questo tutt'oggi sono state abbandonate e sostituite da sistemi di pressatura idraulici più affidabili.

- *Presse idrauliche (figura 2.4.2):* funzionano secondo un principio oleodinamico che utilizza l'azione di un fluido sotto pressione esercitata all'interno di un cilindro. Queste presse, rispetto quelle a frizione, consentono una maggiore forza di pressatura e quindi risultano particolarmente adatte anche per quelle produzioni in cui si richiedono elevate pressioni. Allo stato attuale nei



piastrellifici sono impiegate per lo più presse idrauliche. In questo tipo di presse la forza di deformazione viene ottenuta dalla trasformazione dell'energia idraulica, secondo la seguente formula:

$$F = S \times P$$

in cui

F = forza deformante (Kg)

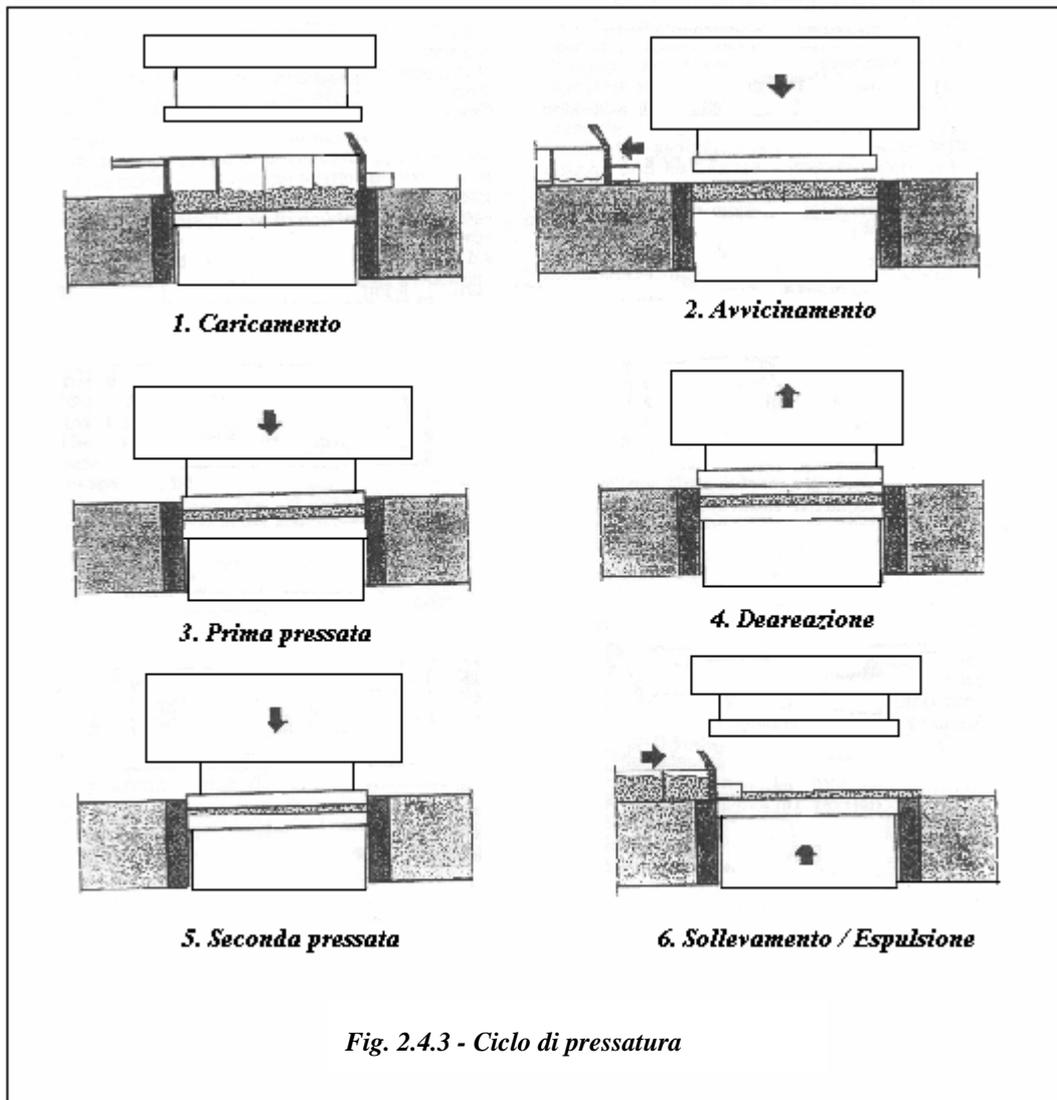
S = superficie di applicazione (cm²)

P = pressione olio (Kg/cm²)

Le caratteristiche fondamentali delle presse idrauliche sono: l'uniformità di distribuzione della forza premente e l'assoluta ripetitività nel tempo dei cicli di pressatura.

2.4.2 Fasi di pressatura

Nella pressatura a secco le polveri arrivano alle tramogge delle presse dai silos di stoccaggio attraverso un sistema di trasporto meccanico. La prima fase consiste nel caricamento del soffice nello stampo tramite un carrello di alimentazione. La distribuzione della polvere è uno dei problemi più delicati per ottenere i parametri di qualità finale ed è influenzata oltre che dal modo di lavorare del dispositivo di caricamento anche dal movimento di avvicinamento della parte mobile della pressa. Durante queste fasi (figura 2.4.3), dette di deareazione, si possono infatti determinare degli spostamenti della polvere dovuti all'aria contenuta nella polvere stessa che sfugge



verso l'ambiente esterno attraverso i giochi fra matrice e tamponi dello stampo. La fase di precompattazione consiste quindi in una prima pressata ad intensità e durata opportunamente regolate in modo da favorire l'espulsione dell'aria dal materiale. Segue la pressatura vera e propria in cui il prodotto viene compattato raggiungendo una resistenza meccanica sufficiente per le successive lavorazioni. Il ciclo si completa con la sformatura delle piastrelle che avviene contemporaneamente ad un nuovo caricamento di polvere negli alveoli dello stampo.

Per ottenere miglioramenti nella qualità del prodotto ottenuto è necessario intervenire proprio all'interno del ciclo di pressatura. Uno degli aspetti più importanti che bisogna tenere costantemente sotto controllo è la *uniformità di carica*. Durante la fase di deareazione la velocità dell'aria V è data da:

$$V = \frac{q}{s \cdot t}$$

in cui

q = volume d'aria contenuto nel pezzo

s = sezione dei passaggi

t = tempo a disposizione per uscire

Se questa velocità è eccessiva può avvenire un trascinarsi della polvere caricata. Questo effetto cessa al momento in cui le particelle si legano tra loro per effetto della compattazione sotto pressione. A particelle legate la polvere non può più spostarsi per effetto della velocità dell'aria ma questa può rimanere inclusa quando la corsa di pressatura è troppo rapida dando luogo a sfogliature concentrate al centro, negli angoli o estese per tutta la piastrella con andamento parallelo alle facce.

Altro parametro da tenere strettamente sotto controllo è la *fluidità della polvere*. Gli indici utilizzati più frequentemente per caratterizzare questa proprietà sono: la velocità di flusso e l'indice di Hausner.

La velocità di flusso si determina verificando il tempo impiegato per un determinato volume di polvere ad effluire da un contenitore a forma di imbuto tramite un orifizio calibrato. Il valore è espresso in cm^3/sec . L'indice di Hausner si basa invece sull'aumento di densità che evidenzia una polvere dopo che il recipiente, dove la stessa è contenuta, viene vibrato energicamente. Quanto più alta è la fluidità fra le particelle maggiore risulta l'aumento di densità che si consegue con la vibrazione e, di conseguenza, più elevato è l'indice di Hausner. L'indice di Hausner è dato dal rapporto fra la densità vibrata e quella apparente della polvere in questione

$$I.H. = \frac{Dv}{Da}$$

in cui

per densità apparente (Da) si intende il peso per unità di volume della polvere, includendo la fase solida, la porosità (vuoti interni) dei singoli grani e l'aria fra le singole particelle della polvere;

per densità vibrata (Dv) si intende il valore della densità apparente della polvere dopo un'azione di vibrazione controllata e comunque il più omogenea possibile, sempre riferita ad un volume noto.

Per ottenere le condizioni ottimali di lavoro che soddisfino le esigenze di produzione e qualità è necessario combinare un programma logico di operazioni legate a corse, velocità, pressione e tempi.

2.4.3 Aspetti tecnologici delle polveri pressate

Il comportamento delle polveri durante la formatura è molto complesso e dipende da processi di compattazione che a causa della loro natura composita è molto difficile da interpretare. Studi effettuati in merito hanno mostrato come la *densità apparente* del materiale pressato è generalmente legata in modo lineare al logaritmo della pressione di formatura per polveri ceramiche semplici. Varie situazioni, infatti, si verificano durante l'operazione di pressatura in crudo: processi che interessano la risistemazione delle particelle o dei grani alle pressioni minori, processi di deformazione elastica e plastica, scorrimenti e abrasioni fino a vere e proprie fratture delle particelle e dei grani alle pressioni più alte.

Misure penetrometriche (in cui si misura, tramite un comparatore centesimale, la profondità di penetrazione di una punta a testa piana su materiali crudi) hanno mostrato che i valori della densità apparente nelle piastrelle si aggirano da 1.85 a 2.2 g/cm³ e siccome la densità reale degli impasti ceramici ha valori attorno a 2.6 – 2.7 g/cm³, se ne deduce che i vuoti nelle piastrelle pressate occupano il 15-25%. Nel caso di piastrelle da rivestimento, caratterizzate da una porosità elevata (assorbimento compreso tra 14 e 22%) la compattazione non è molto spinta e serve per lo più ad ottenere una resistenza adeguata dei pezzi per le successive fasi di lavorazione. Per i prodotti da pavimento (assorbimento inferiore al 3%) la pressatura viene condotta con valori di pressione più elevati e la conseguente riduzione dei vuoti contribuisce ad abbassare la temperatura di cottura ed il ritiro finale dei pezzi.

È stato osservato come l'aumento della forza di pressatura e dell'umidità residua delle polveri comporta un incremento della *resistenza meccanica* sia in verde che in secco. Questo comportamento può essere spiegato con un avvicinamento delle particelle e quindi con una forte diminuzione dei vuoti interparticellari ed un incremento dei contatti fra i grani favorendo la formazione di giunti e ponti fra le particelle medesime. Tale avvicinamento che comporta la formazione di un tessuto più compatto e quindi con valori di densità più alti, è favorito sia dall'aumento della forza di pressatura che dall'umidità residua. Quest'ultima, infatti, oltre a migliorare la plasticità delle polveri, favorisce lo scorrimento delle particelle stesse.

Il valore minimo sul verde di resistenza meccanica, al di sotto del quale si rischiano rotture in seguito a colpi o manipolazioni del pezzo, è di circa 7 Kg/cm². Notevole influenza sulla resistenza meccanica è data dalla granulometria delle polveri da pressare. Particolarmente dannosa, infatti, risulta essere un'elevata percentuale di polvere fine o ultrafine che, determinando una maggiore quantità di aria nella carica soffice, è all'origine di difetti quali laminazioni e sfogliature, che influiscono negativamente sulla resistenza meccanica del pezzo. Talora i fenomeni appena descritti non dipendono solo dalla composizione o da una umidificazione impropria delle polveri, ma anche da disomogeneità di granulometria e, a volte, da una stagionatura insufficiente.

Importante caratteristica dei prodotti appena formati è l'*espansione post-pressatura*. L'espansione delle piastrelle alla sformatura è dovuta ad una lieve reazione elastica, che si determina al momento dell'estrazione dei pezzi dagli alveoli dello stampo, quando cessa l'azione della forza deformante. Questa deformazione, pressoché permanente, ha valori che generalmente dipendono dalla composizione dell'impasto, dalla sua umidità e dall'intensità della forza di pressatura.

2.4.4 Difetti dopo pressatura

I principali problemi riscontrabili in fase di pressatura sono:

- a) laminazioni e rigonfiamenti;
- b) sporatura dello stampo;
- c) alone.

Affinché si limitino i problemi relativi al punto a) se l'aria resta inglobata all'interno della piastrella la prima pressata deve essere piuttosto energica ed eventualmente molto rapida, ma il successivo allentamento in fase di deareazione deve essere abbastanza

prolungato. Se l'aria invece resta intrappolata in prossimità della superficie, sotto forma di bolle, è necessario che la prima pressata avvenga molto lentamente.

Per quanto riguarda la tendenza delle polveri bagnate ad attaccarsi agli stampi (punto b) e quindi a rendere ruvida la superficie delle piastrelle, si può notare come essa dipenda per lo più dalla composizione. In particolare gli impasti molto plastici mantengono le superfici degli stampi molto più pulite delle composizioni magre. Per ridurre la tendenza delle polveri bagnate ad attaccarsi agli stampi, gli stampi in acciaio vengono lisciati e rifiniti molto accuratamente, e sono provvisti di resistenze elettriche che portano ad 80-100°C la temperatura delle superfici di contatto.

L'alone (punto c) è un difetto dovuto ad una eccessiva quantità di polvere fine. In particolare viene determinato dal movimento dell'aria che trascina con se la polvere più fine durante la chiusura dello stampo, concentrandola verso i bordi. Il fenomeno può essere eliminato diminuendo la velocità di chiusura dello stampo, aumentando l'umidità della polvere e riducendo quanto più possibile la seconda caduta dello stampo.

2.4.5 Sviluppi della pressatura

La tendenza che si sta consolidando negli ultimi anni è quella di utilizzare presse con formati molto grandi e rettangolari, con caratteristiche estetiche sempre più simili alle pietre ed ai materiali naturali. Dal punto di vista delle macchine ciò porterà sicuramente ad una richiesta di luci maggiori e tonnellaggi più elevati, per la realizzazione di lastre sempre più decorate in fase di pressatura, tramite la miscelazione di impasti granulati colorati, graniglie di smalto ed altre tecniche di decorazione a secco. A tal proposito va rilevata una già presente tecnologia che prevede l'adozione di un processo di doppia pressatura, durante il quale una prima pressa, di caratteristiche tecnologiche minori, provvede a formare, ed eventualmente a decorare, la lastra ad un livello di compattazione non definitivo; segue poi una mini linea di decorazione a secco, a cui segue l'inserimento nella seconda e definitiva pressa, che provvede a produrre il semi lavorato finito, al giusto grado di compattazione.

Altri miglioramenti sono previsti per i sistemi di alimentazione delle polveri allo stampo, mentre i circuiti oleodinamici sono ottimizzati per confinare l'alta pressione soltanto nel circuito principale al fine di ridurre la necessità di interventi per la manutenzione straordinaria che risulta l'aspetto più deleterio per l'efficienza delle linee di produzione.

2.5 ESSICCAMENTO

L'essiccamento ha lo scopo di riportare al valore di circa 0.8%, rispetto al peso del materiale secco, l'acqua che in gran parte era stata addizionata all'impasto per suscitare la plasticità e per consentirne la foggatura. Tale rilevante riduzione è resa indispensabile dal fatto che il rapido riscaldamento di un impasto umido entro il forno provocherebbe deformazioni e fenditure in conseguenza della intensa vaporizzazione dell'acqua. Inoltre le esigenze della finitura richiedono che le paste siano dotate di una certa rigidità [26].

2.5.1 Teoria dell'essiccamento

Le particelle minerali di un impasto ceramico si trovano immerse in un reticolo liquido costituito da canali capillari d'acqua. Durante l'essiccamento, l'acqua deve essere portata dall'interno del pezzo, proprio attraverso i capillari, alla superficie dove potrà evaporare liberamente. Pertanto, i due fattori da tenere in considerazione sono: la velocità di diffusione e la velocità di evaporazione. Il problema dell'essiccamento in ceramica è in gran parte risolto quando la velocità di evaporazione non supera la velocità di diffusione dell'acqua dall'interno alla superficie della massa e l'acqua può diffondere ed evaporare ad una velocità tale da non arrecare danno al materiale da essiccare. L'acqua tende a muoversi attraverso gli spazi lasciati dalle particelle minerali ad una velocità di diffusione che dipende da diversi fattori quali: temperatura del pezzo, natura mineralogica del materiale, grandezza e forma dei capillari, percentuale dell'acqua di impasto, rapporto fra la tensione di vapore del liquido nel pezzo e la pressione di vapore dell'aria. La diffusione sarà possibile soltanto se si avrà evaporazione sulla superficie del pezzo e poiché tale evaporazione dipende dal rapporto fra la tensione di vapore del liquido e la pressione di vapore dell'atmosfera che sovrasta il sistema, è ovvio che anche la velocità di diffusione dipende da questo rapporto.

Il processo di essiccazione, dunque, coinvolge sia il trasferimento di calore dall'ambiente circostante verso il corpo ceramico da essiccare, sia il simultaneo trasferimento di vapore d'acqua nella direzione opposta. Il calore (energia) necessario per il primo trasferimento può essere ricevuto dal pezzo per convezione, irraggiamento o conduzione e, normalmente, tutti e tre i processi sono coinvolti. Parlando dell'effetto più comune di essiccazione, la convezione con aria calda, è possibile stimare che avvengano, consecutivamente, i seguenti stadi:

- trasferimento del calore dall'aria al pezzo;
- trasformazione dell'acqua da liquida a vapore;
- allontanamento del vapore dalla superficie del pezzo;
- trasporto di acqua allo stato liquido dall'interno del pezzo alla superficie.

L'evaporazione dell'acqua avviene in tre fasi (curva di Sherwood fig. 2.5.1) le prime due delle quali costituiscono un primo periodo, durante il quale evapora principalmente l'acqua che inizialmente si trova alla superficie del pezzo, e la terza un secondo periodo in cui evapora l'acqua contenuta all'interno del pezzo.

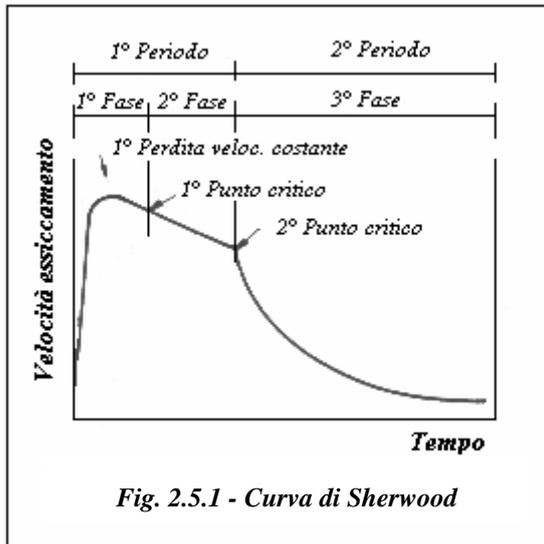


Fig. 2.5.1 - Curva di Sherwood

I fase: a velocità costante. Tutto il pezzo all'inizio è ricoperto di un sottile strato di acqua (fig. 2.5.2 A); iniziando l'essiccazione l'acqua affiora man mano

alla superficie, facendo avvicinare le particelle; la massa per ciò si contrae (fig. 2.5.2 B et 2.5.2 C) e si ha diminuzione di volume all'incirca proporzionale al peso dell'acqua eliminata. In questa fase evapora essenzialmente l'acqua in eccesso rispetto all'acqua colloidale; finché questo strato si mantiene integro, la velocità di evaporazione è evidentemente costante a parità di altre condizioni.

II fase: a velocità decrescente. L'avvicinamento delle particelle riduce la dimensione dei canali e quindi la velocità di migrazione dell'acqua. La superficie del pezzo non è più ricoperta completamente dallo strato di acqua, ma solo a macchie, cosicché la velocità di evaporazione decresce. Alla fine, le particelle sono a contatto come in fig. 2.5.2 D. Termina il primo periodo in cui il pezzo subisce il ritiro e può presentare deformazioni.

III fase: velocità decrescente asintoticamente. L'acqua evapora all'interno del pezzo ed esce dai pori allo stato di vapore. In questa fase non si ha variazione di volume.

L'andamento del ritiro durante l'essiccazione è

indicato dalla curva di Bigot, in funzione del peso del pezzo (fig. 2.5.3). Il ritiro lineare

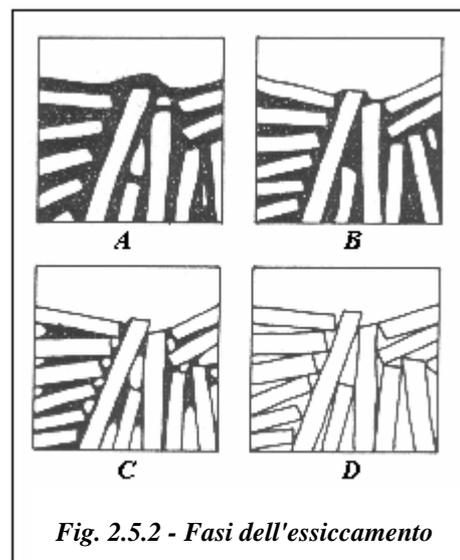


Fig. 2.5.2 - Fasi dell'essiccamento

che può andare dal 3 all'8%, a seconda del tipo di impasto, può essere anche nullo per impasti a basso contenuto di argilla e formati a bassa umidità ed alta pressione. In via generale si può dire che la massima parte del ritiro avviene nel primo periodo a regime costante e solo poche argille a granulometria finissima od a costituenti colloidali ritirano sensibilmente nel secondo periodo [27].

Da quanto esposto, si possono già dedurre degli elementi pratici di notevole interesse per la tecnica di essiccazione:

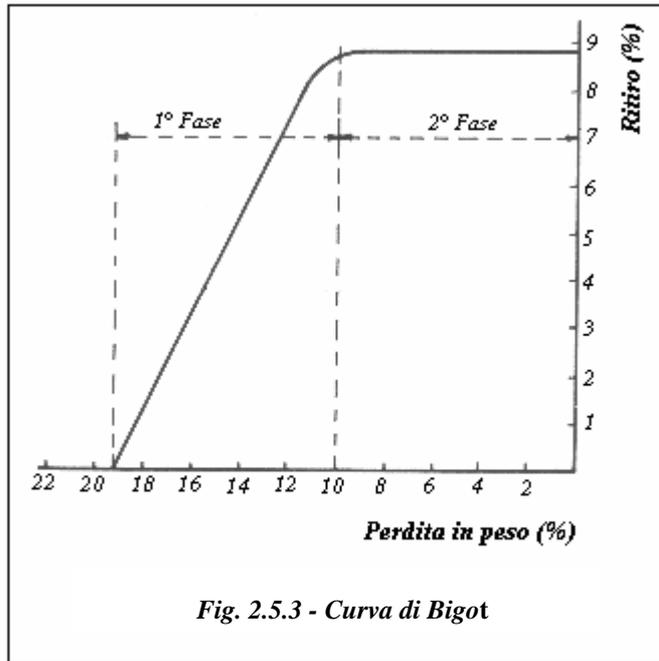


Fig. 2.5.3 - Curva di Bigot

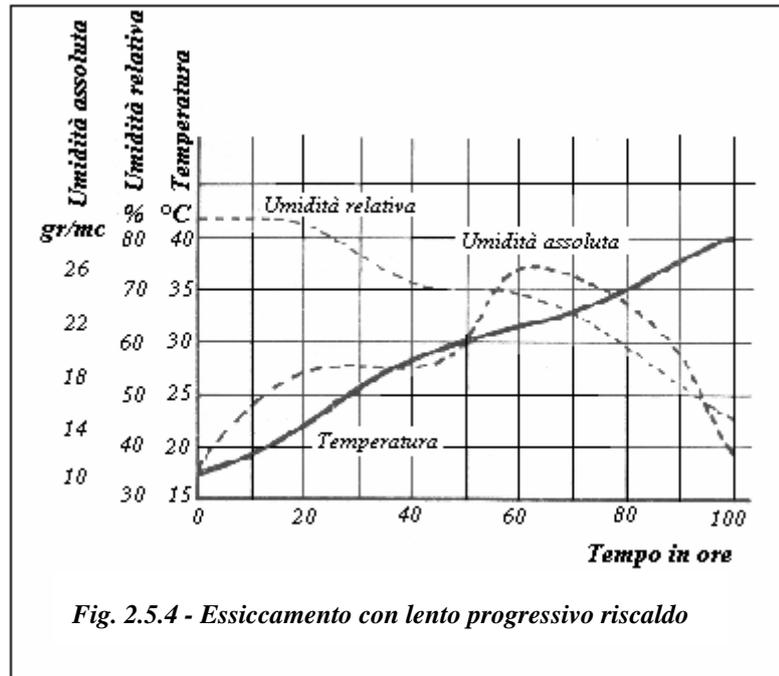
1. la fase più delicata corrisponde all'intervallo in cui avviene il ritiro del materiale, che praticamente coincide col primo periodo. Se si considerano le disuniformità e la necessità di controllare l'evaporazione di pezzi che non hanno ancora raggiunto tale punto, si può affermare che nella pratica industriale il primo periodo termina dopo l'eliminazione di circa il 60-65 % dell'acqua totale.
2. nel secondo periodo, una volta terminato il ritiro, è possibile realizzare un essiccamento più rapido con scarsa possibilità che si verifichino rotture. Ciò aiuta notevolmente a ridurre il tempo totale di essiccazione dovuto al ritmo decrescente dell'evaporazione. È in questo periodo che il materiale si riscalda sempre più sensibilmente, perché il maggiore calore ceduto al manufatto dall'aria molto più calda, normalmente usata, serve in parte per l'evaporazione ed in parte per il suo riscaldamento.

2.5.2 Ciclo di essiccamento

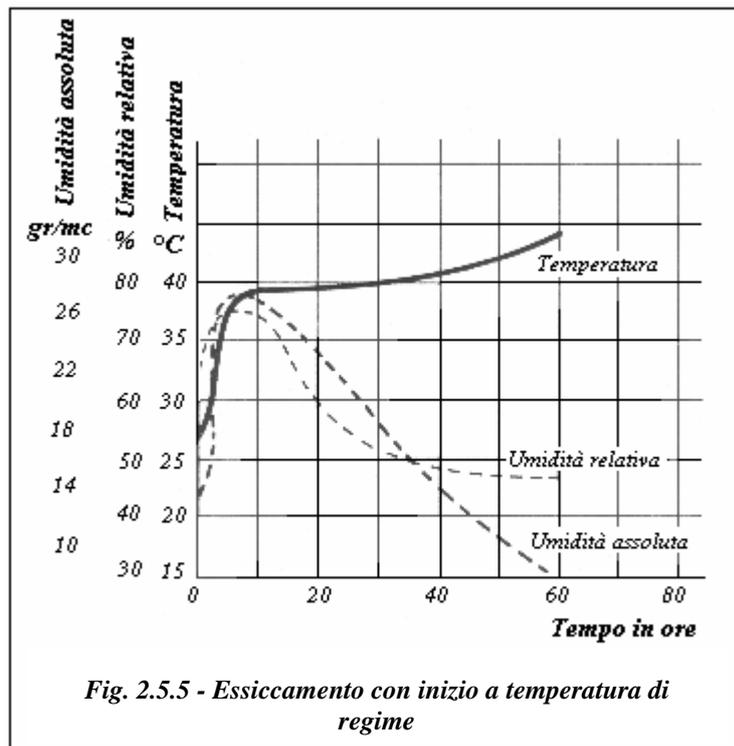
Per definire il ciclo di essiccamento dei prodotti ceramici si possono seguire due strade:

- a) Riscaldare lentamente il pezzo in modo che il calore abbia il tempo di penetrare all'interno, mentre l'evaporazione è ancora minima e perciò piccolo anche il ritiro. In un secondo tempo la temperatura e l'afflusso dell'aria secca possono essere aumentati (fig. 2.5.4).

- b) Si può mettere il manufatto in un ambiente già a temperatura di regime dell'essiccamento, ma con atmosfera satura di umidità. Si ottiene così un omogeneo riscaldamento del pezzo senza che si inizi l'evaporazione ed il ritiro. Gradatamente si riduce l'umidità, mentre la temperatura rimane costante.



Nella figura 2.5.5 è rappresentato questo ciclo che evidentemente è più conveniente del primo, sia dal lato termico, sia per il minor tempo occorrente.



L'umidità che un pezzo singolo conserva in equilibrio con una certa condizione dell'ambiente in cui è posto è funzione, oltre che della condizione dell'ambiente stesso, della natura del materiale impiegato e del suo trattamento in fase di macinazione e formatura.

2.5.3 Macchine

Dopo aver parlato dei principi dell'essiccamento, si prendono ora in esame i tipi più correnti di essiccatoi industriali continui.

Un buon essiccatoio si prefigge i seguenti obiettivi:

- eliminare l'acqua con la massima economicità;
- essiccare il pezzo nel tempo più breve;
- evitare il danneggiamento (fisico e geometrico) del pezzo;
- raggiungere un grado di essiccazione tale che l'acqua residua non comporti problemi in cottura (inferiore allo 0.8%).

Gli essiccatoi più utilizzati nel comparto delle piastrelle ceramiche sono sia del tipo verticale che orizzontale. Rimanendo equivalenti i principi tecnologici di base inerenti l'essiccamento, la dinamica è certamente differente, poiché variando i cicli variano notevolmente i tempi in cui le tensioni stesse si sviluppano.

Essiccatoi rapidi verticali. Gli essiccatoi verticali (fig. 2.5.6) rappresentano la macchina

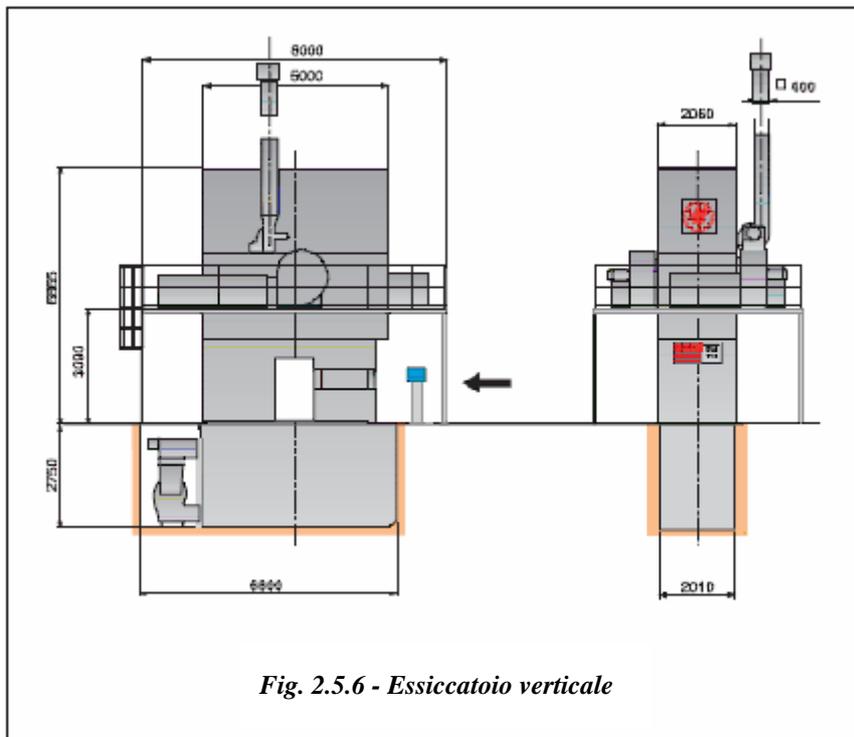


Fig. 2.5.6 - Essiccatoio verticale

ideale da inserire nelle linee automatiche per la produzione di piastrelle. Essi sono dotati di accorgimenti finalizzati all'ottenimento dei massimi risultati tecnologici: bassa umidità residua, uniformità di

temperatura tra le piastrelle, resistenza meccanica del prodotto e bassi consumi. Un essiccatoio verticale è composto da una incastellatura verticale in cui si muovono, trascinati da due catene, dei cestelli composti da vari ripiani di rulli o da telai sui quali sono posizionate le piastrelle da essiccare. Le piastrelle sono caricate automaticamente sui ripiani dei cestelli tramite la rotazione dei rulli che li compongono. Il carico e lo scarico del materiale dal ripiano avvengono simultaneamente, senza urti tra le piastrelle. L'essiccamento è realizzato tramite un flusso di aria calda, generato da ventilatori e bruciatori che, sfruttando lo scambio per convezione con le piastrelle, consente di ottenere un prodotto idoneo alle successive fasi di lavorazione. La diversa gestione delle condizioni, per quanto attiene temperatura, volumi e umidità relativa dei flussi, è ottenuta con tre gruppi autonomi, che formano tre zone differenziate. Nella prima zona (tratto ascendente dove entra il materiale) l'aria proveniente da un ventilatore e riscaldata dal generatore di calore, investe le piastrelle con moto parallelo alla loro superficie. L'aria, dopo aver attraversato i cestelli, è aspirata attraverso la canalizzazione interna e ricircolata in gran parte dal ventilatore.

Nella seconda zona (percorso discendente delle piastrelle) si ha un circuito analogo al precedente, ma completamente indipendente da esso, in quanto realizzato con il secondo ventilatore, un bruciatore ed una seconda serranda di aspirazione aria esterna. Un ulteriore ventilatore gestisce l'esercizio della terza zona (di stabilizzazione), nella parte finale del ciclo di essiccamento. Questa zona è stata continuamente sviluppata, per soddisfare l'esigenza sempre più spinta di ottenere temperature uniformi delle piastrelle.

Essiccatoi rapidi orizzontali. Esistono versioni a uno o due piani. L'essiccatoio orizzontale è composto da una struttura metallica sulla quale sono montati i pannelli che compongono l'isolamento

(fig. 2.5.7).

Ventilatori e opportune regolazioni sulle tubazioni assicurano la curva di essiccazione, il riciclo dell'aria e l'aspirazione del vapore. L'avanzamento delle piastrelle è determinato dal

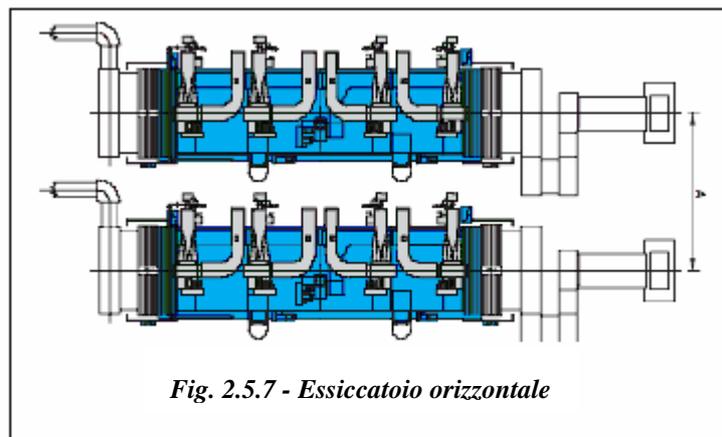


Fig. 2.5.7 - Essiccatoio orizzontale

movimento di rotazione di un sistema di rulli equidistanti formanti una sola traslante. All'interno del forno si possono distinguere tre zone:

- Nella prima ha luogo un riscaldamento per radiazione con l'impiego di tubi radianti.
- Nella seconda si opera per convezione introducendo aria calda proveniente da un bruciatore.
- Nella terza si utilizzano i prodotti di combustione del bruciatore e tubi radianti.

In genere l'essiccatoio a rulli è in grado di produrre materiale essiccato con residuo di acqua inferiore allo 0.5%, ricordando che l'umidità in ingresso è 5.5–6%. L'apparecchiatura elettronica di controllo permette di regolare la temperatura in modo indipendente nelle diverse zone dell'essiccatoio per adattare la curva di essiccazione ai vari materiali. L'essiccatoio orizzontale a rulli, a uno o due piani, è particolarmente indicato per la produzione di piastrelle “monoporose”.

Essiccatoi a tunnel. Rappresentano il sistema più tradizionale impiegato nell'essiccazione delle piastrelle (fig. 2.5.8). Costruttivamente è costituito da una galleria di lunghezza notevole, chiusa alle estremità da porte. All'interno si snoda un binario sul quale transitano i carrelli che trasportano il materiale da essiccare. I carrelli si muovono all'interno dell'essiccatoio

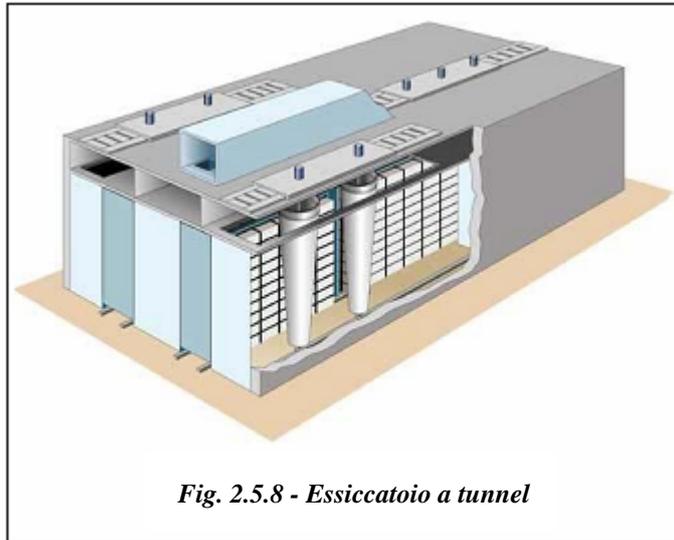


Fig. 2.5.8 - Essiccatoio a tunnel

attraversando zone a temperatura ed umidità differenti per poter eliminare l'acqua contenuta nell'impasto. L'essiccatoio è chiuso in modo da ottenere un perfetto controllo della temperatura e dell'umidità all'interno delle varie zone dello stesso. In ogni zona dell'essiccatoio vi sono un ventilatore, un bruciatore, un sistema di aspirazione con regolazione dell'umidità. Un computer riceve i segnali da sonde e misuratori speciali e provvede alla regolazione di ogni singola zona. Gli essiccatoi a tunnel sono ormai in disuso e sono stati sostituiti completamente dagli essiccatoi rapidi (verticali od orizzontali). Gli essiccatoi a tunnel si possono ancora utilizzare vantaggiosamente solo per i pezzi con elevata umidità iniziale (estruso, sanitari, ecc.).

2.6 COTTURA

La cottura è l'operazione finale e decisiva della fabbricazione dei prodotti ceramici. Durante tale processo si sviluppa un quadro di reazioni chimico – fisiche abbastanza complesso e conforme alla natura chimico – mineralogica delle materie prime ed al livello termico che viene raggiunto. La conoscenza, quanto più precisa, delle conseguenze di queste trasformazioni, è alla base di una corretta impostazione della stessa cottura [28].

2.6.1 Trasformazioni in cottura

E' utile, per meglio comprendere il fenomeno della cottura, riportare alcuni cenni sulle reazioni più importanti che avvengono, in un corpo ceramico, durante la cottura. I fenomeni possono essere così schematizzati:

- 100 – 200°C: viene completamente allontanata l'acqua igroscopica (residuo dell'essiccazione oppure frutto di un eventuale riassorbimento durante il trasferimento del materiale dall'essiccatoio al forno) e quella zeolitica (d'interstrato, connessa con la presenza di materiali argillosi a reticolo espandibile); è necessario osservare come in questo intervallo termico si sviluppi una quantità rilevante di vapore e che quindi si debba procedere ad un massiccio ricambio dei volumi d'aria. Contemporaneamente si rileva un sensibile ritiro dimensionale incidente su corpi ceramici che hanno già perso buona parte della plasticità iniziale (data dall'acqua di formatura); si assiste inoltre alla trasformazione del gesso (solfato di calcio bi-idrato) in semi-idrato (140°C) e, infine, in anidride (150°C).
- 300 – 450°C: ha luogo la combustione delle sostanze organiche di origine vegetale solitamente contenute nelle argille in percentuali molto variabili (dallo 0.05 al 14%) e la dissociazione dei solfuri di ferro; inoltre, qualora i fumi della combustione contengano ossido di carbonio e siano catalizzati dalla presenza di composti di ferro si può avere trasformazione in anidride carbonica con deposizione dell'eccesso di carbonio.
- 700 – 900°C: si ha la dissociazione dei carbonati (calcite e dolomite) con allontanamento di CO₂ mentre hanno inizio le reazioni allo stato solido con neoformazione di silicoalluminati; lo svolgimento di tali processi varia in funzione della tipologia delle materie prime: nel caso della presenza di caolinite il metacoalino (formatosi tra i 450° ed i 650°C) passa a spinello, con separazione di

silice amorfa. L'associazione dell'ossido di calcio (separatosi dal carbonato) con la silice, porta alla genesi pseudowollastonite, l'ulteriore disponibilità dell'allumina genera anche la gehelenite, l'eventuale ossido di ferro reagendo con la silice dà luogo alla formazione di fayalite con liberazione di ossigeno; inizia la formazione della fase vetrosa.

- 900 – 1050°C: si vanno ultimando le reazioni di distruzione dei reticoli cristallini delle miche mentre la fase vetrosa assume un carattere più acido parallelamente alla dissoluzione della silice; lo spinello inizia a trasformarsi in mullite con nuova separazione di silice sotto forma di cristobalite, la gehelenite lascia il posto ai diopside ed ai plagioclasti calcici; nelle composizioni prive di una sensibile percentuale di carbonati ha inizio un marcato ritiro mentre quelle carbonatiche raggiungono il massimo grado di sinterizzazione.
- 1050 – 1250°C: i feldspati prima sodici (1120°C) e poi potassici (1200°C) danno luogo ad una fase vetrosa che può essere anticipata per formazione di eutettici; il ritiro aumenta in modo molto sensibile e scompare gradualmente la porosità sino a raggiungere valore zero a cui corrisponde un intervallo termico di discrete stabilità dimensionale. Nel caso di composizioni carbonatiche il passaggio allo stato vetroso è quasi istantaneo a causa della bassa viscosità impartita dal CaO con immediata perdita della forma originale e completa assenza dell'intervallo di greificazione.

Anche il raffreddamento presenta alcuni aspetti da considerare. Nel corso di questo processo, infatti, si ha la solidificazione del fuso che fornisce coesione e solidità alla massa dell'impasto. A seconda dei componenti che costituiscono il fuso e delle modalità di raffreddamento, tale consolidamento può portare alla formazione della struttura vetrosa e/o di quella cristallina. Negli impasti ceramici, in generale, le due circostanze coesistono in quanto il fuso che si forma è costituito da più componenti. I fenomeni più importanti si realizzano alle seguenti temperature:

- 800 – 770°C: si ha il passaggio dallo stato semiplastico a quello rigido.
- 600 – 550°C: si ha la trasformazione del quarzo, dalla forma beta a quella alfa, che avviene con una diminuzione rapida e marcata di volume.
- 270 – 200°C: passaggio di eventuale cristobalite dalla forma beta a quella alfa.

Come si è visto ci si è riferiti allo svolgimento dei vari processi con ampi intervalli di temperatura; ciò è conforme sia per il tempo materiale necessario allo svolgimento delle reazioni che per le condizioni di formatura e dello stato granulometrico delle materie

prime, caratteristiche che influenzano il livello termico delle trasformazioni ed anche l'andamento della cottura.

2.6.2 Il ciclo di cottura

La successione dei valori di temperatura cui viene sottoposto un manufatto durante la cottura ed i tempi che ne regolano la crescita, costituiscono il ciclo termico della cottura.

Un ciclo termico si compone, nel processo ceramico, di almeno tre fasi:

1. Innalzamento della temperatura dal valore ambientale fino ad un valore massimo ottimale per il conseguimento delle proprietà prefissate del prodotto ceramico.
2. Tempo di permanenza del manufatto alla massima temperatura; la durata di questa fase è in relazione alle dimensioni del manufatto e del forno; più elevati sono tali parametri, maggiore è l'esigenza di uniformare la temperatura per far sì che si compiano le trasformazioni fisiche e chimiche previste.
3. Diminuzione della temperatura fino a raggiungere i valori ambientali secondo un programma che tenga conto della sensibilità del corpo ceramico ai gradienti termici e di particolari esigenze.

Le stesse reazioni chimico e fisiche innescate dalla cottura, a seconda che siano "endotermiche" o "esotermiche", provocano nella massa dei manufatti variazioni di temperatura delle quali si dovrà tenere conto nella programmazione del ciclo di cottura. In corrispondenza degli intervalli di temperature a cui si possono avere tensioni nei pezzi, il ritmo della crescita o della diminuzione di temperatura ($\Delta T/t =$ gradiente termico) deve subire opportuni rallentamenti, mentre per le altre temperature può essere anche molto rapido. Per impostare correttamente il ciclo termico (curva temperatura – tempo) di una cottura è quindi importante la conoscenza dei fenomeni che avvengono e delle temperature a cui si verificano; inoltre a parità di materiale da cuocere hanno un importante ruolo nel determinare il gradiente di crescita e il tempo di permanenza la dimensione dei pezzi, la densità di carica e la diffusività termica del materiale, data da conducibilità termica / calore specifico e la densità. La progettazione della curva di cottura consiste, dunque, nella difficile arte di conciliare la migliore produttività del forno con la buona qualità del prodotto.

Per molti secoli si è puntato ad avere grandi camere di infornamento che necessitavano di lunghi tempi di cottura per avere una uniforme penetrazione del calore nella massa dei manufatti senza provocare, negli stessi, disparità termiche. Verso la metà degli anni

settanta, con l'applicazione dei forni a rulli per la cottura monostato delle piastrelle, la durata della cottura è passata a tempi relativamente brevi (alcune decine di minuti). Dagli studi sulle cotture rapide è emerso che, accelerando i tempi di riscaldamento, le trasformazioni chimico-fisiche tipiche della cottura subiscono un ritardo: si crea un gradiente tra la temperatura del forno e quella dei manufatti che rappresenta l'inerzia e il ritardo con cui avvengono tali reazioni. La cottura rapida ha determinato radicali mutamenti nella carica dei forni, nella struttura del forno, nella formulazione degli impasti e dei rivestimenti.

2.6.3 Forni

Il forno è quella macchina termica all'interno della quale ha luogo il processo di cottura che viene scelto sulla base delle caratteristiche dei prodotti da cuocere, della loro composizione e della capacità produttiva richiesta [29]. Una breve classificazione può essere la seguente:

- a) *Discontinui*: sono quelli che prevedono l'inserimento e l'estrazione del materiale ad ambiente raffreddato (detti a camera). Fra questi si possono ricordare quelli a "carrello", a sollevamento verticale ed i "Karriklin", a sollevamento verticale e spostamento laterale.
- b) *Continui*: quando lo svolgimento dell'intero processo ha luogo in una successione continua. Tra questi si annoverano i tunnel, i rulli, quelli a passaggi, a piastre striscianti, a nastro ed anche gli storici Hoffman. A sua volta i forni continui possono essere suddivisi in:
 - *A fuoco mobile*: soluzione che prevede il materiale fisso, nel punto di carica, mentre i bruciatori, posti normalmente nella volta del forno, vengono progressivamente spostati (Hoffman e suoi derivati).
 - *A fuoco fisso*: in questo caso i bruciatori permangono nelle rispettive sedi, mentre il materiale da cuocere si sposta, attraverso l'ambiente di cottura, incontrando in successione le varie fasi della cottura.

Se si fa riferimento alla cottura di piastrelle da pavimento e da rivestimento pressate, la scelta oggi del forno di cottura è quasi obbligata: il 90% dei forni di nuova costruzione, sono forni rapidi a *rulli* che, negli ultimi tempi, hanno sostituito i tradizionali forni a tunnel a carrelli [30-31]. Il concetto di monostato è alla base della cottura rapida dato che la velocità di riscaldamento è inversamente proporzionale al quadrato dello spessore

del pezzo da cuocere. L'avanzamento in monostrato del materiale da cuocere, avviene attraverso una rulliera motorizzata, composta da tubi di acciaio e/o ceramici, con caratteristiche ottimizzate, per tutte le temperature previste dalla cottura.

Il forno a rulli è costituito da una struttura metallica modulare, che sostiene l'insieme, suola-parete-volta, in esecuzione mista refrattario-isolante e fibre ceramiche. Il tutto è caratterizzato da una massa estremamente contenuta, da un elevato potere isolante ed ottima resistenza allo shock termico. Si possono distinguere 6 zone caratteristiche del forno (figura 2.6.1a e figura 2.6.1b):

- a) Preforno (10% della lunghezza totale del forno);
- b) Zona di preriscaldamento (31% della lunghezza totale del forno);
- c) Zona di cottura (19% della lunghezza totale del forno);
- d) Zona di raffreddamento rapido (6% della lunghezza totale del forno);
- e) Zona di raffreddamento lento (20% della lunghezza totale del forno);
- f) Zona di raffreddamento finale (14% della lunghezza totale del forno).

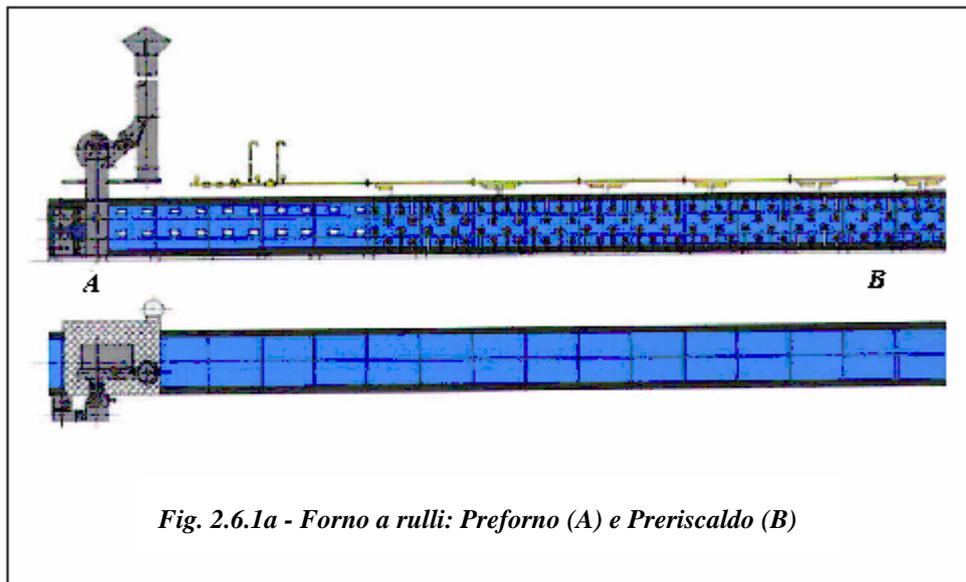


Fig. 2.6.1a - Forno a rulli: Preforno (A) e Preriscaldamento (B)

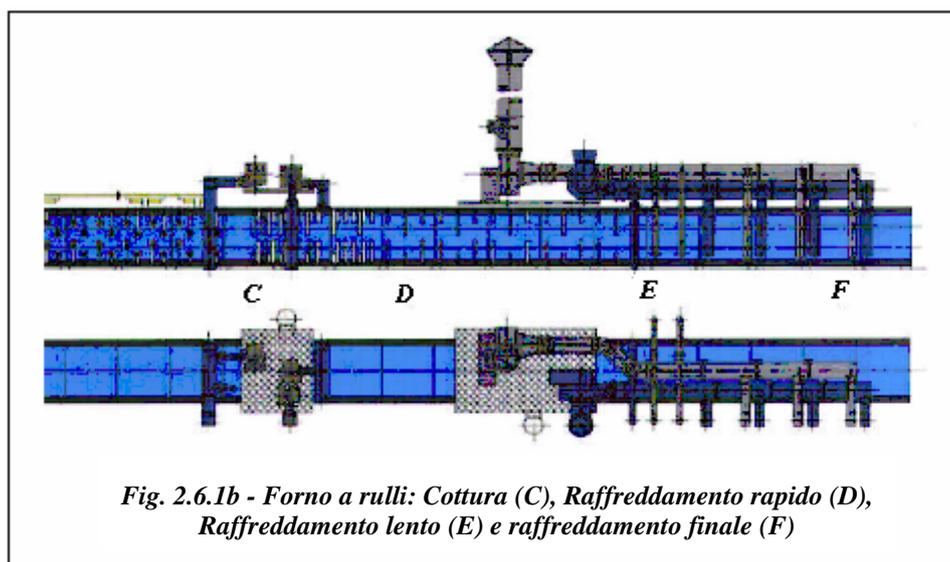


Fig. 2.6.1b - Forno a rulli: Cottura (C), Raffreddamento rapido (D), Raffreddamento lento (E) e raffreddamento finale (F)

Preforno (figura 2.6.2): è la zona di entrata delle piastrelle in forno, destinata all'eliminazione dell'acqua igroscopica residua dopo il processo di essiccazione principale: è accettabile un'umidità massima non oltre il 2% in peso. Si avvia anche l'eliminazione dell'acqua zeolitica delle argille. In genere, non è dotato di attrezzatura autonoma di riscaldamento, cui provvedono i fumi provenienti dalla cottura, aspirati dal ventilatore tramite prese interne al forno, sopra e sotto il piano dei rulli in inizio preforno. Le temperature che si raggiungono in questa zona variano tra i 200°C ed i 500°C: tenuto conto del ciclo rapido e dell'endotermia dell'evaporazione, il materiale presenta una temperatura di 50 – 200°C.

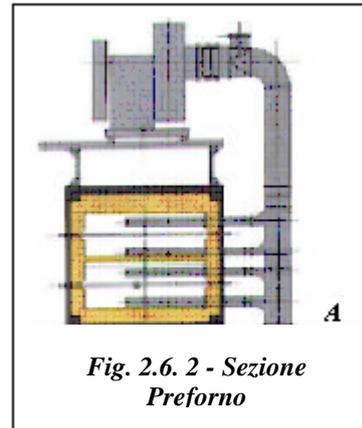


Fig. 2.6.2 - Sezione Preforno

Zona di preriscaldamento (figura 2.6.3): è lo stadio del processo di cottura dedicato alla degasazione del corpo ceramico, indispensabile perché non si producano poi, in cottura, rigonfiamenti, bolle, buchi, ecc. Il campo di temperatura che gli compete è fortemente condizionato dalla tipologia del prodotto da cuocere. Vale pertanto il concetto che il preriscaldamento finisce là dove si innesca la fusione; la porosità superficiale delle piastrelle si riduce, perdendo rapidamente permeabilità ai gas. Ciò premesso, il campo di temperatura del preriscaldamento può essere 500 – 700°C o 500 – 1000°C.

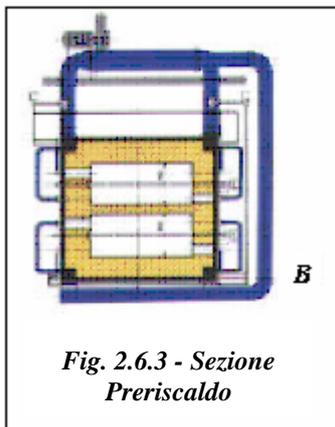


Fig. 2.6.3 - Sezione Preriscaldamento

Altro compito del preriscaldamento è accompagnare la trasformazione allotropica del quarzo α in quarzo β , senza che si producano rotture per eccesso di tensioni, durante il forte aumento di volume del corpo ceramico. Il preriscaldamento è dotato di un robusto impianto di bruciatori alloggiati in parete, sopra e sotto il piano dei rulli ed iniettori di aria sopra il piano dei rulli, per ritardare la fusione dello smalto applicato alla piastrella e quindi, a prolungare nel tempo la permeabilità ai gas di quest'ultimo.

Zona di cottura (figura 2.6.4): interessa il campo delle massime temperature, a partire da circa 1000°C. E' quasi esclusivamente in questa zona che si imprimono nella piastrella le caratteristiche finali di dimensione, planarità e greificazione. È pertanto indispensabile il controllo particolarmente raffinato delle

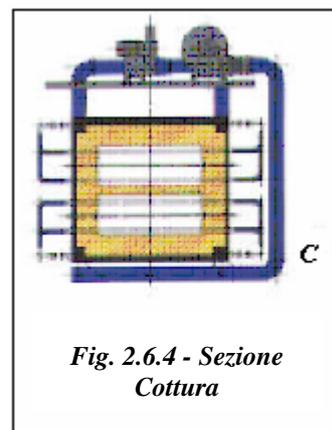


Fig. 2.6.4 - Sezione Cottura

temperature e l'ottima fattura del piano rulli, tenendo conto che determinati prodotti subiscono un rammollimento deciso. Tutta la zona di cottura è dotata di bruciatori in parete disposti sopra e sotto il piano dei rulli. Inoltre il notevole frazionamento in piccole batterie dei bruciatori dell'impianto di combustione consente la realizzazione di curve di cottura anche molto elaborate. Per controllare e gestire l'influenza con la contigua zona del raffreddamento rapido, la zona cottura termina con doppio sbarramento fisico, costituito ciascuno da un muro trasversale che seziona la parte bassa del canale di cottura fino al limite del piano rulli.

Zona di raffreddamento rapido (2.6.5): interessa il campo di temperatura compreso tra

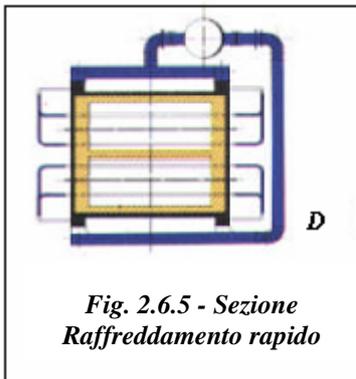


Fig. 2.6.5 - Sezione Raffreddamento rapido

la massima temperatura di cottura ed i 600°C (temperatura superiore a quella della trasformazione allotropica del quarzo). La zona ha una lunghezza limitata (4/6 metri) ed è composta da due parti: la prima chiamata a raffreddamento indiretto che oltre a raffreddare provvede al preriscaldamento dell'aria comburente per i bruciatori; la seconda consiste in un sistema di raffreddamento diretto, realizzato mediante la

soffiatura di aria a temperatura ambiente, direttamente sopra e sotto il materiale di produzione. Questo stadio del processo di cottura, per la velocità impressionante di abbattimento della temperatura e di riconduzione allo stato solido dell'impasto, è sicuramente alquanto critico per le piastrelle.

Zona di raffreddamento lento (figura 2.6.6): è lo stadio del processo di cottura dedicato alla delicatissima ritrasformazione allotropica del quarzo. L'evento comporta una forte

diminuzione in volume del corpo ceramico; deve svilupparsi con dovuta lentezza e gradualità affinché la trasformazione avvenga con sufficiente contemporaneità in tutta la piastrella: nel corpo ceramico, già rigido, le tensioni possono facilmente produrre la caratteristica rottura "a vetro" che fa assumere alla frattura un aspetto liscio, lucido, concoide e con bordi taglienti. Il campo di

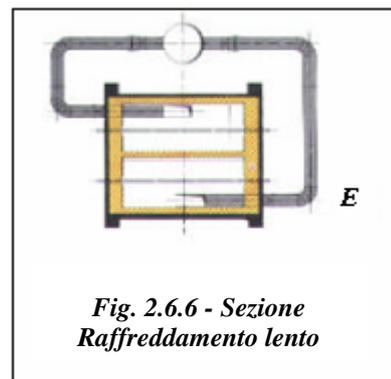


Fig. 2.6.6 - Sezione Raffreddamento lento

temperatura interessato è compreso tra 600 e 450°C. L'attrezzatura di questa zona è costituita da un sistema di tubi scambiatori di calore trasversali al forno della volta, attraverso i quali un ventilatore fa circolare aria fredda aspirata in ambiente. Il senso di

circolazione dell'aria, in tubi successivi, è alternato da destra a sinistra e da sinistra a destra.

Zona di raffreddamento finale (2.6.7): è la zona che si trova sotto la temperatura di

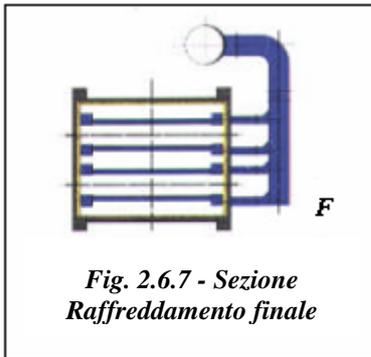


Fig. 2.6.7 - Sezione Raffreddamento finale

500°C, una zona non a rischio per il materiale cotto e quindi sottoposta a raffreddamento finale, per portare la piastrella ad una temperatura, in uscita dal forno, tale da poter essere maneggiata. Il sistema di raffreddamento diretto è realizzato mediante soffiatura di aria a temperatura ambiente, direttamente sopra e sotto il materiale, tramite tubi forati passanti la sezione del

forno. Per evitare che questa aria immessa entri nella zona di raffreddamento lento, sono previste cappe aspiranti, poste sulla volta e collegate con un ventilatore. Inoltre una regolazione del sistema soffiatura-aspirazione, consente di richiamare verso l'uscita del forno i volumi di aria immessi in zona di raffreddamento rapido. Questi volumi, riscaldati dallo scambio termico del materiale, possono essere immessi nella zona di raffreddamento lento, per rendere il gradiente di raffreddamento adatto alla trasformazione del quarzo.

I *rulli* dei forni, in considerazione delle elevate temperature di esercizio, sono in materiale refrattario ad alte caratteristiche prestazionali. Essi hanno subito un'evoluzione parallela a quella del forno stesso. Si è infatti passati dai rulli metallici ai rulli ceramici, “adattandoli” man mano che le temperature di cottura subivano un incremento per le necessità tecniche del prodotto da cuocere, per i cicli di cottura sempre più rapidi e per il continuo aumento della larghezza delle bocche dei forni.

Rulli metallici: i primi forni a rulli erano equipaggiati esclusivamente con rulli metallici, la cui qualità andava dal semplice rullo Mannesman ai rulli in acciaio inox. I pregi principali dei rulli metallici possono essere riassunti di seguito:

- Grande facilità di pulizia, infatti il coefficiente di dilatazione molto più alto rispetto ai composti ceramici di cui il rullo si “sporca” determina il distacco di tali composti nel momento in cui il rullo metallico viene bruscamente raffreddato.
- Durata molto protratta nel tempo, in assenza di aggressivi chimici presenti nell'atmosfera del forno.
- Insensibilità agli sbalzi termici, il rullo metallico non risente assolutamente di spegnimenti di emergenza del forno stesso.

Per contro i fattori negativi che nel tempo hanno determinato il progressivo abbandono dei rulli metallici sono i seguenti:

- Costo, i rulli metallici presentano costi indicativamente tre/quattro volte superiori a quelli dei rulli ceramici.
- Impossibilità di utilizzo ad alte temperature per rapido deterioramento e per incurvamenti molto accentuati a temperature superiori a 1160°C.
- Impossibilità di utilizzo in forni larghi per problemi di incurvamento anche quando sottoposti a carichi di basso peso.

Rulli ceramici: L'evolversi della tecnologia di produzione delle piastrelle ceramiche ha comportato il parallelo sviluppo ed incremento delle caratteristiche fisico-chimico-ceramico dei rulli, per adeguarli alle necessità dei nuovi prodotti che si andavano a produrre. I rulli ceramici possono essere di due tipi:

- a) rullo bianco: presenta un impasto alluminoso che può essere costituito da allumina, mullite e cordierite oppure da allumina, mullite e ossido di zirconio. Hanno un costo contenuto e buone prestazioni, ma sopportano una temperatura massima di 1250°C. Quelli a base di mullite, allumina e ossido di zirconio, hanno maggiore resistenza sotto carico e all'attacco chimico ed inoltre possono lavorare a temperature più alte.
- b) rullo nero: l'impasto è costituito principalmente da granuli di carburo di silicio legati con cordierite o con nitrato di silicio o con silicio oppure il rullo è di carburo ricristallizzato. I rulli al carburo di silicio sono molto più costosi e dotati di eccezionale resistenza meccanica a caldo; quelli a base di carburo ricristallizzato possono raggiungere temperature di circa 1600 °C.

E' poi da mettere in grandissima evidenza che nell'ambito della stessa classe di rulli è infatti ampiamente dimostrato che i rulli rispondono in maniera differente a seconda delle materie prime componenti l'impasto del prodotto da cuocere. La diversificazione dei rulli prodotti ha determinato la creazione di rulli di classi diverse, che possono essere indicate in:

- Rulli standard;
- Rulli semitecnici;
- Rulli tecnici;
- Rulli speciali.

Essendo logico che ciascuna categoria di rullo presenti costi anche molto diversi tra loro, è diventata normale abitudine diversificare la categoria del rullo utilizzato nelle varie zone del forno per contenere i costi di installazione.

CAPITOLO 3

NORNE UNI – EN

Nel capitolo tre vengono descritte le norme UNI-EN necessarie per la caratterizzazione e la classificazione di tutti i manufatti ceramici ottenuti.

Le norme analizzate includono: UNI-EN 87 (Definizioni, classificazioni, caratteristiche e contrassegno); UNI-EN 98 (Determinazione delle caratteristiche dimensionali e d'aspetto); UNI-EN 99 (Determinazione dell'assorbimento d'acqua); UNI-EN 100 (Determinazione della resistenza a flessione); UNI-EN 102 (Determinazione della resistenza all'abrasione profonda); UNI-EN 106 (Determinazione della resistenza chimica); UNI-EN 159 (Assorbimento d'acqua $E > 10\%$ - Gruppo BIII); UNI-EN 176 (Assorbimento d'acqua ($E \leq 3\%$) - Gruppo BI); UNI-EN 177 (Assorbimento d'acqua $3\% < E \leq 6\%$ - Gruppo BIIa); UNI-EN 178 (Assorbimento d'acqua $6\% < E \leq 10\%$ - Gruppo BIIb).

3.1 OSSERVAZIONI SULLE NORME

In Europa le norme tecniche sono uno strumento di grande utilità economica e sociale. Dal 1985, infatti, per i prodotti che richiedono l'applicazione del marchio CE, sono state definite, tramite direttive, i requisiti essenziali relativi alla sicurezza e alla salute dei cittadini, demandando al CEN l'emanazione di norme che ne precisino le caratteristiche prestazionali e i metodi di prova.

Le norme "EN", elaborate su richiesta della Commissione Europea e citate in appositi elenchi nella Gazzetta Ufficiale della Comunità Europea, vengono dette "armonizzate". Le norme armonizzate sono un importante supporto per il rispetto delle Direttive Comunitarie, in quanto costituiscono un fondamentale riferimento per progettare e produrre beni/servizi che possano circolare liberamente nel mercato europeo. Le norme, oltre che da numeri, sono identificate da sigle. Dalla sigla si può capire da chi è stata elaborata la norma e qual è il livello di validità.

Le principali sigle che caratterizzano le norme sono:

- UNI: contraddistingue tutte le norme nazionali italiane e nel caso sia l'unica sigla presente significa che la norma è stata elaborata direttamente dalle Commissioni UNI o dagli Enti Federati;
- EN: identifica le norme elaborate dal CEN (Comité Européen de Normalisation). Le norme EN devono essere obbligatoriamente recepite dai Paesi membri CEN e la loro sigla di riferimento diventa, nel caso dell'Italia, UNI EN. Queste norme servono ad uniformare la normativa tecnica in tutta Europa, quindi non è consentita l'esistenza a livello nazionale di norme che non siano in armonia con il loro contenuto;
- ISO: individua le norme elaborate dall'ISO (International Organization for Standardization). Queste norme sono un riferimento applicabile in tutto il mondo. Ogni Paese può decidere se rafforzarne ulteriormente il ruolo adottandole come proprie norme nazionali, nel qual caso in Italia la sigla diventa UNI ISO (o UNI EN ISO se la norma è stata adottata anche a livello europeo).

È necessario osservare che queste non sono leggi inderogabili ma rappresentano, in linea di massima, le basi ufficiali alle quali fare riferimento. Nel caso specifico di materiali da costruzione, le norme sono delle regole tecniche che, per ogni materiale o prodotto, stabiliscono la classificazione, le proprietà che essi debbono possedere in relazione al loro impiego, i metodi di misura di ciascuna caratteristica e, fissano, per ciascuna classe di prodotti, i requisiti di accettabilità. Tali norme vengono utilizzate sia per problemi di verifica che di progetto. Nel primo caso si verifica la qualità di un prodotto in base alla conformità con la norma, nel secondo si fornisce supporto tecnico alla scelta, in fase di progettazione di un componente o di un sistema, del materiale più idoneo ad una data applicazione in condizioni di esercizio specificate. Inoltre tali norme sono utili anche come termine di confronto in caso di contestazioni tra produttore e consumatore.

Le norme UNI EN sono state utilizzate per la caratterizzazione delle piastrelle ceramiche fino al luglio 2000, anno in cui anche in Italia è stata recepita e pubblicata la normativa unificata internazionale, elaborata da ISO nel periodo dal 1985 al 1992. Queste norme, la ISO 13006 (riguardante i prodotti) e la ISO 10545 (riguardante i metodi di prova), recepiscono in gran parte quello che era già contenuto nelle precedenti norme europee UNI EN, anche se portano alcune sostanziali modifiche alla classificazione dei prodotti ceramici e dei metodi di prova e introducono nuovi parametri tecnologici da controllare.

Le norme UNI EN classificano le piastrelle ceramiche, ai fini della definizione dei rispettivi requisiti qualitativi, in funzione di due soli parametri: l'Assorbimento d'acqua, che fornisce una misura della porosità, ed il metodo di formatura (per estrusione o per pressatura, tabella 3.1). In funzione dei due citati parametri le piastrelle vengono suddivise in 8 gruppi. Si tratta di una classificazione estremamente semplice e generale, ma già immediatamente utile per fornire importanti indicazioni sulle caratteristiche e sull'utilizzo: caratteristiche che sono fortemente influenzate proprio dai due parametri prescelti (basta pensare alle relazioni che legano la porosità, cioè l'Assorbimento d'Acqua, con le caratteristiche meccaniche, la resistenza chimica, la resistenza agli agenti meteorici quali il gelo).

Tabella 3.1 - Classificazione delle piastrelle ceramiche

Metodo di formatura	Assorbimento d'Acqua E (%)			
	I E < 3	II a 3 < E < 6	II b 6 < E < 10	III E > 10
A Piastrelle Estruse	A I	A II a	A II b	A III
B Piastrelle Pressate	B I	B II a	B II b	B III

L'importanza della classificazione UNI EN risiede essenzialmente nel fatto che essa costituisce la chiave di accesso alle norme ed in particolare alla conoscenza dei requisiti qualitativi che le piastrelle debbono possedere.

Le norme UNI EN, infatti, sono suddivise ed organizzate secondo l'elenco riportato in tabella 3.2: esse comprendono due norme generali, che riportano rispettivamente le diverse definizioni, classificazioni, etc. e le istruzioni per il campionamento; 13 norme che riportano i metodi di prova delle caratteristiche normalizzate; 8 norme, infine, che riportano i requisiti di prodotto ed i limiti di riferimento per le diverse proprietà. Ciascuna di queste norme di prodotto si riferisce ad un gruppo della classificazione UNI EN sopra presentata, per cui si vede che la conoscenza del gruppo di appartenenza di una piastrella è indispensabile per risalire ai livelli qualitativi minimi che la piastrella in esame dovrebbe possedere.

La novità più rilevante sulla classificazione delle piastrelle è la suddivisione della prima classe di assorbimento d'acqua in due sottoclassi: BIa e BIb. In tal modo si valorizzano maggiormente i prodotti ceramici più richiesti dal mercato come il grès porcellanato caratterizzato dal grado di assorbimento d'acqua più basso tra tutti i materiali a base di argilla (A.A. inferiore allo 0.5%).

Tabella 3.2 – Elenco norme europee UNI EN per le piastrelle ceramiche

GENERALI	UNI EN 87 UNI EN 163	<i>Definizioni, classificazione</i> <i>Campionamento</i>
METODI DI PROVA	UNI EN 98 UNI EN 99 UNI EN 100 UNI EN 101 UNI EN 102 UNI EN 103 UNI EN 104 UNI EN 105 UNI EN 106 UNI EN 122 UNI EN 154 UNI EN 155 UNI EN 202	<i>Dimensioni e aspetto</i> <i>Assorbimento d'acqua</i> <i>Modulo di rottura</i> <i>Durezza di Mohs</i> <i>Abrasione (non smaltate)</i> <i>Dilatazione termica</i> <i>Resistenza shock termici</i> <i>Resistenza al cavillo</i> <i>Resistenza chimica (non smaltate)</i> <i>Resistenza chimica (smaltate)</i> <i>Abrasione (smaltate)</i> <i>Espansione in vapore</i> <i>Resistenza al gelo</i>
REQUISITI DI PRODOTTO	UNI EN 121 UNI EN 159 UNI EN 176 UNI EN 177 UNI EN 178 UNI EN 186 UNI EN 187 UNI EN 188	<i>Gruppo AI</i> <i>Gruppo BIII</i> <i>Gruppo BI</i> <i>Gruppo BIIa</i> <i>Gruppo BIIb</i> <i>Gruppo AIIa</i> <i>Gruppo AIIb</i> <i>Gruppo AIII</i>

Nell'ambito dei nuovi test che non erano presenti nelle norme UNI EN, ma già presenti in altre normative europee come le BS inglesi, le DIN tedesche e le AFNOR francesi, le nuove norme ISO 10545, aggiungono alcuni test e più precisamente:

- Coefficiente di frizione o attrito;
- Resistenza all'impatto o resilienza;
- Carico di rottura e determinazione del modulo di rottura;
- Tono di colore;
- Rilascio di piombo e cadmio nei prodotti smaltati.

Per quanto riguarda le variazioni rispetto alle norme UNI EN, nelle norme ISO 10545 sono stati recepiti alcuni metodi già presenti nelle altre normative internazionali. Le variazioni riguardano i seguenti test:

- Eliminazione della prova di durezza secondo Mohs (ex EN 101);
- Espansione all'umidità e resistenza alla macchia, sia per i materiali smaltati che per i non smaltati;

- Agenti per la resistenza all'attacco chimico ad alta e bassa concentrazione.

La tabella 3.3 mostra il confronto tra le norme ISO e quelle EN.

Tabella 3.3 – Norma ISO 10545 e confronto con le norme UNI EN

ISO 10545.1	<i>Crteri di campionamento ed accettazione</i>	ex EN 163
ISO 10545.2	<i>Determinazione di dimensioni e qualità della superficie</i>	ex EN 98
ISO 10545.3	<i>Determinazione dell'assorbimento d'acqua, della porosità, della densità apparente</i>	ex EN 99
ISO 10545.4	<i>Determinazione del modulo di rottura e del carico di rottura</i>	Nuova
ISO 10545.5	<i>Determinazione della resistenza all'impatto tramite misura del coeff. di restituzione</i>	Nuova
ISO 10545.6	<i>Determinazione della resistenza all'abrasione profonda (piastrelle non smaltate)</i>	ex EN 102
ISO 10545.7	<i>Determinazione della resistenza all'abrasione superficiale (piastrelle smaltate)</i>	ex EN 154
ISO 10545.8	<i>Determinazione dell'espansione termica lineare</i>	ex EN 103
ISO 10545.9	<i>Determinazione della resistenza allo shock termico</i>	ex EN 104
ISO 10545.10	<i>Determinazione dell'espansione all'umidità</i>	ex EN 155
ISO 10545.11	<i>Determinazione della resistenza al cavillo (piastrelle smaltate)</i>	ex EN 105
ISO 10545.12	<i>Determinazione della resistenza al gelo</i>	ex EN 202
ISO 10545.13	<i>Determinazione della resistenza all'attacco chimico</i>	ex EN 106, 122
ISO 10545.14	<i>Determinazione della resistenza alla macchia</i>	ex EN 106
ISO 10545.15	<i>Rilascio di Cadmio e Piombo da piastrelle smaltate</i>	Nuova
ISO 10545.16	<i>Determinazione di differenze di colore</i>	Nuova
ISO 10545.17	<i>Determinazione del coefficiente di frizione (attivo)</i>	Nuova

Di seguito verranno proposte in maniera dettagliata le norme EN che sono state prese in considerazione durante questa ricerca [32]:

NORMA EUROPEA

EN 87

*Piastrelle di ceramica per rivestimento di pavimenti e pareti
Definizioni, classificazioni, caratteristiche e contrassegno*

Scopo. La presente norma fornisce definizioni, classificazione, caratteristiche e le prescrizioni per l'etichettatura delle piastrelle ceramiche generalmente utilizzate per rivestire pavimenti e pareti. Le piastrelle di ceramica comprendono anche il mosaico ceramico, le piastrelle per pavimentazioni industriali, pavimentazioni e componenti per piscina come pure i relativi accessori (spigoli, angoli, battiscopa, modanature, ed altri pezzi). La presente norma si applica alle piastrelle della miglior qualità commerciale (prima scelta) salvo diverse prescrizioni riportate nelle norme relative ai singoli prodotti.

Definizioni. *Piastrelle di ceramica.* Sottili lastre prodotte con argilla, silice, fondenti, coloranti ed altre materie prime minerali, che vengono normalmente usate per ricoprire pavimenti, pareti e facciate.

Prospetto I – Definizione generale di dimensioni

Dimensione	Simbolo	Modulare	Non modulare
Dimensione di coordinazione	C	$W + J$	$N_2 + J$ ovvero $W + J$
Dimensione nominale	N_1	$W + J$	—
	N_2		$N_2 \approx W$
Dimensione di fabbricazione	W	W	W
Larghezza del giunto	J	J	J

Esse vengono prodotte mediante macinazione, stacciatura, miscelazione, umidificazione, ecc. e sono formate per pressatura, estrusione, colaggio o altri procedimenti generalmente a temperatura ambiente. Vengono poi essiccate e successivamente cotte ad elevata temperatura. Le piastrelle possono essere smaltate (GL), non smaltate (UGL), oppure ingobbiate; sono incombustibili ed inalterabili alla luce.

Smalto. Rivestimento vetroso praticamente impermeabile.

Ingobbio. Strato a base di argilla, opaco, che può essere permeabile o impermeabile.

Monocottura. Piastrelle smaltate prima della cottura.

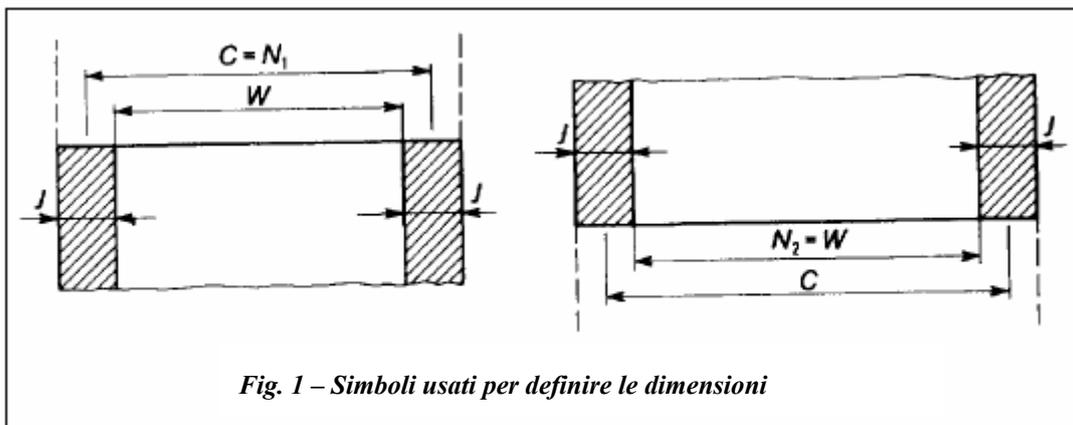
Bicottura. Piastrelle smaltate dopo una prima cottura, quindi cotte una seconda volta.

Piastrelle estruse (formatura A). Piastrelle la cui massa è formata allo stato plastico in un estrusore: il nastro così ottenuto è tagliato in piastrelle di lunghezza prefissata. In questa categoria ricadono le piastrelle estruse doppie (spaccatelle) e le piastrelle estruse singole. Le prime sono prodotte come piastrelle doppie e separate dopo cottura in piastrelle singole. Possono essere smaltate o non smaltate ed hanno sul retro caratteristiche costolature parallele. Le seconde sono piastrelle che vengono tagliate in successione da una singola massa estrusa; esse possono essere pressate e non pressate ed essere talvolta smaltate.

Piastrelle pressate a secco (formatura B). Piastrelle formate da materie prime ridotte in polvere o piccoli grani e formate in stampi a pressione elevata. Possono essere smaltate o non smaltate.

Piastrelle colate (formatura C). L'impasto viene versato all'interno di uno stampo, o su una lastra di refrattario poroso, che assorbe l'acqua. Possono essere smaltate o non smaltate.

Assorbimento d'acqua (E). L'acqua assorbita (% in massa) determinata secondo UNI EN 99.



Dimensione di coordinazione. Il valore di una dimensione di coordinazione.

Dimensione nominale. Dimensione che viene usata per designare il prodotto.

Dimensione di fabbricazione. Dimensione di una piastrella prefissata per la produzione e alla quale la dimensione reale si deve avvicinare entro limiti ammessi di tolleranza.

Dimensione reale. Dimensione ottenuta misurando una piastrella secondo UNI EN 98.

Tolleranza. Intervallo tra le dimensioni limite ammissibili.

Dimensioni. Esse sono definite solo per piastrelle rettangolari. Se vengono richieste per piastrelle non rettangolari, vengono espresse mediante il più piccolo rettangolo circoscritto.

Dimensioni non modulari. Dimensioni di piastrelle, escluse quelle basate sul modulo M, che vengono comunemente vendute nei Paesi che aderiscono al CEN.

Classificazione. Le piastrelle di ceramica sono suddivise in gruppi secondo il loro metodo di formatura ed il loro assorbimento d'acqua. I gruppi non pregiudicano i campi d'impiego dei prodotti.

Gruppi di assorbimento d'acqua. Piastrelle con assorbimento d'acqua scarso (gruppo I) $E \leq 3\%$.

Piastrelle con assorbimento d'acqua medio (gruppo II) $3\% < E \leq 10\%$; il gruppo II è ulteriormente suddiviso come segue $3\% < E \leq 6\%$ (gruppo IIa) e $6\% < E \leq 10\%$ (gruppo IIb).

Piastrelle con assorbimento d'acqua alto (gruppo III) $E > 10\%$.

Le caratteristiche per differenti applicazioni delle piastrelle per rivestimenti di pavimenti e pareti sono riportate nel prospetto III.

Prospetto II – Caratteristica delle piastrelle di ceramica secondo il gruppo di appartenenza e le norme specifiche di prodotto

Formatura	Assorbimento d'acqua			
	Gruppo I $E \leq 3\%$	Gruppo IIa $3\% < E \leq 6\%$	Gruppo IIb $6\% < E \leq 10\%$	Gruppo III $E > 10\%$
A	Gruppo AI UNI EN 121	Gruppo AIIa UNI EN 186	Gruppo AIIb UNI EN 187	Gruppo AIII UNI EN 188
B	Gruppo BI UNI EN 176	Gruppo BIIa UNI EN 177	Gruppo BIIb UNI EN 178	Gruppo BIII UNI EN 159
C	Gruppo CI EN ...	Gruppo CIIa EN ...	Gruppo CIIb EN ...	Gruppo CIII EN ...

Etichettatura ed iscrizioni. Le piastrelle di ceramica e/o i loro imballaggi devono portare le seguenti scritte:

- a) Marchio di fabbrica del produttore e/o appropriato marchio di fabbricazione e paese d'origine;
- b) Qualità;
- c) Riferimento alle norme europee/nazionali corrispondenti;
- d) Formato nominale e formato di fabbricazione;
- e) Natura della superficie.

Occorre inoltre fornire una breve descrizione che deve includere quanto segue:

- a) Descrizione della piastrella, per esempio spaccatela, pressata a secco, ecc.;
- b) Numero della norma corrispondente, per esempio UNI EN 121;
- c) Classificazione secondo la presente norma (vedere prospetto II);
- d) Dimensione nominale e dimensione di fabbricazione;
- e) Natura della superficie: smaltata o non smaltata.

Prospetto III – Caratteristiche per le differenti applicazioni

Caratteristiche	Pavimenti		Pareti		Metodo di prova UNI EN
	interni	esterni	interne	esterne	
Dimensionali e di aspetto della superficie					
a) lunghezza e larghezza	x	x	x	x	} 98
b) spessore	x	x	x	x	
c) rettilineità degli spigoli	x	x	x	x	
d) ortogonalità	x	x	x	x	
e) planarità della superficie (curvatura e svergolamento)	x	x	x	x	
f) aspetto della superficie	x	x	x	x	
Fisiche					
g) assorbimento d'acqua	x	x	x	x	99
h) resistenza a flessione	x	x	x	x	100
i) durezza superficiale	x	x	x	x	101
k) resistenza all'abrasione profonda delle piastrelle non smaltate	x	x			102
l) resistenza all'abrasione delle piastrelle smaltate	x	x			154
m) coefficiente di dilatazione termica lineare *	x	x	x	x	103
n) resistenza agli sbalzi termici	x	x	x	x	104
p) resistenza al cavillo delle piastrelle smaltate	x	x	x	x	105
q) resistenza al gelo **	x	x	x	x	202
r) dilatazione all'umidità di piastrelle non smaltate con assorbimento d'acqua $E > 6\%$	x	x	x	x	155
Chimiche					
s) resistenza alle macchie delle piastrelle smaltate	x	x	x	x	122
t) resistenza ai prodotti chimici e di uso domestico ed agli additivi per acqua di piscina	x	x	x	x	} 106 (non smaltate) 122 (smaltate)
u) resistenza agli acidi *	x	x	x	x	
v) resistenza ai prodotti basici *	x	x	x	x	

NORMA EUROPEA

EN 98

Piastrelle di ceramica
Determinazione delle caratteristiche dimensionali e d'aspetto

Scopo e campo di applicazione. La norma definisce i metodi per determinare le caratteristiche dimensionali (lunghezza, larghezza, spessore, rettilineità degli spigoli, ortogonalità, planarità) e di aspetto di tutte le piastrelle di ceramica. Le piastrelle con superficie minore di 4cm² sono escluse dalle misure di lunghezza, larghezza, rettilineità degli spigoli, ortogonalità e planarità.

1. Misura della lunghezza e della larghezza. Come apparecchiatura si utilizzano calibri a cursore o altri strumenti adatti per misure lineari. Devono essere misurate 10 piastrelle intere per ogni tipo. Il procedimento impone di misurare ogni lato della piastrella a 5 mm dagli spigoli. Le misure devono essere effettuate con precisione di 0.1 mm. L'espressione dei risultati varia a seconda della forma della piastrella. Per le piastrelle rettangolari, ogni coppia di lati opposti fornisce la dimensione media della piastrella, cioè la media di due misure. La lunghezza e la larghezza media del campione sono date dalla media di 20 misure per ciascuna dimensione.

Nel resoconto di prova deve essere riportato quanto segue:

- Descrizione delle piastrelle;
- Tutte le misure di lunghezza e larghezza;
- La lunghezza e la larghezza media per ciascuna piastrella del campione per le piastrelle rettangolari;
- La lunghezza e la larghezza media dei 10 campioni per le piastrelle rettangolari;
- Lo scostamento percentuale della dimensione media di ciascuna piastrella dalla dimensione di fabbricazione;
- Lo scostamento percentuale della dimensione media di ciascuna piastrella dalla dimensione media dei campioni.

2. Misura dello spessore. Come apparecchio si utilizza un micrometro a vite con testa da 5 a 10 mm di diametro o altro strumento appropriato. Devono essere misurate 10 piastrelle intere per ogni tipo.

Per tutte le piastrelle è necessario tracciare le diagonali fra gli angoli e misurare lo spessore nel punto più spesso lungo ognuno dei 4 segmenti. La precisione di ogni misurazione deve essere di 0.1 mm.

Per tutte le piastrelle lo spessore medio di ogni singola piastrella è dato dalla media di 4 misure. Lo spessore medio del campione è dato dalla media di 40 misure.

Nel resoconto di prova deve essere riportato quanto segue:

- Descrizione delle piastrelle;
- Tutele misure di spessore;
- Lo spessore medio di ogni piastrella;
- Lo scostamento in percento o in millimetri dello spessore medio di ciascuna piastrella dallo spessore di fabbricazione.

3. Misura della rettilineità degli spigoli. Per rettilineità degli spigoli si intende lo scostamento dalla rettilineità del centro dello spigolo, nel piano della piastrella. La misura riguarda solo gli spigoli rettilinei delle piastrelle.

L'apparecchio utilizzato è quello riportato in figura 1. Il comparatore (A) è usato per la misura della rettilineità degli spigoli. Piastra di calibrazione di acciaio di dimensioni esatte e con i lati dritti.

Devono essere misurate 10 piastrelle intere per ogni tipo. Il procedimento di misura impone la scelta di un apparecchio di dimensioni tali che, quando una piastrella è posta nello stesso, le punte di appoggio si devono trovare a 5 mm da ciascun angolo dello spigolo

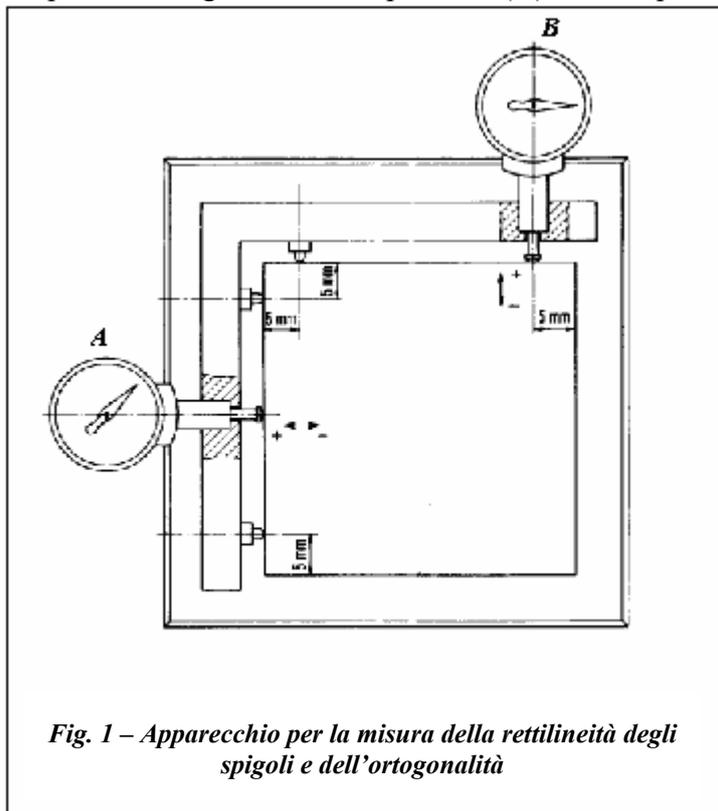


Fig. 1 – Apparecchio per la misura della rettilineità degli spigoli e dell'ortogonalità

da misurare. È necessario porre la piastra di calibrazione adatta nella posizione esatta dell'apparecchio e regolare il comparatore ad un appropriato valore noto. Togliere la piastra di calibrazione, porre la piastrella nell'apparecchio con la superficie di esercizio sulle punte di appoggio e registrare il valore letto sul quadrante del comparatore al

centro dello spigolo. Nel caso di piastrelle rettangolari usare apparecchiature diverse, di dimensioni appropriate per misurare la lunghezza e la larghezza. Le misure devono avere una precisione di 0.1 mm.

Nel resoconto di prova deve essere riportato quanto segue:

- descrizione delle piastrelle;
- tutte le misure di rettilineità degli spigoli;
- lo scostamento massimo dalla rettilineità, in per cento, relativo alle corrispondenti dimensioni di fabbricazione.

4. Misura dell'ortogonalità. Se un angolo della piastrella è posto contro l'angolo di una piastra di calibrazione esatta, lo scostamento percentuale dalla ortogonalità è dato da:

$$100 \frac{\delta}{L} \text{ in cui,}$$

δ è la deviazione dell'angolo esterno dello spigolo della piastrella (misurata a 5 mm dall'angolo) dal bordo della piastra di calibrazione;

L è la lunghezza dello spigolo della piastrella.

L'apparecchio utilizzato è equivalente a quello mostrato in figura 1. il comparatore (B) viene utilizzato per misurare l'ortogonalità. La piastra di calibrazione deve essere di acciaio di dimensioni esatte e con i lati diritti. Affinché la prova sia valida devono essere misurate 10 piastrelle intere per ogni tipo.

È necessario scegliere un apparecchio con dimensioni tali che, quando una piastrella è posta nello stesso, le punte di appoggio si trovino a 5 mm da ciascun angolo dello spigolo adiacente allo spigolo da misurare. Si pone la piastra di calibrazione nella posizione esatta dell'apparecchio e si regola il comparatore ad un appropriato valore noto.

Successivamente si toglie la piastra di calibrazione e si pone la piastrella nell'apparecchio con la superficie di esercizio sulle punte di appoggio e si registra il valore letto sul quadrante del comparatore a 5 mm dall'angolo. È necessario ripetere questa operazione per ogni piastrella. Nel caso di piastrelle rettangolari bisogna usare apparecchi diversi di dimensioni appropriate per misurare la lunghezza e la larghezza. Le misure devono avere una precisione di 0.1 mm. L'ortogonalità deve essere espressa come percentuale della lunghezza e larghezza.

Nel resoconto di prova deve essere riportato quanto segue:

- descrizione delle piastrelle;
- tutte le misure di ortogonalità;

- lo scostamento massimo dall'ortogonalità in per cento relativo alle corrispondenti dimensioni di fabbricazione.

5. Misure di planarità (curvatura e snervamento). La planarità della superficie viene definita in base a misure effettuate in 3 posizioni sulla superficie di esercizio della piastrella. Nel caso di piastrelle con rilievi sulla superficie di esercizio, che impediscono la misura sulla superficie stessa, la misura potrà essere effettuata sul retro, ove possibile. Prima di descrivere la prova è necessario dare alcune definizioni:

- *curvatura del centro*: è lo spostamento dal centro della piastrella dal piano in cui giacciono 3 dei 4 angoli.
- *curvatura dello spigolo*: è lo spostamento del centro dello spigolo della piastrella dal piano in cui giacciono 3 dei 4 angoli.
- *svergolamento*: è lo spostamento del quarto angolo della piastrella dal piano in cui giacciono gli altri 3 angoli.

L'apparecchio utilizzato per effettuare la misurazione è equivalente a quello

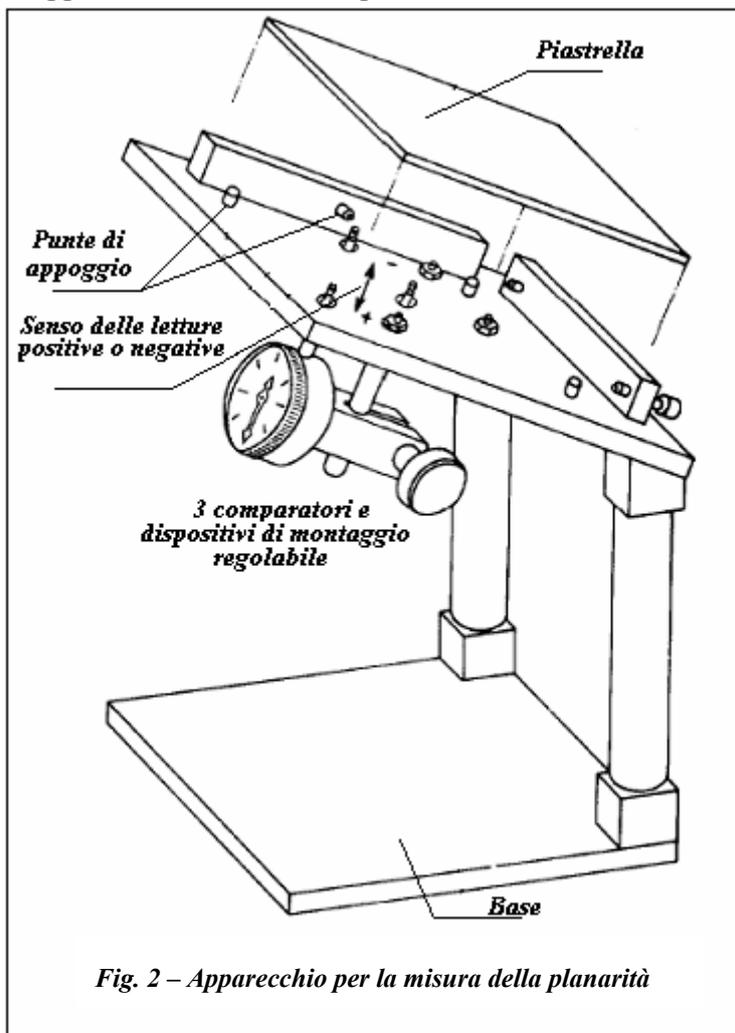


Fig. 2 – Apparecchio per la misura della planarità

rappresentato in figura 2.

Sebbene nella figura sia visibile un solo comparatore, nell'apparecchio ve ne sono tre, posti rispettivamente al centro di uno spigolo, al centro della piastrella e ad un angolo. Per misurare le piastrelle con superficie liscia le punte di appoggio hanno un diametro di 5 mm. Per ottenere risultati significativi per piastrelle con altre superfici bisogna usare punte di appoggio appropriate. La piastra di calibrazione deve essere di metallo o vetro ed avere uno

spessore di almeno 10 mm. Devono essere misurate 10 piastrelle intere per ogni tipo.

Per le piastrelle con dimensioni non maggiori di 40 mm x 40 mm si procede nel seguente modo: per misurare la curvatura dello spigolo è necessario inserire un regolo dritto contro i bordi e misurare e misurare lo spazio sotto il regolo per mezzo di spessimetri a lamina. La curvatura del centro si determina alla stessa maniera, ma lungo le diagonali. Non si effettuano le misure di svergolamento.

Nel resoconto di prova deve essere riportato quanto segue:

- descrizione delle piastrelle;
- tutte le misure di curvatura del centro (espressa come percentuale della lunghezza della diagonale);
- tutte le misure di curvatura dello spigolo (espressa come percentuale della lunghezza e larghezza per piastrelle rettangolari);
- tutte le misure di svergolamento (espresso come percentuale della lunghezza della diagonale);
- la curvatura massima del centro (in per cento o in millimetri relativa alla corrispondente dimensione di fabbricazione);
- la curvatura massima dello spigolo (in per cento o in millimetri relativa alla corrispondente dimensione di fabbricazione);
- lo svergolamento massimo (in per cento o in millimetri relativo alla diagonale riferita alle dimensioni di fabbricazione).

6. Aspetto della superficie. I criteri di valutazione dell'aspetto delle superfici non smaltate sono i seguenti:

- | | | |
|--------------------|----------------------|-----------------------|
| a) fratture | b) cavilli | c) ritiri di smalto |
| d) disuniformità | e) crateri | f) buchi |
| g) punti e macchie | h) scagliature bordi | i) scagliature angoli |

Lo strumento utilizzato è una lampade fluorescente con temperatura di colore di 6500K. Si utilizza inoltre un mezzo di misura per distanze e un luxmetro.

Deve essere provato almeno 1 m² di piastrelle e un minimo di 25 piastrelle.

È necessario porre le piastrelle con la superficie di esercizio sotto osservazione in modo tale che esse siano osservate normalmente da una distanza di 1m. Si espongono le piastrelle ad un illuminamento di 300 lx sulla loro superficie e si verifica l'illuminamento al centro e ad ogni angolo della superficie delle piastrelle sottoposte alla prova.

Le piastrelle devono essere esaminate ad occhio nudo. La preparazione della superficie di prova e l'esame visivo non devono essere effettuati dalla stessa persona.

L'aspetto della superficie si esprime come percentuale di piastrelle senza difetti.

Nel resoconto di prova deve essere riportato quanto segue:

- la descrizione delle piastrelle;
- il numero delle piastrelle esaminate;
- i criteri di valutazione usati;
- la percentuale di piastrelle senza difetti.

NORMA EUROPEA

EN 99

*Piastrelle di ceramica
Determinazione dell'assorbimento d'acqua*

Scopo e campo di applicazione. La presente norma stabilisce un metodo di prova per la determinazione dell'assorbimento di acqua di tutte le piastrelle ceramiche.

Definizione. Assorbimento d'acqua: aumento in massa (espresso in percento della massa del materiale secco) delle piastrelle che, dopo determinazione della massa a secco, vengono immerse in acqua, quindi portate all'ebollizione e successivamente lasciate raffreddare per un tempo determinato sempre completamente immerse, quindi estratte dall'acqua e nuovamente pesate dopo aver tolto l'acqua in eccesso.

Apparecchiatura. Stufa funzionante alla temperatura di $110 \pm 5^\circ\text{C}$; apparecchio riscaldante, costruito con appropriato materiale inerte, in cui avviene l'ebollizione; sorgente di calore; bilancia con precisione di 0.01% della massa del campione; acqua deionizzata o distillata; essiccatore; pelle di camoscio.

Campioni di prova. Il campione di prova è costituito da 10 piastrelle intere di ciascun tipo di piastrelle da provare.

Procedimento. Essiccare le piastrelle nella stufa a $110 \pm 5^\circ\text{C}$ fino a massa costante, cioè fino a quando la differenza tra due pesate successive a 24 h di intervallo è minore di 0.1%.

Lasciar raffreddare le piastrelle nell'essiccatore contenente gel di silice o altro idoneo essiccante purché non acido, fino a temperatura ambiente.

Per ogni piastrella con precisione corrispondente a quella indicata nel prospetto seguente e registrare i risultati.

Prospetto I – Precisione della misura in base alla massa della piastrella

<i>Massa della piastrella (g)</i>	<i>Precisione della misura (g)</i>
da 50 a 100	0.02
oltre 100 a 500	0.05
oltre 500 a 1000	0.25
oltre 1000 a 3000	0.50
oltre 3000	1.00

Porre le piastrelle verticalmente nell'apparecchio riscaldante riempito con acqua deionizzata o distillata, senza che siano a contatto tra loro ed in modo che vi sia un livello di 5 cm di acqua sopra e sotto le piastrelle. Mantenere il livello dell'acqua di 5 cm sopra le piastrelle durante la prova. Riscaldare l'acqua fino a ebollizione e mantenerla per 2 h. Togliere la sorgente di calore e lasciare raffreddare le piastrelle mantenendole completamente immerse per 4 h. Preparare la pelle di camoscio bagnandola e strizzandola a mano. Porre la pelle di camoscio su una superficie piana e asciugare leggermente ciascuna faccia di ogni piastrella una alla volta. Asciugare la superficie a rilievo con passate leggere. Immediatamente dopo questa operazione pesare ciascuna piastrella e registrare i risultati con la stessa precisione usata per la massa a secco.

Espressione dei risultati. Calcolare per ciascuna piastrella l'assorbimento d'acqua come percentuale della massa a secco, usando la formula:

$$100 \frac{m_2 - m_1}{m_1}$$

dove: m_1 è la massa della piastrella a secco;

m_2 è la massa della piastrella umida;

I risultati devono essere dati alla prima cifra decimale.

Infine si calcola il valore medio dell'assorbimento d'acqua del campione come media dei risultati singoli.

Resoconto di prova. Nel resoconto di prova si deve riportare, con riferimento alla presente norma, quanto segue:

- a) la descrizione delle piastrelle;
- b) l'assorbimento d'acqua di ciascuna piastrella;
- c) l'assorbimento d'acqua medio.

NORMA EUROPEA

EN 100

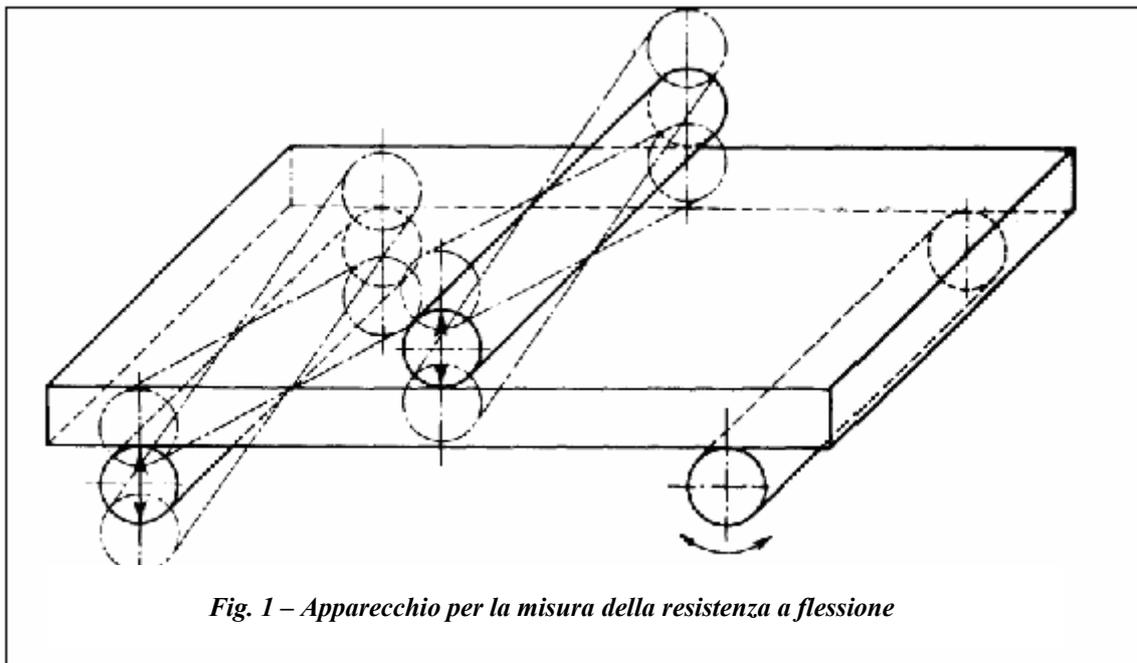
*Piastrelle di ceramica
Determinazione della resistenza a flessione*

Scopo e campo di applicazione. La norma stabilisce un metodo di prova per determinare la resistenza a flessione di tutte le piastrelle di ceramica.

Principio. Determinazione della resistenza a flessione di una piastrella intera per mezzo di un carico applicato su tre punti, con il punto centrale di carico in contatto con la superficie di esercizio della piastrella.

Apparecchiatura. Stufa funzionante alla temperatura di $110 \pm 5^\circ\text{C}$. Lo strumento registratore deve avere una precisione del 2%. Sono presenti due rulli di supporto cilindrici di metallo, aventi le parti a contatto col campione di prova ricoperte di gomma di durezza IRHD 50 ± 5 misurata secondo ISO 48 (=UNI 7318).

Un rullo deve potersi inclinare leggermente (vedere figura 1) e l'altro deve poter rotare attorno al proprio asse. Inoltre deve essere presente un rullo centrale cilindrico dello stesso diametro dei rulli di supporto e ricoperto con la stessa gomma, che trasmette il carico F . Anche questo rullo deve potersi inclinare leggermente (vedere prospetto I e figura 1 per le dimensioni principali).



Prospetto I – Diametro dei rulli, spessore della gomma e lunghezza l

Dimensione della piastrina mm	Dimensione del rullo d mm	Spessore della gomma l mm	Distanza tra i punti di appoggio e la piastrina l mm
≥ 95	20	5	10
$< 95 \geq 48$	10	2,5	5
$< 48 \geq 18$	5	1	2

Campioni di prova. Quando possibile, devono essere provate piastrelle intere. Tuttavia può essere necessario tagliare piastrelle eccezionalmente grandi (cioè quelle di lunghezza maggiore di 300 mm) e piastrelle aventi formati non rettangolari al fine di poterle disporre sull'apparecchio.

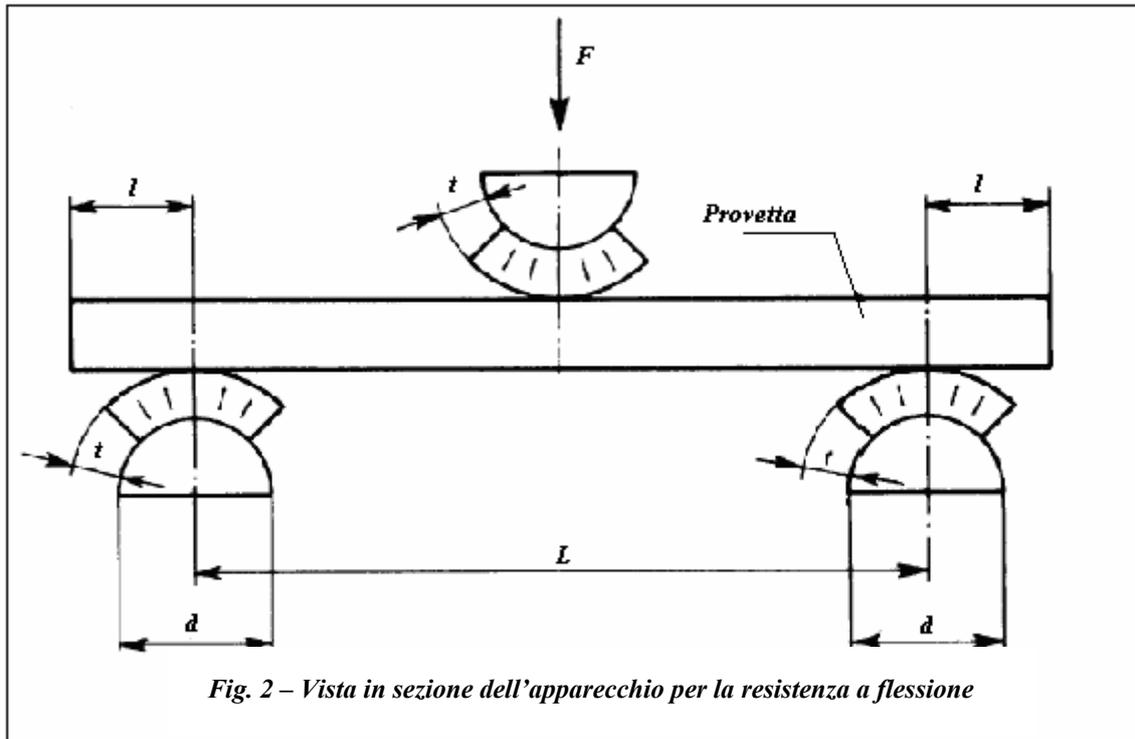
Bisogna quindi tagliare campioni di prova rettangolari del massimo formato possibile, aventi i loro centri coincidenti con i centri delle piastrelle. In caso di dubbio bisognerà preferire i risultati ottenuti usando piastrelle intere rispetto a quelli ottenuti usando piastrelle tagliate. Il numero minimo di piastrelle di prova per ciascun campione di prova è dato nel prospetto II.

Prospetto II – Numero minimo di campioni di prova

Dimensione della piastrina mm	Numero minimo di piastrelle
≥ 48	7
$< 48 \geq 18$	10

Procedimento. Se si devono misurare campioni di prova tagliati, è necessario essicarli in stufa a $110 \pm 5^\circ\text{C}$ fino a massa costante, cioè fino a quando la differenza tra due pesate successive a intervalli di 24 h è minore di 0.1%. E' necessario porre un campione di prova sui rulli di supporto con la superficie di esercizio rivolta verso l'alto in modo che sporga della lunghezza l all'esterno di ogni rullo di supporto. Collocare il rullo centrale a distanza uguale da ciascuno dei rulli di supporto. Applicare il carico in maniera uniforme in modo da ottenere un incremento del carico di $1 \pm 0.2 \text{ N/mm}^2$ al secondo; lo sforzo può essere calcolato mediante la formula espressa più avanti.

Annotare il carico di rottura F .



Espressione dei risultati. Calcolare la resistenza a flessione media, utilizzando solo i risultati dei campioni che si sono rotti in una posizione centrale, di lunghezza equivalente al diametro del rullo centrale. Calcolare il valore medio utilizzando un numero di cinque risultati validi.

Se sono stati ottenuti meno di cinque risultati validi, è necessario ripetere la prova su un secondo campione costituito da un numero doppio di piastrelle. In questo caso è necessario un minimo di 10 risultati validi per calcolare la media.

La resistenza a flessione δ , espressa in newton al millimetro quadrato, è data da:

$$\delta = \frac{3FL}{2bh^2}$$

dove:

F è il carico di rottura necessario (in newton);

L è la distanza tra i rulli di supporto (in millimetri);

b è la larghezza della piastrella (in millimetri);

h è lo spessore minimo del campione di prova (in millimetri) misurato dopo la prova lungo il bordo della rottura

Resoconto di prova. Nel resoconto di prova si deve riportare quanto segue:

- Descrizione delle piastrelle;
- I valori di d , t , l , L , F ;

- La resistenza a flessione di ogni campione di prova;
- La resistenza a flessione media.

NORMA EUROPEA

EN 102

Piastrelle di ceramica
Determinazione della resistenza all'abrasione profonda
Piastrelle non smaltate

Scopo e campo di applicazione. La presente norma stabilisce un metodo di prova per determinare la resistenza all'abrasione profonda di tutte le piastrelle ceramiche non smaltate utilizzate per il rivestimento di pavimenti.

Principio. Determinazione della resistenza all'abrasione di piastrelle non smaltate misurando la lunghezza dell'impronta prodotta sulla superficie di esercizio per mezzo di un disco rotante in determinate condizioni e con l'uso di materiale abrasivo.

Il materiale abrasivo è costituito da ossido di alluminio bianco fuso di grana 80 in conformità al documento FEPA (Federation Europeenne des Fabricants de Produits Abrasifs) relativo a grani per abrasivi agglomerati, grani da 8 a 220.

Apparecchiatura. L'apparecchio per l'abrasione consiste essenzialmente di un disco rotante, una tramoggia di carico con dispositivo di alimentazione per il materiale

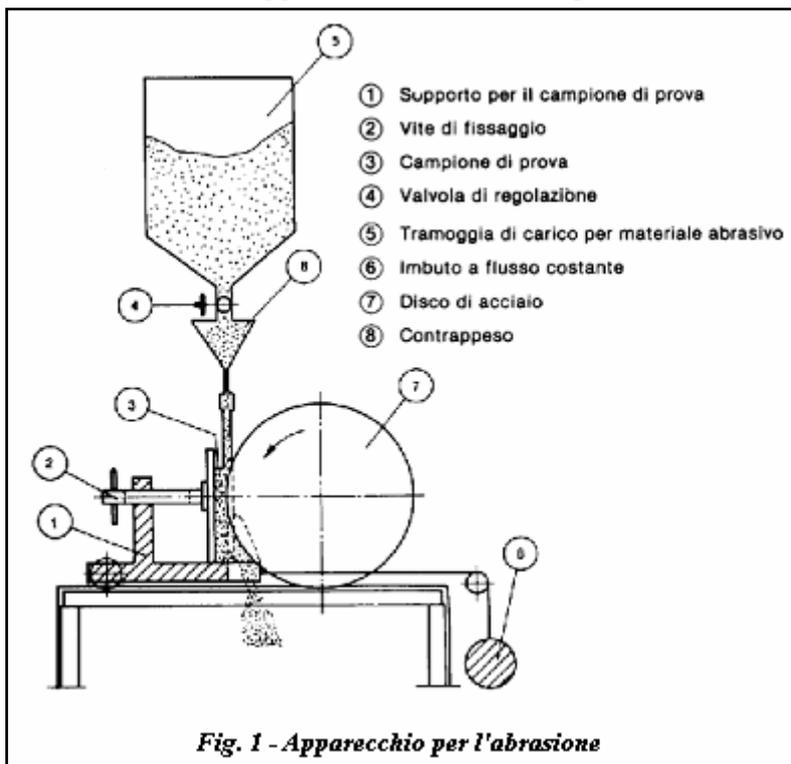


Fig. 1 - Apparecchio per l'abrasione

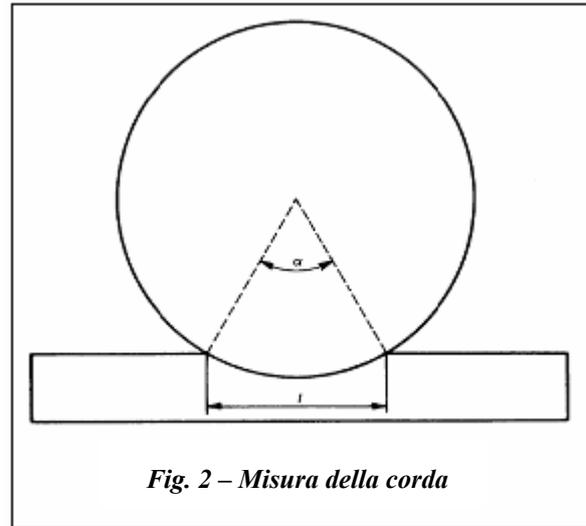
abrasivo, un supporto per il campione di prova ed un contrappeso. Il disco è fatto di acciaio Fe 360A ISO 630 (=UNI 7070) con un diametro di 200 ± 0.2 mm ed uno spessore al bordo di 10 ± 0.1 mm e rotante alla velocità di 75 giri/min.

La pressione con la quale i campioni di prova sono premuti

contro il disco di acciaio viene determinata tarando l'apparecchio con granito austriaco normalizzato.

La pressione è regolata in modo che dopo 300 giri si produca una corda dell'impronta di 32 mm.

Campioni di prova. Le prove devono essere eseguite usando piastrelle intere o campioni di prova di adeguate dimensioni. Prima della prova i campioni piccoli devono essere fissati con adesivo su un supporto più grande evitando giunti. Devono essere utilizzati campioni di prova puliti ed asciutti. Inoltre devono essere utilizzati almeno cinque campioni per prova.



Procedimento. Si pone un campione di prova nell'apparecchio in modo che lo stesso sia tangente al disco rotante. È necessario assicurarsi che l'alimentazione del materiale abrasivo nella zona di abrasione sia uniforme, con un flusso di almeno 100 g ogni 100 giri. Il disco di acciaio deve ruotare per 150 giri. Al termine della rotazione si rimuove il campione di prova dall'apparecchio e viene misurata la lunghezza l della corda dell'impronta per mezzo di uno strumento di misura, con precisione di 0.5 mm. Il campione di prova viene analizzato in almeno due zone ad angolo retto sulla superficie di esercizio. Se vi sono superfici a rilievo che interferiscono con la determinazione della resistenza all'abrasione, le asperità possono essere eliminate ma il risultato della prova non sarà equivalente a quello ottenuto con piastrelle simili con superficie piana.

Espressione dei risultati. La resistenza all'abrasione profonda è espressa come volume V di materiale rimosso, in millimetri cubi. Questo è calcolato dalla lunghezza l della corda dell'impronta utilizzando la formula:

$$V = \frac{\pi\alpha}{180} - \sin \alpha \frac{hd^2}{8}$$

dove: $\sin \frac{\alpha}{2} = \frac{l}{d}$

d è il diametro del disco rotante (in mm);

h è lo spessore del disco rotante (in mm);

α è l'angolo (in gradi) sotteso al centro del disco rotante della corda;

l è la lunghezza della corda (in mm);

Alcuni valori equivalenti sono dati nel prospetto I.

Prospetto I - Valori equivalenti

l mm	V mm ³								
20	67	30	227	40	540	50	1 062	60	1 851
20,5	72	30,5	238	40,5	561	50,5	1 094	60,5	1 899
21	77	31	250	41	582	51	1 126	61	1 947
21,5	83	31,5	262	41,5	603	51,5	1 162	61,5	1 996
22	89	32	275	42	626	52	1 196	62	2 046
22,5	95	32,5	288	42,5	649	52,5	1 232	62,5	2 097
23	102	33	302	43	672	53	1 268	63	2 149
23,5	109	33,5	316	43,5	696	53,5	1 305	63,5	2 202
24	116	34	330	44	720	54	1 342	64	2 256
24,5	123	34,5	345	44,5	746	54,5	1 380	64,5	2 310
25	131	35	361	45	771	55	1 419	65	2 365
25,5	139	35,5	376	45,5	798	55,5	1 459	65,5	2 422
26	147	36	393	46	824	56	1 499	66	2 479
26,5	156	36,5	409	46,5	852	56,5	1 541	66,5	2 537
27	165	37	427	47	880	57	1 583	67	2 596
27,5	174	37,5	444	47,5	909	57,5	1 625	67,5	2 656
28	184	38	462	48	938	58	1 669	68	2 717
28,5	194	38,5	481	48,5	968	58,5	1 713	68,5	2 779
29	205	39	500	49	999	59	1 758	69	2 842
29,5	216	39,5	520	49,5	1 030	59,5	1 804	69,5	2 906

Resoconto di prova. Nel resoconto di prova si deve riportare quanto segue:

- Descrizione delle piastrelle;
- Lunghezza l della corda di ogni impronta con precisione di 0.5 mm;
- Il volume V , in millimetri cubi, per ogni singola impronta;
- Il volume medio V_m in millimetri cubi.

NORMA EUROPEA

EN 106

*Piastrelle di ceramica
Determinazione della resistenza chimica*

Scopo e campo di applicazione. La norma stabilisce un metodo di prova per determinare la resistenza chimica a temperatura ambiente della superficie di esercizio delle piastrelle di ceramica non smaltate.

Principio. I campioni di prova vengono parzialmente immersi nella soluzione di prova ed il grado di attacco viene stimato visivamente dopo 28 giorni.

Soluzioni acquose di prova (prodotti chimici di uso domestico).

- Soluzione di cloruro di ammonio, 100 g/l
- Soluzione di agente detergente preparata come segue:
 - Carbonato di sodio anidro 33% (m/m)
 - Perborato di sodio 7% (m/m)
 - Soluzione di silicato di sodio con massa volumica di 1.33 g/cm³ 7% (m/m)
 - Scaglie di sapone di oleato di sodio 30% (m/m)
 - Acqua distillata o deionizzata 23%

100 g di questo agente detergente contengono 70 g di sostanza secca. Usarlo in concentrazioni di 10 g di sostanza secca al litro. La soluzione di prova deve essere preparata subito prima dell'uso.

Apparecchiatura. Recipiente con coperchio di vetro borosilicato 3.3 (ISO 3585) o qualsiasi altro materiale adatto. Stufa funzionante alla temperatura di 110±5°C. Pelle di camoscio. Bilancia con precisione di 0.05 g.

Campioni di prova. Devono essere usati cinque campioni di prova per ogni soluzione di prova. Deve essere tagliato un campione di prova quadrato, 50 mm x 50 mm, da ogni piastrella da provare in modo che un bordo di ogni campione di prova non sia ottenuto da taglio. È necessario pulire la superficie di esercizio con un solvente adatto, per esempio alcole metilico. Eventuali campioni di prova con difetti superficiali devono essere esclusi dalla prova.

Procedimento. Essiccare i campioni di prova a 110±5°C fino a massa costante, cioè fino a quando la differenza fra due pesate successive è minore di 0.1 g, e raffreddare fino a temperatura ambiente.

Immergere i campioni di prova nel recipiente contenente la soluzione di prova in posizione verticale per un'altezza di 25 mm.

Il lato non tagliato di ciascun campione di prova deve essere immerso completamente. Ricoprire con un coperchio e mantenere per 28 giorni a $20\pm 2^{\circ}\text{C}$.

Dopo 28 giorni porre i campioni di prova sotto acqua corrente per 7 giorni e poi bollirli per 30 minuti mantenendoli completamente immersi nell'acqua.

Togliere i campioni di prova dall'acqua e strofinarli con una pelle di camoscio umida e strizzata.

Esaminare i campioni di prova ad occhio nudo per determinare variazioni sulla superficie di esercizio e sullo spigolo non tagliato.

Esaminare quindi le parti degli spigoli tagliati che sono state immerse.

Resoconto di prova. Nel resoconto di prova si deve riportare quanto segue:

- Descrizione delle piastrelle;
- Soluzione di prova usata;
- Numero di campioni di prova;
- Numero di campioni di prova danneggiati;
- Cambiamenti visibili sulla superficie di esercizio;
- Cambiamenti visibili sui bordi non tagliati;
- Cambiamenti visibili sui bordi tagliati .

NORMA EUROPEA

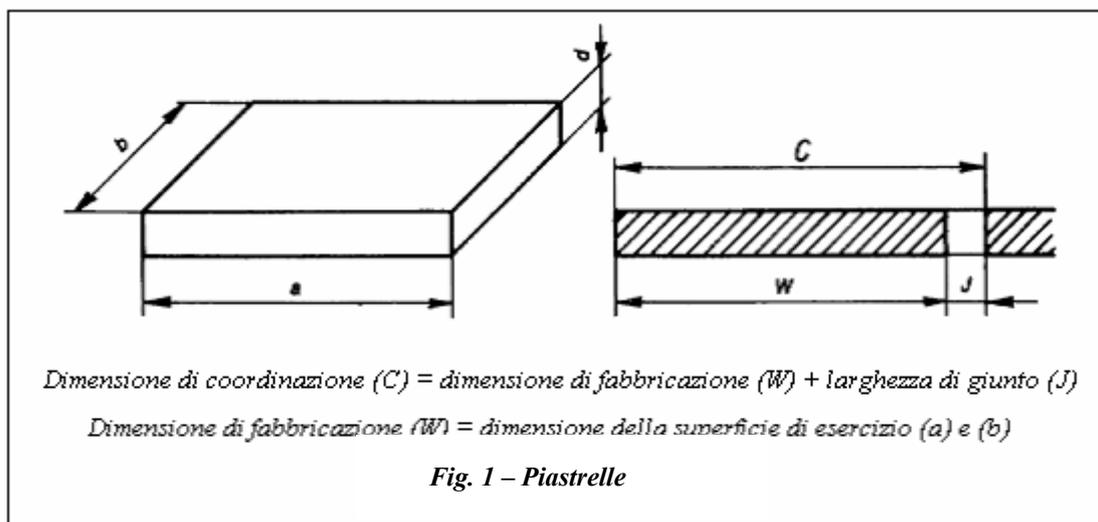
EN 159

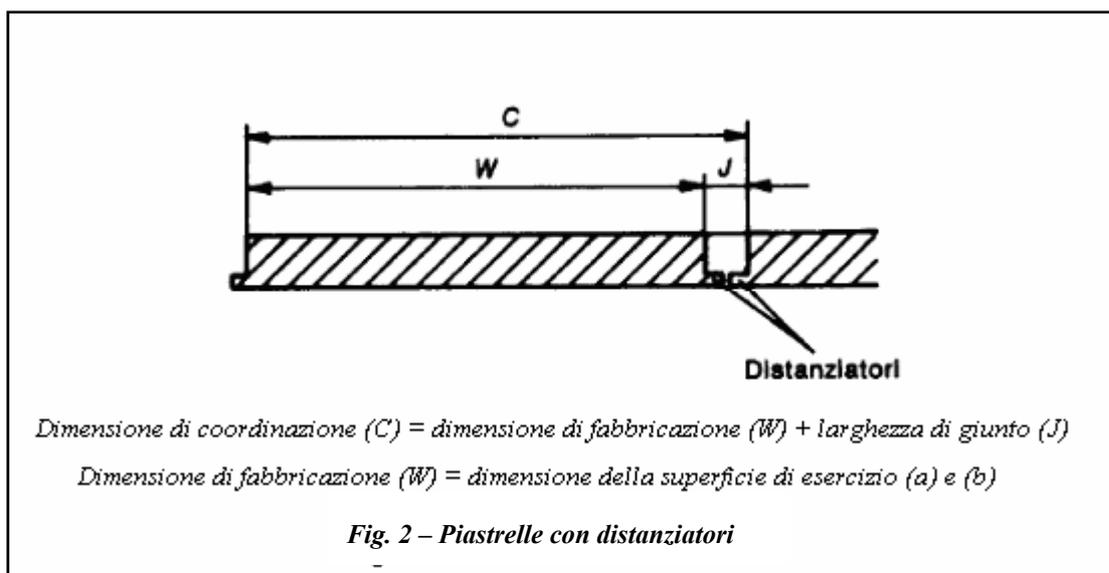
*Piastrelle di ceramica pressate a secco
Assorbimento d'acqua $E > 10\%$ - Gruppo BIII*

Scopo e campo di applicazione. La presente norma stabilisce le dimensioni, le caratteristiche meccaniche, fisiche e chimiche l'aspetto e la designazione delle piastrelle di ceramica. Essa si applica solo alle piastrelle di ceramica pressate a secco, con assorbimento d'acqua ($E > 10\%$) conforme al gruppo BIII della UNI EN 87, utilizzate nei rivestimenti di pareti e pavimenti. Le piastrelle di questo gruppo sono utilizzate principalmente nelle zone non sottoposte a carichi meccanici severi. Non devono essere utilizzate dove possono verificarsi condizioni di gelo.

La superficie delle piastrelle appartenenti al gruppo BIII può essere piana, profilata, ondulata o realizzata in altra maniera. Essa può essere interamente o parzialmente rivestita da uno smalto brillante, opaco o semiopaco.

Le forme e le dimensioni delle piastrelle sono indicate nelle figure 1 e 2 e nei prospetti I e II.




Prospetto I – Dimensioni modulari preferenziali

Dimensioni di coordinazione (C) cm x cm	Dimensioni di fabbricazione (W) mm		Spessore (d) mm
	Lunghezza (a)	Larghezza (b)	
M 10 x 10 M 15 x 7,5 M 15 x 15 M 20 x 10 M 20 x 15 M 20 x 20 M 25 x 25 M 30 x 15 M 30 x 30	Il fabbricante deve scegliere la dimensione di fabbricazione in modo da permettere una larghezza nominale del giunto compresa fra 1,5 e 5 mm.		Lo spessore deve essere indicato dal fabbricante. Esso comprende i rilievi della superficie di esercizio e della superficie di posa.

Prospetto II - Dimensioni non modulari

Dimensioni nominali (N) cm x cm	Dimensioni di fabbricazione (W) mm		Spessore (d) mm
	Lunghezza (a)	Larghezza (b)	
10 x 20 10,8 x 10,8 15 x 7,5 15 x 15 15,2 x 7,6 15,2 x 15,2 20 x 15 20 x 20 20 x 30 20 x 40 21,6 x 10,8 25 x 25 30 x 15 30 x 30 33 x 33 40 x 40	Il fabbricante deve scegliere la dimensione di fabbricazione in modo tale che la differenza massima fra la dimensione di fabbricazione e la dimensione nominale non sia maggiore di ± 2 mm. Per le piastrelle con distanziatori laterali si deve applicare una dimensione di fabbricazione per ciascuna dimensione nominale nei limiti della differenza sopra menzionata.		Lo spessore deve essere indicato dal fabbricante. Esso comprende i rilievi della superficie di esercizio e della superficie di posa.

Per le piastrelle pressate a secco con dimensioni diverse da quelle date nei prospetti I e II, le dimensioni di fabbricazione devono essere indicate dal fabbricante. Ad esse sono applicabili le specificazioni relative alle dimensioni di fabbricazione e allo spessore indicate nei prospetti I e II.

I distanziatori sono delle sporgenze, generalmente di 0.6 mm, poste su alcuni bordi delle piastrelle in modo tale che, quando due piastrelle sono poste l'una contro l'altra, i distanziatori dei bordi adiacenti separano le piastrelle di una distanza che non deve essere minore della larghezza richiesta dal giunto. I distanziatori sono posti in modo tale che il giunto tra le piastrelle possa essere riempito di malta senza che i distanziatori risultino visibili.

Le caratteristiche dimensionali e d'aspetto e le proprietà fisiche e chimiche sono riportate nel prospetto III.

Prospetto III – Caratteristiche dimensionali e d'aspetto

Caratteristiche		
Dimensioni e aspetto della superficie		
Lunghezza e larghezza		
e deviazione ammissibile della media, in per cento, per piastrella (2 o 4 lati) dalla dimensione di fabbricazione (W)	$l \leq 12 \text{ cm: } \pm 0,75^*$ $l > 12 \text{ cm: } \pm 0,5$	UNI EN 98
Piastrelle con distanziatori laterali	+ 0,6 / - 0,3	
f deviazione ammissibile della media, in per cento, di ogni piastrella (2 o 4 lati) dalla media dei 10 campioni (20 o 40 lati)	$l \leq 12 \text{ cm: } \pm 0,5^*$ $l > 12 \text{ cm: } \pm 0,3$	UNI EN 98
Piastrelle con distanziatori laterali	$\pm 0,25$	
Spessore		
Deviazione ammissibile, in mm, dello spessore medio per piastrella dalla dimensione di fabbricazione		UNI EN 98
< 250 cm ²	$\pm 0,5$	
> 250 ≤ 500 cm ²	$\pm 0,6$	
> 500 ≤ 1 000 cm ²	$\pm 0,7$	
> 1 000 cm ²	$\pm 0,8$	
Rettilineità degli spigoli* (superficie di esercizio)		
Deviazione massima di rettilineità, in per cento, in rapporto alle dimensioni di fabbricazione corrispondenti	$\pm 0,3$	UNI EN 98
Ortogonalità*		
Deviazione massima di ortogonalità, in per cento, in rapporto alle dimensioni di fabbricazione corrispondenti	$\pm 0,5$	UNI EN 98
Piastrelle con distanziatori laterali	$\pm 0,3$	

(...seguito del prospetto III)

Planarità		
Deviazione massima di planarità, in per cento: I valori relativi alle piastrelle con distanziatori laterali sono indicati in millimetri fra parentesi.		
a) curvatura del centro in rapporto alla diagonale calcolata secondo le dimensioni di fabbricazione	+0,5/-0,3 (+0,8/-0,1 mm)	UNI EN 98
b) curvatura dello spigolo in rapporto alla dimensione di fabbricazione corrispondente	+0,5/-0,3 (+0,8/-0,1 mm)	UNI EN 98
c) svergolamento in rapporto alla diagonale calcolata secondo le dimensioni di fabbricazione	± 0,5 (superficie < 250 cm ² ; 0,5 mm) (superficie ≥ 250 cm ² ; 0,75 mm)	UNI EN 98
Aspetto	Il 95% min. delle piastrelle deve essere esente da difetti visibili che danneggiano l'aspetto della superficie di esercizio delle piastrelle	UNI EN 98

Proprietà fisiche		
Massa d'acqua assorbita, in per cento	Media > 10 Se questo valore supera il 20% esso dovrà essere indicato dal fabbricante	UNI EN 99
Resistenza a flessione, in N/mm²	Media 15 con spessore ≤ 7,5 mm Media 12 con spessore > 7,5 mm (spessore definito secondo UNI EN 100)	UNI EN 100
Durezza superficiale (scala Mohs)	3 min. (pareti) 5 min. (pavimenti)	UNI EN 101
Resistenza all'abrasione delle piastrelle smaltate da pavimento	Le classi di abrasione devono essere specificate dal fabbricante	UNI EN 154
Coefficiente di dilatazione termica lineare dalla temperatura ambiente a 100 °C, in MK⁻¹	9 max.	UNI EN 103
Resistenza agli sbalzi termici	Richiesta	UNI EN 104
Resistenza al cavillo* **	Richiesta	UNI EN 105
Proprietà chimiche		
Resistenza alle macchie	Classe 2 min.	UNI EN 122
Resistenza ai prodotti chimici d'uso domestico e agli additivi per piscina, ad esclusione dei detersivi contenenti acido fluoridrico e suoi composti	Classe B min.	UNI EN 122
Resistenza agli acidi e alle basi (ad esclusione dell'acido fluoridrico e dei suoi composti)	Richiesta se d'accordo. Secondo la classe di resistenza chimica indicata dal fabbricante	UNI EN 122

Marcatura. Le piastrelle ceramiche e/o i loro imballaggi devono portare le seguenti iscrizioni:

- Marchio commerciale del produttore e/o marchio di fabbrica appropriato e paese di origine;
- Marchio corrispondente alla prima scelta;
- Tipo di piastrella e riferimento della norma nazionale o europea:

d) Dimensione nominale e di fabbricazione, modulare (M) o non modulare.

Le piastrelle inoltre devono essere designate come indicato nell'esempio seguente:

Piastrelle ceramiche pressate a secco UNI EN 159 BIII M 15 cm x 15 cm (W 148 mm x 148 mm) GL.

NORMA EUROPEA

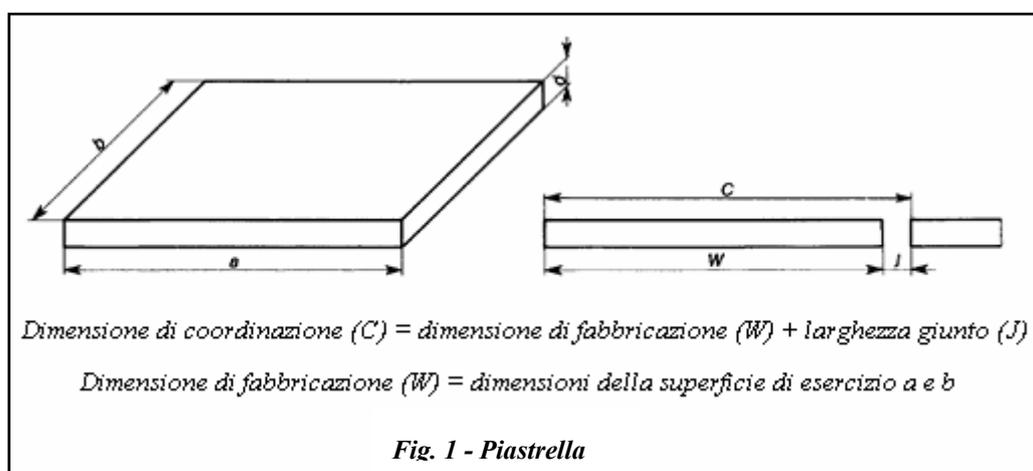
EN 176

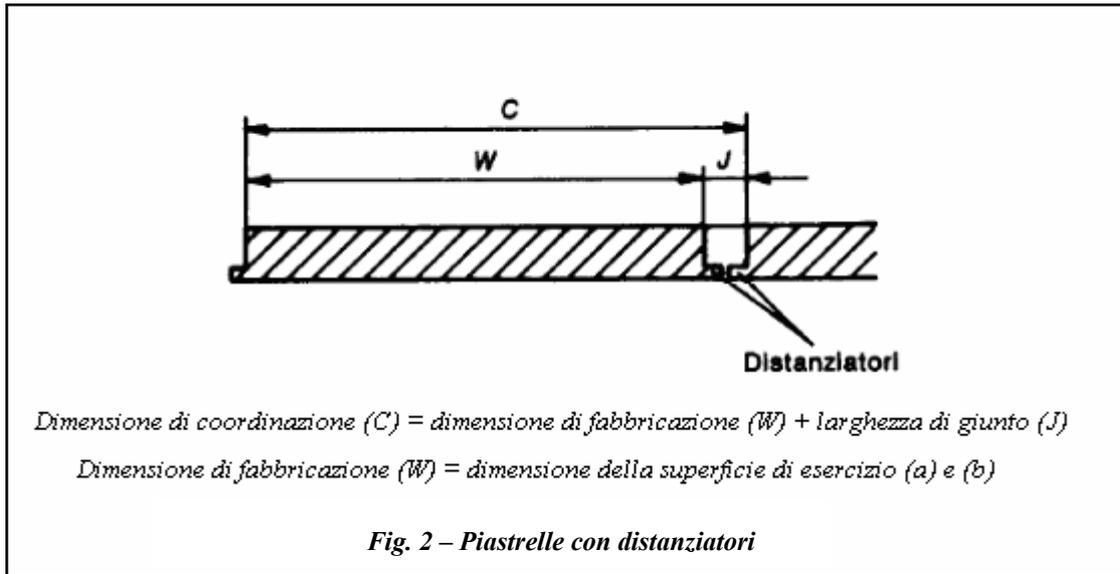
Piastrelle di ceramica pressate a secco
Assorbimento d'acqua ($E \leq 3\%$) - Gruppo BI

Scopo e campo di applicazione. La presente norma stabilisce le dimensioni, le tolleranze dimensionali, le caratteristiche meccaniche, fisiche e chimiche, l'aspetto e la designazione delle piastrelle di ceramica. Essa si applica solo a piastrelle di ceramica pressate a secco di prima scelta, con assorbimento d'acqua di ($E \leq 3\%$) conforme al gruppo BI della UNI EN 87, utilizzate nei rivestimenti di pareti e pavimenti per interni ed esterni.

La definizione di piastrelle di ceramica pressate a secco è data nella UNI EN 87. Una piastrella completamente vetrificata ha un valore massimo individuale di assorbimento d'acqua dello 0.5%. La massa d'acqua assorbita dalle piastrelle non smaltate di colore chiaro, che sono generalmente a base bianca, è in genere minore dell'1.5%. Se questo valore è maggiore, la massa di acqua assorbita mediamente deve essere indicata dal fabbricante. La superficie delle piastrelle appartenenti a questo gruppo può essere piana, profilata, ondulata, decorata o realizzata in altra maniera. Può essere non smaltata (UGL) o rivestita da uno smalto brillante, opaco o semiopaco (GL). Le piastrelle hanno una superficie di esercizio ed una superficie di posa che reca generalmente dei rilievi. Esse tuttavia possono presentare due superfici identiche e in questo caso non recano alcun rilievo. Le piastrelle, inoltre, possono avere distanziatori laterali. Le forme e le dimensioni sono indicate nelle figure 1 e 2 e nei prospetti I e II.

Dimensioni modulari preferenziali (prospetto I) e non modulari (prospetto II):





Prospetto I

Dimensioni di coordinazione (C) cm x cm	Dimensioni di fabbricazione (W) mm		Spessore (d) mm
	Lunghezza (a)	Larghezza (b)	
M 10 x 10 M 15 x 15 M 20 x 10 M 20 x 15 M 20 x 20 M 30 x 30	Il fabbricante deve scegliere la dimensione di fabbricazione in modo da permettere una larghezza nominale del giunto compresa fra 2 e 5 mm.		Lo spessore deve essere indicato dal fabbricante. Esso comprende i rilievi della superficie di esercizio e della superficie di posa.

Prospetto II

Dimensioni nominali (N) cm x cm	Dimensioni di fabbricazione (W) mm		Spessore (d) mm
	Lunghezza (a)	Larghezza (b)	
10 x 10 15 x 7,5 15 x 10 15 x 15 15,2 x 7,6 15,2 x 15,2 20 x 10 20 x 20 25 x 25 30 x 15 30 x 20 30 x 30 40 x 30	Il fabbricante deve scegliere la dimensione di fabbricazione in modo tale che la differenza massima fra la dimensione di fabbricazione e la dimensione nominale non sia maggiore di $\pm 2\%$ e 5 mm.		Lo spessore deve essere indicato dal fabbricante. Esso comprende i rilievi della superficie di esercizio e della superficie di posa.

Per le piastrelle di dimensioni diverse da quelle indicate nei prospetti I e II la dimensione di fabbricazione deve essere indicata dal fabbricante. Ad essa sono

applicabili le prescrizioni per le dimensioni di fabbricazione e lo spessore indicati nei prospetti I e II.

I distanziatori sono delle sporgenze poste su alcuni bordi delle piastrelle in modo tale che, quando due piastrelle sono poste l'una contro l'altra, i distanziatori dei bordi adiacenti separano le piastrelle di una distanza che non deve essere minore della larghezza richiesta dal giunto. I distanziatori sono posti in modo tale che il giunto tra le piastrelle possa essere riempito di malta senza che i distanziatori risultino visibili. Le piastrelle pressate a secco possono avere altri sistemi di distanziatori, ed in questo caso si applica la dimensione di fabbricazione indicata dal fabbricante.

Un esempio di piastrella con distanziatori è rappresentato in figura 2.

Data la diversità di formati delle piastrelle e degli elementi correntemente in commercio, le caratteristiche di forma e di dimensioni sono basate sulla superficie determinata con l'aiuto delle dimensioni nominali di questa piastrella ed elementi. Le caratteristiche dimensionali e di aspetto e le proprietà fisiche e chimiche sono riportate nel prospetto III.

Marcatatura. Le piastrelle di ceramica e/o i loro imballaggi devono portare le seguenti iscrizioni:

- a) Marchio commerciale del fabbricante e/o marchio di fabbrica e paese d'origine;
- b) Marchio corrispondente alla prima scelta;
- c) Riferimento della presente norma;
- d) Dimensione nominale e di fabbricazione, modulare (M) o non modulare;
- e) Natura della superficie, per esempio smaltata (GL) o non smaltata (UGL).

Le piastrelle devono essere designate come indicato negli esempi seguenti:

Piastrella di ceramica pressata a secco UNI EN 176 BI – 15 cm x 15 cm (W 152,4 mm x 152,4 mm) – UGL

Piastrella di ceramica pressata a secco UNI EN 176 BI – M 15 cm x 15 cm (W 147 mm x 147 mm) – GL

Prospetto III

	Area S del prodotto (cm ²)				Prova secondo
	S < 90	90 < S ≤ 190	190 < S ≤ 410	S > 410	
Caratteristiche					
Dimensioni e aspetto della superficie					
Lunghezza e larghezza					
e deviazione ammissibile della media, in per cento, per piastrella (2 o 4 lati) dalla dimensione di fabbricazione (W)	± 1,2	± 1,0	± 0,75	± 0,6	UNI EN 98
f deviazione ammissibile della media, in per cento, per piastrella (2 o 4 lati) dalla media dei 10 campioni (20 o 40 lati)	± 0,75	± 0,5	± 0,5	± 0,5	UNI EN 98
Spessore					
Deviazione ammissibile dello spessore medio per piastrella dalla dimensione di fabbricazione in per cento	± 10	± 10	± 5	± 5	UNI EN 98
Rettilineità degli spigoli* (superficie di esercizio)					
Deviazione massima di rettilineità, in per cento, in rapporto alle dimensioni di fabbricazione corrispondenti	± 0,75	± 0,5	± 0,5	± 0,5	UNI EN 98
Ortogonalità*					
Deviazione massima di ortogonalità, in per cento, in rapporto alle dimensioni di fabbricazione corrispondenti	± 1,0	± 0,6	± 0,6	± 0,6	UNI EN 98
Planarità					
Deviazione massima di planarità, in per cento:					
a) curvatura del centro in rapporto alla diagonale calcolata secondo le dimensioni di fabbricazione	± 1,0	± 0,5	± 0,5	± 0,5	UNI EN 98
b) curvatura dello spigolo in rapporto alla dimensione di fabbricazione corrispondente	± 1,0	± 0,5	± 0,5	± 0,5	UNI EN 98
c) svergolamento in rapporto alla diagonale calcolata secondo le dimensioni di fabbricazione	± 1,0	± 0,5	± 0,5	± 0,5	UNI EN 98
Aspetto	Il 95% min delle provette deve essere esente da difetti visibili che danneggiano l'aspetto della superficie di esercizio delle piastrelle				UNI EN 98
Proprietà fisiche					
Massa d'acqua assorbita, in per cento	Media ≤ 3. Nessun risultato deve essere maggiore di 3,3				UNI EN 99

...seguito del prospetto III	Area S del prodotto (cm ²)				Prova secondo
	S < 90	90 < S ≤ 190	190 < S ≤ 410	S > 410	
Resistenza a flessione, in N/mm²		27 min.			UNI EN 100
Durezza superficiale (scala Mohs)		5 min.			UNI EN 101
a) piastrelle smaltate		6 min.			
b) piastrelle non smaltate					
Resistenza all'abrasione					
a) resistenza all'abrasione profonda delle piastrelle non smaltate (volume di materiale asportato, in mm ³)		205 max.			UNI EN 102
b) resistenza all'abrasione delle piastrelle smaltate — Classi I—IV	Secondo la classe di abrasione indicata dal fabbricante				UNI EN 154
Coefficiente di dilatazione termica lineare dalla temperatura ambiente a 100 °C, in MK⁻¹		9 max.			UNI EN 103
Resistenza agli sbalzi termici		Richiesta			UNI EN 104
Resistenza al cavillo*					UNI EN 105
Piastrelle smaltate		Richiesta			
Resistenza al gelo		Richiesta			UNI EN 202
Proprietà chimiche					
Resistenza alle macchie delle piastrelle smaltate — Classi 1—3		Classe 2 min.			UNI EN 122
Resistenza ai prodotti chimici di uso domestico e agli additivi per piscina, ad esclusione dei detersivi contenenti acido fluoridrico e suoi composti					UNI EN 122
a) piastrelle smaltate — Classi AA-D		Classe B min.			UNI EN 106
b) piastrelle non smaltate		Richiesta			
Resistenza agli acidi e alle basi (ad esclusione dell'acido fluoridrico e dei suoi composti)					
a) piastrelle smaltate—Classi AA-D	Richiesta se d'accordo. Secondo la classe di resistenza chimica indicata dal fabbricante				UNI EN 122
b) piastrelle non smaltate		Richiesta**			UNI EN 106

NORMA EUROPEA

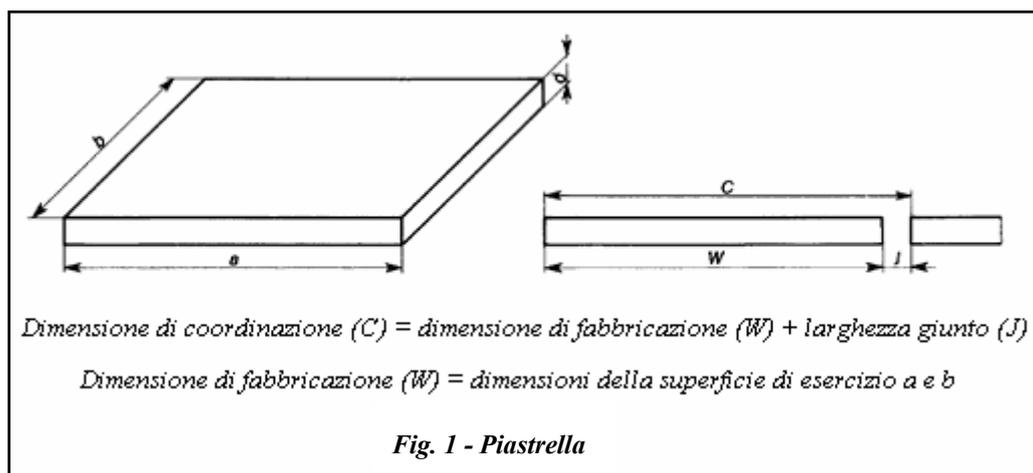
EN 177

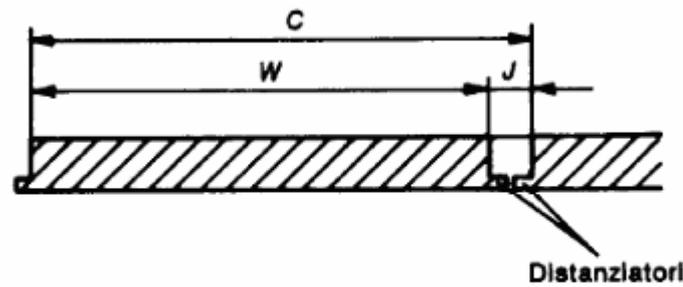
Piastrelle di ceramica pressate a secco
Assorbimento d'acqua $3\% < E \leq 6\%$ - Gruppo BIIa

Scopo e campo di applicazione. La presente norma stabilisce le dimensioni, le tolleranze dimensionali, le caratteristiche meccaniche, fisiche e chimiche, l'aspetto e la marcatura delle piastrelle di ceramica.

Essa si applica solo a piastrelle di ceramica pressate a secco di prima scelta, con assorbimento d'acqua di $3\% < E \leq 6\%$ conforme al gruppo BIIa UNI EN 87: queste piastrelle sono utilizzate per i rivestimenti di pavimenti e pareti in interni ed esterni. La superficie delle piastrelle e degli elementi appartenenti a questo gruppo può essere piana, profilata, ondulata, decorata o realizzata in altra maniera. Può essere non smaltata (UGL) o rivestita da uno smalto brillante, opaco o semiopaco (GL). Le piastrelle hanno una superficie di esercizio ed una superficie di posa che reca generalmente dei rilievi. Esse tuttavia possono presentare due superfici identiche e in questo caso non recano alcun rilievo. Le piastrelle, inoltre, possono avere distanziatori laterali. Le forme e le dimensioni sono indicate nelle figure 1 e 2 e nei prospetti I e II.

Dimensioni modulari preferenziali (prospetto I) e non modulari (prospetto II):





Dimensione di coordinazione (C) = dimensione di fabbricazione (W) + larghezza di giunto (J)

Dimensione di fabbricazione (W) = dimensione della superficie di esercizio (a) e (b)

Fig. 2 – Piastrelle con distanziatori

Prospetto I

Dimensioni di coordinazione C cm x cm	Dimensioni di fabbricazione W mm		Spessore d mm
	Lunghezza a	Larghezza b	
M 10 x 10 M 15 x 15 M 20 x 10 M 20 x 15 M 20 x 20 M 30 x 30	Il fabbricante deve scegliere la dimensione di fabbricazione in modo da permettere una larghezza nominale del giunto compresa tra 2 e 5 mm.		Lo spessore deve essere indicato dal fabbricante. Esso comprende i rilievi della superficie di esercizio e della superficie di posa.

Prospetto II

Dimensioni nominali N cm x cm	Dimensioni di fabbricazione W mm		Spessore d mm
	Lunghezza a	Larghezza b	
10 x 10 15 x 7,5 15 x 10 15 x 15 15,2 x 7,6 15,2 x 15,2 20 x 10 20 x 20 25 x 25 30 x 15 30 x 20 30 x 30 40 x 30	Il fabbricante deve scegliere la dimensione di fabbricazione in modo che la differenza tra la dimensione di fabbricazione e la dimensione nominale non sia maggiore di $\pm 2\%$ e 5 mm.		Lo spessore deve essere indicato dal fabbricante. Esso comprende i rilievi della superficie di esercizio e della superficie di posa.

Per le piastrelle di dimensioni diverse da quelle indicate nei prospetti I e II la dimensione di fabbricazione deve essere indicata dal fabbricante. Ad essa sono applicabili le prescrizioni per le dimensioni di fabbricazione e lo spessore indicati nei prospetti I e II.

I distanziatori sono delle sporgenze poste su alcuni bordi delle piastrelle in modo tale che, quando due piastrelle sono poste l'una contro l'altra, i distanziatori dei bordi adiacenti separano le piastrelle di una distanza che non deve essere minore della larghezza richiesta dal giunto. I distanziatori sono posti in modo tale che il giunto tra le piastrelle possa essere riempito di malta senza che i distanziatori risultino visibili. Le piastrelle pressate a secco possono avere altri sistemi di distanziatori, ed in questo caso si applica la dimensione di fabbricazione indicata dal fabbricante.

Un esempio di piastrella con distanziatori è rappresentato in figura 2.

Data la diversità di formati delle piastrelle e degli elementi correntemente in commercio, le caratteristiche di forma e di dimensione sono basate sulla superficie determinata con l'aiuto delle dimensioni nominali di queste piastrelle ed elementi.

Le caratteristiche dimensionali e di aspetto e le caratteristiche fisiche e chimiche sono riportate nel prospetto III.

Prospetto III

	Area S del prodotto (cm ²)				Prova secondo
	S ≤ 90	90 < S ≤ 190	190 < S ≤ 410	S > 410	
Caratteristiche					
Dimensioni e aspetto della superficie					
Lunghezza e larghezza					
<i>e</i> deviazione ammissibile, in per cento, della dimensione media di ogni piastrella (2 o 4 lati) dalla dimensione di fabbricazione (W)	± 1,2	± 1,0	± 0,75	± 0,6	UNI EN 98
<i>f</i> deviazione ammissibile, in per cento, della dimensione media di ogni piastrella (2 o 4 lati) dalla media dei 10 campioni (20 o 40 lati)	± 0,75	± 0,5	± 0,5	± 0,5	UNI EN 98
Spessore					
Deviazione ammissibile, in per cento, dello spessore medio di ogni piastrella dalla dimensione di fabbricazione	± 10	± 10	± 5	± 5	UNI EN 98

...seguito del prospetto III	Area S del prodotto (cm ²)				Prova secondo
	S ≤ 90	90 < S ≤ 190	190 < S ≤ 410	S > 410	
Rettilineità degli spigoli* (Superficie di esercizio) Deviazione massima di rettilineità, in per cento, in rapporto alle dimensioni di fabbricazione corrispondenti	± 0,75	± 0,5	± 0,5	± 0,5	UNI EN 98
Ortogonalità* Deviazione massima di ortogonalità, in per cento, in rapporto alle dimensioni di fabbricazione corrispondenti	± 1,0	± 0,6	± 0,6	± 0,6	UNI EN 98
Planarità Deviazione massima di planarità, in per cento: a) curvatura del centro in rapporto alla diagonale calcolata secondo le dimensioni di fabbricazione	± 1,0	± 0,5	± 0,5	± 0,5	UNI EN 98
b) curvatura dello spigolo in rapporto alla dimensione di fabbricazione corrispondente	± 1,0	± 0,5	± 0,5	± 0,5	UNI EN 98
c) svergolamento in rapporto alla diagonale calcolata secondo le dimensioni di fabbricazione corrispondenti	± 1,0	± 0,5	± 0,5	± 0,5	UNI EN 98
Aspetto** Percentuale di piastrelle accettabili presenti nel lotto		95 min.			UNI EN 98
Proprietà fisiche Massa d'acqua assorbita in per cento: — valore medio — valore singolo		3 < E ≤ 6 6,6 max.			UNI EN 99
Resistenza a flessione in N/mm²: — valore medio — valore singolo		≥ 22 20 min.			UNI EN 100
Durezza superficiale (scala Mohs) a) piastrelle smaltate b) piastrelle non smaltate		5 min. 6 min.			UNI EN 101
Resistenza all'abrasione a) resistenza all'abrasione profonda delle piastrelle non smaltate (volume di materiale asportato in mm ³) b) resistenza all'abrasione delle piastrelle smaltate, classi I a IV		345 max.		secondo la classe di abrasione indicata dal fabbricante	UNI EN 102 UNI EN 154

Coefficiente di dilatazione termica lineare dalla temperatura ambiente a 100 °C in MK-1	9 max.	UNI EN 103
Resistenza agli sbalzi termici	richiesta	UNI EN 104
Resistenza al cavillo* piastrelle smaltate	richiesta	UNI EN 105
Resistenza al gelo	richiesta se d'accordo	UNI EN 202
Proprietà chimiche Resistenza alle macchie delle piastrelle smaltate classi 1 a 3	classe 2 min.	UNI EN 122
Resistenza ai prodotti chimici di uso domestico e agli additivi per piscina, ad esclusione dei detersivi contenenti acido fluoridrico e suoi composti a) piastrelle smaltate — classi AA a D b) piastrelle non smaltate	classe B min. richiesta	UNI EN 122 UNI EN 106
Resistenza agli acidi e alle basi (ad esclusione dell'acido fluoridrico e dei suoi composti) a) piastrelle smaltate — classi AA a D b) piastrelle non smaltate	richiesta se d'accordo, secondo la classe di resistenza chimica indicata dal fabbricante richiesta	UNI EN 122 UNI EN 106

Marchatura. Le piastrelle di ceramica e/o i loro imballaggi devono portare le seguenti iscrizioni:

- f) Marchio commerciale del fabbricante e/o marchio di fabbrica e paese d'origine;
- g) Marchio corrispondente alla prima scelta;
- h) Riferimento della presente norma;
- i) Dimensione nominale e di fabbricazione, modulare (M) o non modulare;
- j) Natura della superficie, per esempio smaltata (GL) o non smaltata (UGL).

Le piastrelle devono essere designate come indicato negli esempi seguenti:

Piastrella di ceramica pressata a secco UNI EN 177 BIIa – 15 cm x 15 cm (W 152,4 mm x 152,4 mm) – UGL

Piastrella di ceramica pressata a secco UNI EN 177 BIIa – M 15 cm x 15 cm (W 147 mm x 147 mm) – GL

NORMA EUROPEA

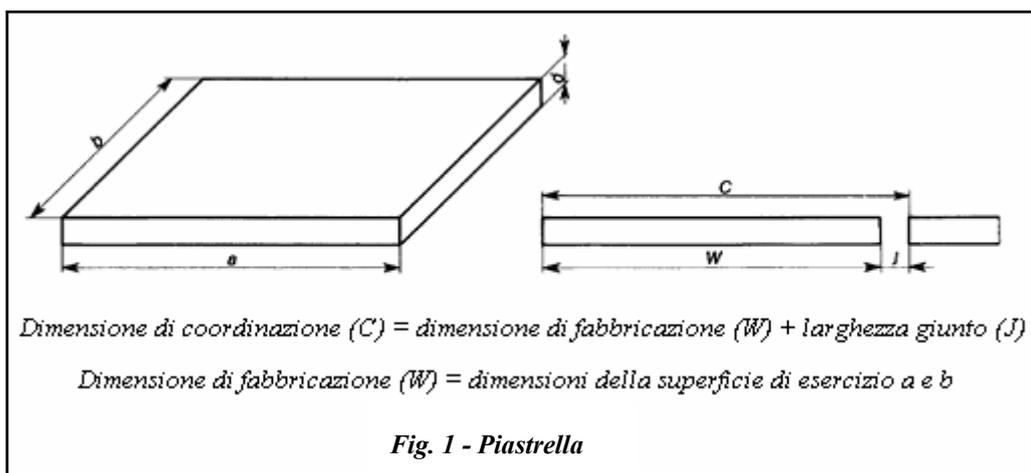
EN 178

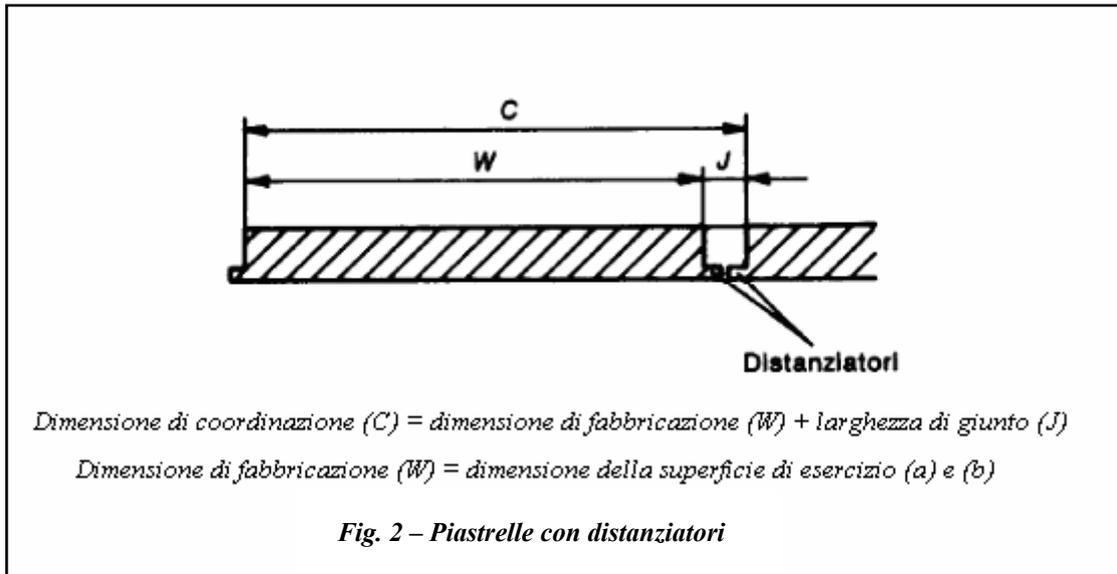
Piastrelle di ceramica pressate a secco
Assorbimento d'acqua $6\% < E \leq 10\%$ - Gruppo BIIB

Scopo e campo di applicazione. La presente norma stabilisce le dimensioni, le tolleranze dimensionali, le caratteristiche meccaniche, fisiche e chimiche, l'aspetto e la marcatura delle piastrelle di ceramica.

Essa si applica solo a piastrelle di ceramica pressate a secco di prima scelta, con assorbimento d'acqua di $6\% < E \leq 10\%$ conforme al gruppo BIIB UNI EN 87: queste piastrelle sono utilizzate per i rivestimenti di pavimenti e pareti in interni ed esterni.

La superficie delle piastrelle e degli elementi appartenenti a questo gruppo può essere piana, profilata, ondulata, decorata o realizzata in altra maniera. Può essere non smaltata (UGL) o rivestita da uno smalto brillante, opaco o semiopaco (GL). Le piastrelle hanno una superficie di esercizio ed una superficie di posa che reca generalmente dei rilievi. Esse tuttavia possono presentare due superfici identiche e in questo caso non recano alcun rilievo. Le piastrelle, inoltre, possono avere distanziatori laterali. Le forme e le dimensioni sono indicate nelle figure 1 e 2 e nei prospetti I e II.





Dimensioni modulari preferenziali e dimensioni non modulari.

Prospetto I

Dimensioni di coordinazione C cm x cm	Dimensioni di fabbricazione W mm		Spessore d mm
	Lunghezza a	Larghezza b	
M 10 x 10 M 15 x 15 M 20 x 10 M 20 x 15 M 20 x 20 M 30 x 30	Il fabbricante deve scegliere la dimensione di fabbricazione in modo da permettere una larghezza nominale del giunto compresa tra 2 e 5 mm.		Lo spessore deve essere indicato dal fabbricante. Esso comprende i rilievi della superficie di esercizio e della superficie di posa.

Prospetto II

Dimensioni nominali N cm x cm	Dimensioni di fabbricazione W mm		Spessore d mm
	Lunghezza a	Larghezza b	
10 x 10 15 x 7,5 15 x 10 15 x 15 15,2 x 7,6 15,2 x 15,2 20 x 10 20 x 20 25 x 25 30 x 15 30 x 20 30 x 30 40 x 30	Il fabbricante deve scegliere la dimensione di fabbricazione in modo che la differenza fra la dimensione di fabbricazione e la dimensione nominale non sia maggiore di ±2% e 5 mm.		Lo spessore deve essere indicato dal fabbricante. Esso comprende i rilievi della superficie di esercizio e della superficie di posa.

Per le piastrelle pressate a secco con dimensioni diverse da quelle date nei prospetti I e II, la dimensione di fabbricazione deve essere indicata dal fabbricante. Ad essa sono

applicabili le prescrizioni per le dimensioni di fabbricazione e lo spessore indicate nei prospetti I e II.

I distanziatori sono delle sporgenze poste su alcuni bordi delle piastrelle in modo tale che, quando due piastrelle sono poste l'una contro l'altra, i distanziatori dei bordi adiacenti separano le piastrelle di una distanza che non deve essere minore della larghezza richiesta dal giunto. I distanziatori sono posti in modo tale che il giunto tra le piastrelle possa essere riempito di malta senza che i distanziatori risultino visibili. Un esempio di piastrella con distanziatori è rappresentato in figura 2.

Data la diversità di formati delle piastrelle e degli elementi correntemente in commercio, le caratteristiche di forma e di dimensione sono basate sulla superficie determinata con l'aiuto delle dimensioni nominali di queste piastrelle ed elementi.

Le caratteristiche dimensionali e di aspetto e le caratteristiche fisiche e chimiche sono riportate nel prospetto III.

Prospetto III

	Area S del prodotto (cm ²)				Prova secondo
	S ≤ 90	90 < S ≤ 190	190 < S ≤ 410	S > 410	
Caratteristiche					
Dimensioni e aspetto della superficie					
Lunghezza e larghezza					
e deviazione ammissibile, in per cento, della dimensione media di ogni piastrella (2 o 4 lati) dalla dimensione di fabbricazione (W)	± 1,2	± 1,0	± 0,75	± 0,6	UNI EN 98
f deviazione ammissibile, in per cento, della dimensione media di ogni piastrella (2 o 4 lati) dalla media dei 10 campioni (20 o 40 lati)	± 0,75	± 0,5	± 0,5	± 0,5	UNI EN 98
Spessore					
Deviazione ammissibile, in per cento, dello spessore medio di ogni piastrella dalla dimensione di fabbricazione	± 10	± 10	± 5	± 5	UNI EN 98
Rettilineità degli spigoli* (Superficie di esercizio)					
Deviazione massima di rettilineità, in per cento, in rapporto alle dimensioni di fabbricazione corrispondenti	± 0,75	± 0,5	± 0,5	± 0,5	UNI EN 98
Ortogonalità*					
Deviazione massima di ortogonalità, in per cento, in rapporto alle dimensioni di fabbricazione corrispondenti	± 1,0	± 0,6	± 0,6	± 0,6	UNI EN 98
Planarità					
Deviazione massima di planarità, in per cento:					
a) curvatura del centro in rapporto alla diagonale calcolata secondo le dimensioni di fabbricazione	± 1,0	± 0,5	± 0,5	± 0,5	UNI EN 98
b) curvatura dello spigolo in rapporto alla dimensione di fabbricazione corrispondente	± 1,0	± 0,5	± 0,5	± 0,5	UNI EN 98
c) svergolamento in rapporto alla diagonale calcolata secondo le dimensioni di fabbricazione corrispondenti	± 1,0	± 0,5	± 0,5	± 0,5	UNI EN 98
Aspetto**					
Percentuale di piastrelle accettabili presenti nel lotto			95 min.		UNI EN 98
Proprietà fisiche					
Massa d'acqua assorbita in per cento: — valore medio — valore singolo			6 < E ≤ 10 11 max.		UNI EN 99
Resistenza a flessione in N/mm²: — valore medio — valore singolo			≥ 18 16 min.		UNI EN 100
Durezza superficiale (scala Mohs)					
a) piastrelle smaltate			5 min.		
b) piastrelle non smaltate			6 min.		JNI EN 101
Resistenza all'abrasione					
a) resistenza all'abrasione profonda delle piastrelle non smaltate (volume di materiale asportato in mm ³)			540 max.		UNI EN 102
b) resistenza all'abrasione delle piastrelle smaltate, classi I a IV			secondo la classe di abrasione indicata dal fabbricante		UNI EN 154

...seguito del prospetto III

Coefficiente di dilatazione termica lineare dalla temperatura ambiente a 100 °C in MK-1	9 max.	UNI EN 103
Resistenza agli sbalzi termici	richiesta	UNI EN 104
Resistenza al cavillo* piastrelle smaltate	richiesta	UNI EN 105
Resistenza al gelo	richiesta se d'accordo	UNI EN 202
Dilatazione all'umidità mediante acqua bollente (mm/m) piastrelle non smaltate	0,6 max.	UNI EN 155
Proprietà chimiche		
Resistenza alle macchie delle piastrelle smaltate classi 1 a 3	classe 2 min.	UNI EN 122
Resistenza ai prodotti chimici di uso domestico e agli additivi per piscina, ad esclusione dei detersivi contenenti acido fluoridrico e suoi composti		
a) piastrelle smaltate — classi AA a D	classe B min.	UNI EN 122
b) piastrelle non smaltate	richiesta	UNI EN 106
Resistenza agli acidi e alle basi (ad esclusione dell'acido fluoridrico e dei suoi composti)		
a) piastrelle smaltate — classi AA a D	richiesta se d'accordo, secondo la classe di resistenza chimica indicata dal fabbricante	UNI EN 122
b) piastrelle non smaltate	richiesta**	UNI EN 106

Marcatura. Le piastrelle di ceramica e/o i loro imballaggi devono portare le seguenti iscrizioni:

- k) Marchio commerciale del fabbricante e/o marchio di fabbrica e paese d'origine;
- l) Marchio corrispondente alla prima scelta;
- m) Riferimento della presente norma;
- n) Dimensione nominale e di fabbricazione, modulare (M) o non modulare;
- o) Natura della superficie, per esempio smaltata (GL) o non smaltata (UGL).

Le piastrelle devono essere designate come indicato negli esempi seguenti:

Piastrella di ceramica pressata a secco UNI EN 178 BIIb – 15 cm x 15 cm (W 152,4 mm x 152,4 mm) – UGL

Piastrella di ceramica pressata a secco UNI EN 178 BIIb – M 15 cm x 15 cm (W 147 mm x 147 mm) – GL

CAPITOLO 4

STRUMENTI E MACCHINE

Il capitolo quattro è dedicato alla descrizione degli strumenti e delle macchine adoperate durante la ricerca. Essi ricadono all'interno di due categorie distinte:

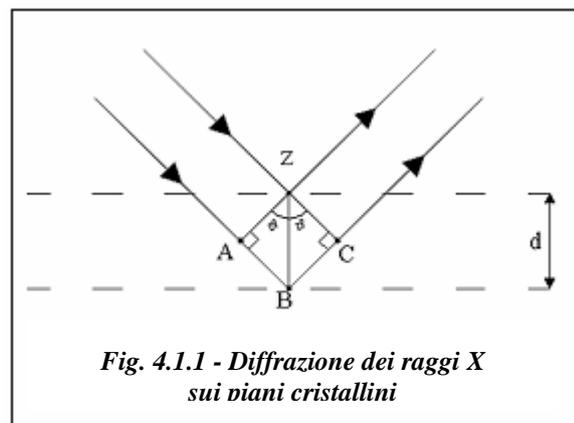
- Strumenti e macchine necessari alla caratterizzazione delle materie prime;
- Strumenti e macchine necessari alla formatura e al controllo del prodotto finito.

4.1 TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE MATERIE PRIME

Molte proprietà delle argille dipendono dal tipo e dalla quantità dei vari minerali di cui sono costituite, cosicché la identificazione di tali minerali è di primaria importanza. La soluzione a tale problema è resa difficoltosa dal fatto che le materie prime ceramiche sono raramente composte da minerali puri e ben cristallizzati. Talvolta, ed è spesso il caso delle argille, un minerale non può essere identificato se non vengono praticate preventive depurazioni e separazioni. Ancora, i minerali argillosi hanno particelle di dimensioni molto piccole (10^{-6} cm), e l'identificazione non ne è certo favorita. Quindi, in generale, i metodi di analisi utilizzati per lo studio di queste materie prime devono essere in grado di riconoscere minerali che possono essere di composizione non costante, che sono spesso miscelati fra loro, talvolta in grani di piccolissime dimensioni.

4.1.1 Analisi diffrattometrica a raggi X (XRD):

questo tipo di indagine permette di riscontrare la presenza di piccole fasi cristalline in un campione, risalendo, così, alla sua composizione in minerali, la cui valutazione è di primaria importanza per definire le caratteristiche tecnologiche della materia prima stessa od il suo contributo in un impasto. La tecnica di indagine si basa sul fatto che



ogni materiale ha un proprio spettro di diffrazione ai raggi X. Il campione da sottoporre

ad analisi deve essere previamente polverizzato e quindi sottoposto al fascio di raggi. Nel caso delle argille esistono in letteratura un gran numero di riferimenti a strutture note con cui è possibile confrontare il prodotto che si sta analizzando. La struttura del materiale analizzato è identica se tutti i picchi osservati coincidono, nella posizione, ed hanno intensità paragonabili a quelle del materiale cui si fa riferimento. La sorgente caratteristica dei raggi X è rappresentata da un filamento riscaldato (catodo) e da una targhetta di metallo, in genere Cu o Mo, raffreddata ad acqua, contenuti in un alloggiamento di cristallo sottovuoto [33]. Il catodo produce un fascio di elettroni che vengono indirizzati verso l'anodo e colpendo quest'ultimo producono i raggi X, i quali hanno lunghezza d'onda (λ) paragonabile alle distanze interatomiche. Tali raggi, penetrando nel cristallo, possono subire dei fenomeni di diffrazione. Quando un fascio di raggi X colpisce la superficie degli atomi del cristallo con angolo di incidenza pari a θ , una parte di essa viene diffratta dagli atomi che si trovano sul primo piano, mentre la restante avendo una lunghezza d'onda adeguata riesce a penetrare attraverso i cristalli fino ad incontrare un nuovo piano atomico (figura 4.1.1). I raggi riflessi possono anche interagire tra di loro dando origine ad interferenze costruttive o distruttive.

Nel primo caso si ottiene il fenomeno della diffrazione, nel secondo caso le radiazioni si annullano perché sono in opposizione di fase, pertanto lo strumento rileva il buio.

L'interferenza risulta essere costruttiva se:

$$AB + BC = n\lambda$$

In cui: n è un numero intero che rappresenta il numero delle dispersioni e λ è la lunghezza d'onda paragonabile con la distanza tra i due piani. Da ciò ne deriva che:

$$AB = BC = d \sin\theta$$

Pertanto sostituendo nell'espressione precedente si ottiene:

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

Quest'ultima equazione, che rappresenta la condizione di diffrazione, è nota come legge di Bragg, in cui:

- θ : metà dell'angolo formato dalla direzione dell'angolo incidente e da quella del raggio rifratto.
- λ : lunghezza d'onda del raggio X incidente.
- n : numero delle dispersioni.
- d : distanza reticolare.

Solo i raggi X che soddisfano la legge di Bragg danno luogo a letture mentre gli altri vengono eliminati a causa delle interferenze distruttive.

Naturalmente, operando su polveri, è essenziale che il campione sia molto rappresentativo dell'insieme, e che non presenti assolutamente orientamenti preferenziali, facilmente dovuti a cristalli sviluppati bidirezionalmente; per questo motivo la fase di macinazione deve essere la più efficace possibile, evitando di alterare le caratteristiche strutturali del campione, in particolar modo se argilloso, per favorire la migliore omogeneizzazione di tutte le fasi presenti e l'orientamento casuale di tutte le facce cristalline presenti.

L'analisi diffrattometrica a raggi X può essere senz'altro considerata routinaria, essendo relativamente rapida e, su matrici sufficientemente semplici, porta ad una non difficoltosa interpretazione dei dati raccolti, permettendo inoltre l'attribuzione di una loro formula chimica "tipo" e, mediante la combinazione con l'analisi chimica quantitativa, di effettuare la cosiddetta analisi razionale di una materia prima o di un impasto, cioè di approssimare la sua composizione espressa in minerali tipici

Lo strumento che è stato utilizzato in questo studio è un diffrattometro Philips modello PW 1830 dotato di goniometro verticale PW 1050 (figura 4.1.2). Il tutto viene pilotato da un computer con un adeguato software applicativo.



Fig. 4.1.2 Diffrattometro Philips PW 1830

Le analisi sono state condotte sotto le seguenti condizioni:

- Angolo di scansione compreso tra 5° e 70°
- Generatore RX con anticatodo in Cu alimentato da corrente di 30 mA (d.d.p.= 40 KV)
- Velocità di scansione 0.02°/s
- Radiazione CuK α .

Nello strumento è presente un filtro al Nickel grazie al quale si sono potute suddividere le radiazioni di tipo α_1 e di tipo α_2 . Quelle di tipo α_2 sono le radiazioni che provengono da sorgenti riflettenti diverse dalla polvere, in modo particolare dalle possibili riflessioni indotte dalla macchina. Per ovviare a tale problema si va a "strappare" queste radiazioni, eliminandone il loro contributo sul diffrattogramma.

4.1.2 Analisi termiche: le analisi che possono essere compiute verificando la variazione di parametri in funzione di un aumento (o diminuzione) di temperatura sono

più di una. E', infatti, possibile registrare, in funzione di un particolare gradiente di temperatura, le variazioni di peso, di temperatura, di calore svolto o assorbito, di dimensioni, ecc.; a ciascuna di queste tecniche corrisponde un tipo di analisi, che, dalle iniziali delle parole inglesi, prendono, rispettivamente, nome:

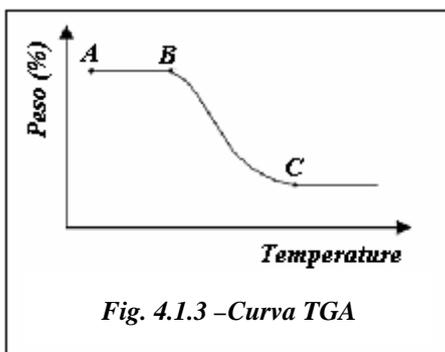
- TGA (Thermo Gravimetric Analysis);
- DTA (Differential Thermal Analysis);
- DSC (Differential Scanning Calorimetry);
- DIL (Dilatometry).

Questi tipi di analisi, oltre a rappresentare un ovvio metodo per osservare e prevedere il comportamento di una singola materia prima o di un impasto durante l'essiccazione, la cottura o il raffreddamento, rappresentano un ottimo ausilio per la determinazione della composizione mineralogica di una miscela, essendo gli effetti di vario tipo strettamente correlabili alla struttura cristallina ed alle trasformazioni di fase dei vari minerali, ed anche un possibile aiuto nella determinazione di parametri chimici [34].

a) **TGA (Thermo Gravimetric Analysis)**: L'analisi termogravimetrica è una tecnica che permette di misurare le variazioni di peso conseguenti alle trasformazioni che si verificano quando una sostanza è sottoposta a riscaldamento o raffreddamento programmato. Il riscaldamento può avvenire in due modi:

- 1) *Riscaldamento programmato*, nel quale viene fornito calore ad una velocità tale che la temperatura della sostanza aumenti con regolarità nel tempo.
- 2) *Riscaldamento isoterma*, nel quale inizialmente si porta la sostanza in esame ad una determinata temperatura mantenendola costante. Il primo metodo consente di ottenere dati utili per l'analisi, mentre il secondo serve per avere informazioni sulla cinetica chimica ad alta temperatura.

Il risultato dell'analisi TGA è una curva (figura 4.1.3), dove in ascissa sono riportate le temperature mentre in ordinata si riporta il peso, o il suo valore percentuale (riferito al



peso iniziale), della sostanza studiata. Tra il punto A e il punto B si trova un "plateau" che indica che il campione rimane costante in peso; questo vuol dire che non ci sono sostanze che in quel range di temperatura subiscono reazione. Nel punto B è raggiunta la temperatura d'inizio della reazione (Ti), in questo punto la variazione di peso può

essere rilevata da un apposito dispositivo di misura. La reazione procede sino al

raggiungimento di un nuovo plateau, che nello specifico ha inizio nel punto C, ottenendo il classico gradino TG, con il quale siamo in grado di affermare quale sia stata la perdita di peso in un determinato campo di temperatura.

b) **DTA (Differential Thermal Analysis)**: La DTA indica la derivata prima, in funzione del tempo, della curva TGA. Il suo studio permette di individuare, con una certa precisione, l'intervallo della curva TGA che non subisce variazioni comportamentali. Il passaggio dalla TGA alla DTA serve per determinare in modo quasi puntuale le temperature associate alle eventuali trasformazioni (perdite di peso) subite dal campione. In alcuni casi non è facile individuare plateau ben definiti fra i singoli intervalli di reazione della curva TGA. Con il calcolo della derivata prima si riesce ad evidenziare i punti di flesso della curva TGA e di conseguenza le relative temperature che sono rappresentative dei fenomeni di trasformazione che subisce il campione. La curva DTA è ottenuta inserendo in ascissa i valori della temperatura ed in ordinata le derivate prime rispetto al tempo della TG.

c) **DSC (Differential Scanning Calorimetry)**: La DSC è un metodo attraverso il quale si può calcolare la differenza di energia fornita ad un provino confrontato con uno standard inerte, quando sono entrambi sottoposti ad un campo variabile di temperature. Il materiale di riferimento deve essere scelto in base alla sua stabilità termica, non deve mostrare cambiamenti di fase o decomposizione all'interno del range di temperatura: un elemento che risponde a queste caratteristiche è il caolino calcinato.

L'esame si basa sull'analisi di termocoppie differenziali. Durante la misura una giunzione della termocoppia è a contatto con il materiale da utilizzare; l'altra è a contatto con il materiale di riferimento.

Entrambi sono sottoposti allo stesso incremento di temperatura (costante nel tempo).

La temperatura dell'inerte cresce nel tempo con regolarità, ed è uguale alla temperatura programmata esternamente, il campione invece procederà con lo stesso andamento fin quando non si verifica una reazione dovuta ad una



Fig. 4.1.4 – Strumento per analisi termiche

qualsiasi trasformazione della materia. La differenza di temperatura che si instaura a questo punto genera una f.e.m. nel circuito dovuta alla d.d.p. ai capi della termocoppia.

Sulla curva DSC questo fenomeno è evidenziato da un picco che per convenzione è verso l'alto in trasformazioni esotermiche e verso il basso per fenomeni endotermici.

Per l'analisi termica dei campioni è stato utilizzato uno strumento Netsch (figura 4.1.4).

La sperimentazione è stata condotta secondo le seguenti modalità:

- Ambiente di reazione: Aria statica;
- Intervallo di temperatura: 20 – 1100°C;
- Velocità di riscaldamento: 10 K/min;
- Sostanza di riferimento: caolino calcinato;

d) **DIL (Dilatometry)**: l'analisi dilatometrica permette di misurare l'espansione ed il ritiro di un campione opportunamente pre-formato (di solito in forma di piccolo parallelepipedo o cilindretto) compensando contemporaneamente le elongazioni del sistema di misura e del supporto, normalmente costituito di



Fig. 4.1.5 - Dilatometro

Quarzo, per le misure a 950 – 1000°C, od allumina (sino a 1350°C), in forza delle loro note e modeste espansioni (figura 4.1.5). È ovvio che, sotto l'azione del calore, le sostanze argillose in particolare subiscono delle dilatazioni e dei ritiri in funzione di ciò che avviene al loro interno; in particolare la perdita di componenti volatili, e principalmente di acqua, induce un collasso dell'edificio cristallino delle argille, che può essere registrato come forti ritiri a temperature caratteristiche. In questo modo può essere possibile individuare i punti critici di un materiale e, in funzione della temperatura caratteristica dei massimi di ritiro e della loro intensità, sarà possibile individuare e distinguere la presenza di acque zeolitiche da acque chimiche. La misura della tendenza di un materiale ad espandere o ritirare in un dato intervallo di temperatura è espressa dalla seguente relazione:

$$\alpha_{T_1-T_2} = \frac{\Delta L}{L_0 \times \Delta T}$$

in cui α è il coefficiente di espansione termica lineare fra T_1 e T_2 , L_0 è la lunghezza iniziale del campione, ΔL è la differenza L_{T_1} ed L_{T_2} .

Questo dato è estremamente importante per valutare la bontà dell'accoppiamento di differenti materiali, durante il riscaldamento e, soprattutto, durante il raffreddamento, che li porta a conservare permanentemente le eventuali tensioni accumulate a causa di un mancato accordo dilatometrico.

4.1.3 Microscopia elettronica a scansione (SEM) e microanalisi (EDS):

La microscopia elettronica a scansione è la metodologia di analisi della superficie



Fig. 4.1.6-Cannone elettronico

esterna dei materiali più usata. Le analisi SEM restituiscono immagini della topografia superficiale dei campioni in alta risoluzione. All'interno dello strumento una "sonda" molto sottile di elettroni con energia fino a 30 keV (fornita da un cannone elettronico, figura 4.1.6) viene focalizzata sulla superficie del campione all'interno del microscopio e viene indotta ad esercitare una scansione in forma di una successione di linee parallele.

Alcuni fenomeni si verificano sulla superficie sottoposta all'impatto degli elettroni; i più importanti per la microscopia elettronica sono:

- 1) l'emissione di elettroni secondari con energie di qualche decina di eV;
- 2) la riemissione o riflessione di elettroni ad alta energia o retrodiffusi appartenenti al raggio primario.

La configurazione e la disposizione dei rivelatori dei due tipi di elettroni emessi è tale che vengono sfruttate al meglio le peculiarità del meccanismo di emissione. In particolare gli elettroni secondari vengono utilizzati per la costruzione di immagini ingrandite fino a 200.000x e risolte fino a 5nm. Gli elettroni primari servono all'identificazione della presenza di composti diversi in un campione eterogeneo essendo l'intensità con cui emergono funzione diretta del numero atomico medio della sostanza investita dal raggio primario. La corrente elettronica emessa è raccolta dai rivelatori e amplificata contemporaneamente dalla scansione del fascio elettronico sul campione. Le variazioni nella forza del segnale risultante, inoltre, sono usate per variare la brillantezza della traccia del raggio elettronico. L'ingrandimento prodotto dal microscopio elettronico a scansione è dato dal rapporto tra le dimensioni dell'immagine finale prodotta ed il campo esplorato dal fascio elettronico sul campione stesso. Normalmente l'ingrandimento può andare da 10 a 200.000x ed il potere risolutivo può spingersi fino a 4nm (40 Ångstrom). I limiti dell'analisi sono costituiti dall'esiguo volume (300 μm^3) di campione che può interagire con il fascio di elettroni. Le immagini ottenute dalla microscopia possono essere alla fine "pulite" tramite la riduzione del rumore di fondo mediante elaborazione digitale. L'analisi chimica

(microanalisi) nel microscopio elettronico (SEM) a scansione viene realizzata misurando l'energia e la distribuzione delle intensità dei raggi X generati dal fascio elettronico sul campione utilizzando un rivelatore a dispersione di energia EDS (spettrometria per dispersione di energia). L'analisi che viene prodotta può essere sia dell'area che in quel momento viene ingrandita, oppure, fermando



Fig. 4.1.7 - Microscopio elettronico visto nel suo insieme

la scansione del fascio elettronico, di un punto di interesse sulla superficie del campione (microanalisi). Dato che la porzione di spazio eccitata dal fascio elettronico, che produce lo spettro X, è un intorno del punto di pochi micron, il SEM+EDS è un potente mezzo di indagine su solidi chimicamente disomogenei a scala microscopica.

Per realizzare le immagini SEM e stimare la composizione dei campioni è stato utilizzato un microscopio elettronico Leica Cambridge Stereoscan (figura 4.1.7).

4.1.4 Spettrofotometria ad assorbimento atomico: La spettrofotometria ad assorbimento atomico è una tecnica analitica impiegata per la determinazione quantitativa di ioni metallici in soluzione. Il principio chimico-fisico su cui si basa questa tecnica è il fatto che i livelli energetici atomici sono discreti, pertanto le transizioni elettroniche permesse per eccitazione radiativa ($h\nu$) sono caratteristiche per ogni atomo. A differenza delle molecole però, gli atomi non contengono sottostrutture rotazionali o vibrazionali e pertanto l'assorbimento di una radiazione elettromagnetica per eccitazione ad un livello energetico superiore non avviene in una banda di frequenze ma ad una e una sola frequenza e lunghezza d'onda. Tutto ciò implica che ogni atomo avrà il suo spettro di assorbimento caratteristico e per ogni lunghezza d'onda a cui corrisponde una transizione sufficientemente probabile è possibile effettuare misure quantitative applicando la legge di Lambert-Beer.

Uno spettrometro di Assorbimento Atomico si compone di 5 componenti fondamentali:

- La sorgente di radiazione elettromagnetica è data da una lampada a catodo cavo (Hollow Cathode Lamp, HCL) la quale emette con uno spettro molto ristretto e caratteristico dell'elemento di cui è fatto il catodo stesso. Queste lampade possono essere selettive per una sola specie quando il catodo è rivestito di un solo metallo

(sodio, cromo, litio, ...) oppure possono essere lampade composite adatte all'analisi di più specie analitiche quando il catodo è rivestito di più metalli. All'interno della lampada è presente dell'argon il quale ionizzandosi per effetto del potenziale si scarica al catodo. Gli ioni di argon producono il cosiddetto fenomeno dello sputtering in cui gli atomi del metallo che riveste il catodo, si "staccano" dal reticolo assumendo una carica elettrica; a questo punto l'atomo metallico carico tende a ritornare in una situazione di neutralità più stabile emettendo energia sotto forma di radiazione luminosa. Questa radiazione viene raccolta e inviata al comparto di atomizzazione dove sono presenti gli atomi del campione da analizzare.

➤ Il sistema di atomizzazione è il sistema mediante il quale il campione in analisi e quindi, i metalli da ricercare, viene ridotto allo stato di gas monoatomico, condizione necessaria per la misura in quanto questa avviene misurando la differenza di intensità della radiazione elettromagnetica prima e dopo il passaggio attraverso il campione atomizzato il quale assorbe energia mediante gli elettroni del guscio più esterno. Esistono vari sistemi di atomizzazione ma tutti hanno, in generale, i medesimi compiti ovvero: essiccazione del campione, combustione delle sostanze organiche eventualmente presenti (che potrebbero compromettere una corretta analisi) e atomizzazione.

➤ Il sistema ottico e il monocromatore, è un sistema di lenti e specchi che serve per collimare, indirizzare e gestire la radiazione proveniente dalla lampada e in uscita dal campione. In particolare, il monocromatore è di fondamentale importanza ai fini analitici; questo serve per rendere la radiazione elettromagnetica il più possibile monocromatica (ovvero con un campo spettrale molto ridotto) prima di inviarla al rivelatore.

Svolge la sua funzione sfruttando i principi di diffrazione della luce. Il monocromatore, infatti, è un sistema che permette di selezionare una sola lunghezza d'onda (o un range ristretto di

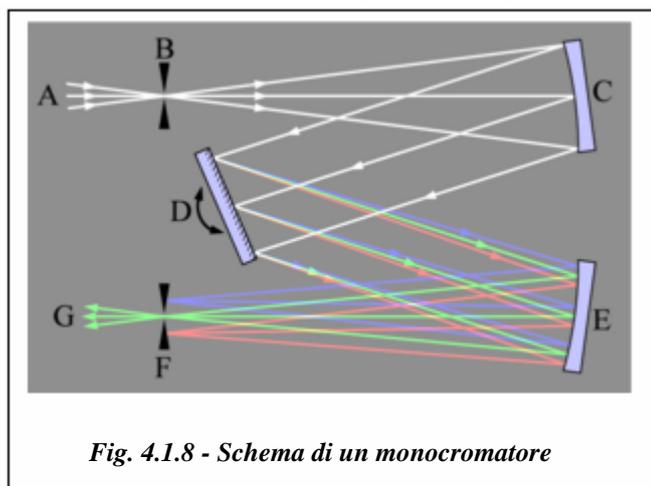


Fig. 4.1.8 - Schema di un monocromatore

lunghezze d'onda) di interesse per l'analisi che si vuole effettuare. Si basa sui fenomeni di diffrazione della luce come, ad esempio, la scomposizione della luce bianca nelle sue componenti cromatiche dopo l'attraversamento di un prisma di cristallo (figura 4.1.8).

Grazie ad una serie di dati che imposta l'operatore il monocromatore, tramite una serie di specchi e lenti mobili, può isolare una sola componente cromatica (ovvero lunghezza d'onda) per poi utilizzarla. La necessità di selezionare una determinata lunghezza d'onda in fase di analisi nasce dal fatto che l'accuratezza della lettura aumenta notevolmente in quanto l'intensità della frequenza di interesse non viene mascherata, in parte, dalle altre frequenze; quindi tanto più un monocromatore riesce a scindere la radiazione policromatica in una ben determinata lunghezza d'onda tanto maggiore sarà la sensibilità dello strumento. Il PC elabora il segnale elettrico proveniente dal rivelatore e esprime il risultato della misura in unità di assorbanza, che è la capacità degli atomi (e delle molecole) di assorbire energia da una radiazione elettromagnetica.

➤ Il rivelatore, è l'organo sensoriale dell'apparecchio; si tratta, solitamente, di un fotoelettrodo che sfrutta la proprietà particellare della luce per evidenziare una radiazione incidente su un elettrodo mediante una differenza di potenziale; talvolta però, le differenze possono essere minime perciò si ricorre ad un fotomoltiplicatore che moltiplica di molte volte il segnale originale permettendo una migliore interpretazione (a scapito di parte dell'accuratezza analitica).

➤ Il sistema di elaborazione, che serve per l'interpretazione, il calcolo e il salvataggio dei dati. L'operatore, tramite appositi software riesce così a gestire lunghezze d'onda, temperature d'esercizio, diagnostica dello strumento, tempi di analisi ecc. Inoltre il software elabora i dati provenienti dallo strumento e li visualizza all'operatore in unità facilmente comprensibili (Assorbanza, mg/L, ppm...).

Lo strumento utilizzato per l'analisi dei campioni è uno spettrofotometro ad emissione di fiamma della Shimadzu AA-660 (figura 4.1.9).

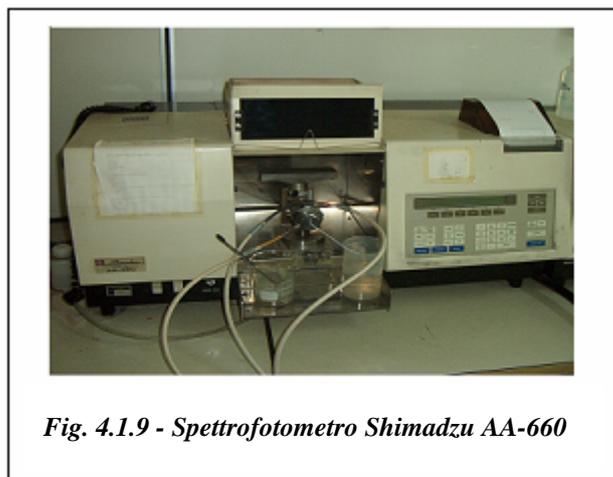


Fig. 4.1.9 - Spettrofotometro Shimadzu AA-660

4.2 STRUMENTI DI FORMATURA E DI CONTROLLO PRODOTTO FINITO [35]

4.2.1 Mulino (macinazione): il mulino (figura 4.2.1) è stato progettato per la macinazione di numerosi materiali dell'industria ceramica. In genere questo strumento è montato su banco oppure su telaio in ferro. Il tempo di macinazione viene regolato da un timer elettronico che può variare da 0 a 99 minuti o da 0 a 99 ore. Lo strumento comprende, inoltre, una giara di allumina e una carica macinante costituita da sfere in alubit il cui diametro varia, a seconda del grado di macinazione che si vuole raggiungere, da \varnothing 13 mm a \varnothing 25.4 mm.



Fig. 4.2.1 – Mulino

4.2.2 Setacciatore: lo strumento è un setacciatore elettromeccanico bidimensionale (figura 4.2.2). Il setacciatore determina in modo automatico la granulometria di una polvere a secco o di una dispersione liquida tramite la setacciatura attraverso una serie di setacci. Il tempo di lavoro del vibratore è programmabile per mezzo di un timer che allo scadere del tempo impostato ferma lo strumento. Per la setacciatura delle materie prime ceramiche sono stati utilizzati setacci in acciaio inox \varnothing 200 mm x 50 mm di altezza con apertura dei fori variabile da 63 μ m a 600 μ m. Ogni setaccio, inoltre, è marcato con un numero seriale per la tracciabilità e accompagnato da un certificato di conformità.

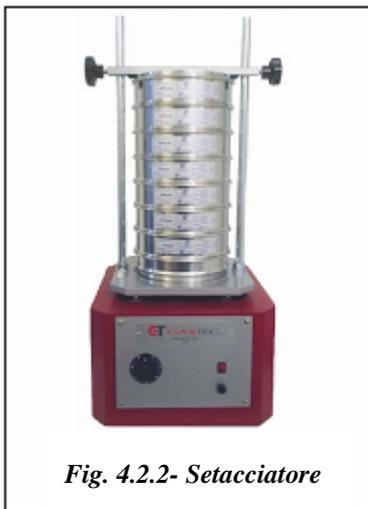


Fig. 4.2.2- Setacciatore

4.2.3 Pressa da laboratorio 40 T: la macchina (figura 4.2.3) è stata progettata e costruita per essere utilizzata come pressa idraulica da laboratorio per la produzione di pezzi o campioni nel settore ceramico, vetroso o similari. Per materiali similari si intendono quei materiali che possiedono caratteristiche chimico-fisiche tali che il loro utilizzo con la pressa non crei particolari problemi. Il materiale usato da pressare deve

essere allo stato di polvere o di granuli. La pressa è costituita essenzialmente da un



Fig. 4.2.3 – Pressa da laboratorio

pistone idraulico che porta un tampone il quale, scendendo, pressa i prodotti immessi in uno stampo. Un comando costituito da un pulsante e da una leva, aziona la discesa del pistone tramite un gruppo idraulico fino alla pressione stabilita. Il prodotto formato viene tolto dallo stampo tramite un secondo pistone, azionato anch'esso da una leva, che lo spinge verso l'alto. La macchina può essere predisposta per eseguire pressature comprese fra 1 e 230 bar. Deve essere inizialmente installato il tipo di stampo necessario per la forma da preparare (nel caso in esame lo stampo ha forma rettangolare con dimensioni di

11 x 5.5 cm e spessore variabile, dipendente dal quantitativo di polvere introdotto). Lo stampo deve essere completamente riempito con il materiale da pressare e per distribuirlo uniformemente si utilizza una "paletta". Si stabilisce il grado di pressatura e si fa la conversione per riportare la superficie del pistone a quella della forma da preparare (nella fattispecie per ottenere una pressione equivalente di 300 bar sul provino di forma rettangolare dalle dimensioni sopra elencate è stato necessario regolare la pressione della macchina a circa 103 bar).

4.2.4 Stufa a convezione naturale (per essiccamento): è una stufa a

circolazione d'aria a convezione naturale da pavimento, adatta per prove di riscaldamento e/o essiccazione (figura 4.2.4). La temperatura massima che può raggiungere l'apparecchio è di 290°C. All'interno dello strumento è presente un regolatore elettronico della temperatura e un termostato di sicurezza contro le sovratemperature. Tutta la parte interna della cella, la porta di chiusura ed i ripiani presenti sono in AISI – 304. Inoltre la porta ad un'anta risulta essere separata dall'esterno con lana di roccia e la carpenteria esterna è verniciata con polveri epossidiche.



Fig. 4.2.4 – Stufa a convezione naturale

4.2.5 Forno a muffola (per cottura): il forno a muffola per laboratorio è costruito in robusta lamiera verniciata a polvere epossidica con un isolamento a doppio strato in fibra ceramica. Il forno (figura 4.2.5) risulta essere di facile ed economica conduzione



Fig. 4.2.5 – Forno a muffola

per prove di laboratorio e raggiunge la temperatura massima di 1280 °C. Il riscaldamento con una serie di resistenze posizionate sul fondo e lateralmente permette una buona uniformità di cottura e un agevole manutenzione nell'eventualità di una loro sostituzione. Il portello frontale è stato realizzato in maniera tale da garantire un ampio

accesso e permettere all'operatore di lavorare in assoluta sicurezza. È presente, inoltre, un quadro elettrico dotato di termoregolatore programmabile per 2 cicli di cottura con 8 spezzate.

4.2.6 Isovacuum (assorbimento d'acqua): è lo strumento da laboratorio per stabilire l'assorbimento di acqua sottovuoto nelle piastrelle ceramiche, secondo la norma UNI EN 99 con cicli completamente automatici (figura 4.2.6).

La prova sottovuoto è così determinata: si posizionano le piastrelle in un apposita griglia e si immettono nella vasca (in acciaio inox AISI – 304); successivamente viene fatto partire il ciclo con la pompa del vuoto. Al momento del raggiungimento e mantenimento della depressione richiesta la



Fig. 4.2.6 - Isovacuum

pompa si ferma. La vasca, a questo punto, si riempie con acqua demineralizzata fino a 50 mm oltre l'altezza massima delle piastrelle (livello regolabile grazie alla presenza di un sensore elettronico). Il regime di vuoto viene scaricato, e le piastrelle rimangono sommerse di acqua per il tempo previsto dalla normativa. In tal modo è possibile determinare la porosità apparente, la densità relativa apparente e l'assorbimento d'acqua.

4.2.7 Flex 1000 LX (carichi di rottura): strumento per la determinazione del carico massimo e modulo di rottura a flessione sulle piastrelle cotte secondo la norma UNI EN 100. Lo strumento FLEX 1000 LX semiautomatico (figura 4.2.7), è costituito da una base dove sono posizionati dei supporti oscillanti e regolabili su cui appoggia il provino. Il coltello superiore, con velocità regolabile elettronicamente, scende automaticamente comprimendo il provino fino a rottura. Al termine della prova si visualizza sul display il valore massimo di rottura. Il carico massimo applicabile è di 1000 Kg. Inoltre il software presente nello strumento permette il calcolo automatico di S e δ . Il tutto è protetto da un rivestimento in plexiglas con micro di sicurezza.

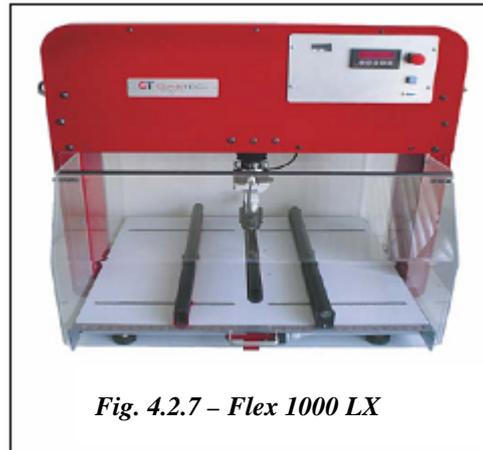


Fig. 4.2.7 – Flex 1000 LX

4.2.8 Abrasimetro DEEP (piastrelle non smaltate): L'abrasimetro DEEP (figura 4.2.8) è stato progettato per eseguire le prove di resistenza all'abrasione



Fig. 4.2.8 – Abrasimetro DEEP

profonda di tutte le piastrelle ceramiche non smaltate secondo la norma UNI EN 102. Il principio per determinare la resistenza all'abrasione profonda consiste nel misurare la lunghezza dell'impronta sulla superficie abrasa della piastrella dal disco rotante (realizzato in acciaio \varnothing 200 per 10 mm) in determinate condizioni con l'ausilio di materiale abrasivo (costituito da corindone F80). Lo strumento del DEEP è principalmente composto da una robusta carpenteria in acciaio per installazione su banco. Il provino da testare è bloccato da un supporto in modo tale che la polvere abrasiva posizionata in un apposito contenitore cada con un flusso costante tra il provino e il disco cilindrico mantenuto aderente per mezzo di un contrappeso.

CAPITOLO 5

ASPETTI DEL TERRITORIO DI ROSARNO

I paragrafi che seguono hanno lo scopo di mettere in evidenza le caratteristiche geologiche, strutturali, climatiche, morfologiche e geolitologiche del territorio di Rosarno (RC).

5.1 INQUADRAMENTO GEOLOGICO – STRUTTURALE DELL'ARCO CALABRO – PELORITANO

Il tratto di catena che congiunge l'Appennino meridionale allungato in senso NO-SE con le Maghrebidi siciliane collocate da Est ad Ovest è conosciuto come Arco Calabro-Peloritano (ACP). Abitualmente viene incluso tra due allineamenti: la linea di Sanginetto a Nord e la linea di Taormina a Sud. Questi due lineamenti trascorrenti sinistro e destro rispettivamente, hanno svolto la loro attività fino al Tortoniano superiore [36] (fig. 5.1.1).

L'Arco Calabro-Peloritano comprende terreni cristallini e metamorfici che si oppongono ai terreni sedimentari dell'Appennino meridionale e della Sicilia. Le più

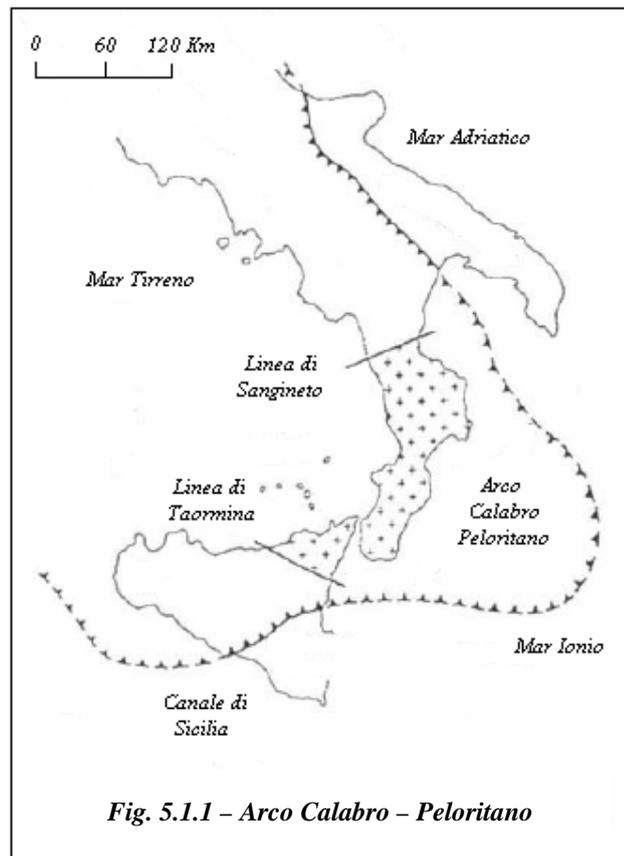


Fig. 5.1.1 – Arco Calabro – Peloritano

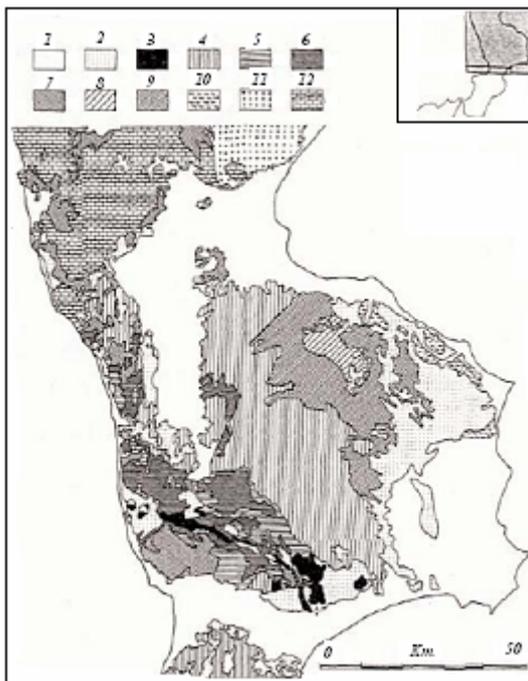
importanti teorie degli anni '70 descrivono l'Arco Calabro-Peloritano, come un edificio tettonico a falde di ricoprimento che si sono costituite e messe in posto durante le fasi premioceniche dell'orogenesi alpina. Tali falde derivano dalla deformazione di un'area oceanica e di un margine continentale e sono sovrascorse nel neogene su un margine continentale prima della costruzione della catena appenninica. Per lungo tempo l'Arco

Calabro-Peloritano è stato considerato come un elemento unitario avente un'unica storia evolutiva ma in realtà è costituito da due settori che si distinguono nell'assetto tettonico stratigrafico delle unità di cui si compongono, nelle caratteristiche strutturali e nell'evoluzione tettonica [37].

I due settori vengono a contatto lungo un allineamento strutturale, poco a sud di Catanzaro, che da Capo Vaticano, attraverso la Valle del Mesima, si estende fino a Soverato. Tali settori (i quali vengono suddivisi da un imprecisato allineamento Capo Vaticano - Valle del Mesima - Soverato), sono costituiti da una serie di differenze le quali possono essere riassunte nei seguenti punti, avendo come riferimento il settore meridionale e ponendole in contrapposizione alle caratteristiche del settore settentrionale [38]:

- Mancanza di unità ofiolitiche.
- Mancanza di metamorfismo alpino nelle unità cristalline.
- Mancanza di unità carbonatiche appenniniche sottostanti alle unità cristalline.

Il settore settentrionale (fig. 5.1.2) è formato da una serie di falde, costituite da rocce



*Fig. 5.1.2 - Schema geologico-strutturale del settore settentrionale dell'Arco Calabro - Peloritano. **Legenda:** 1) Sequenze medio-supraplioceniche-pleistoceniche; 2) Sequenze tortoniano-infraplioceniche; 3) Unità di Stilo; 4) Unità Polia-Copanello; 5) Unità di Castagna; 6) Unità di Bagni; 7) Unità ofiolitifere (Unità del Frido + Unità ofiolitica superiore); 8) Unità di Longobucco, copertura sedimentaria; 9) Unità di Longobucco, basamento; 10) Unità Sicilidi; 11) Unità del Cilento; 12) Unità carbonatiche della catena appenninica (da Tortorici, 1982).*

granitiche e da rocce metamorfiche, che presentano piani di accavallamento e strutture caratterizzate da polarità europea. Tali coltri poggiano sulle unità carbonatiche appartenenti alla catena appenninica; queste ultime unità affiorano lungo la Catena Costiera e nel Massiccio del Pollino.

L'unità più profonda è l'Unità del Frido (7); questa unità affiora un po' su tutto il settore ed è costituita da metasedimenti cui sono associate ofioliti costituite prevalentemente da

metabasalti e serpentiniti. L'unità cristallina tettonicamente più elevata è l'Unità di Polia-Copanello (4) che affiora nel Massiccio Silano; essa è costituita prevalentemente da gneiss kinzigitici con intercalate masse di anfiboliti e metaperidotiti. Il settore meridionale (fig. 5.1.3), che comprende le Serre, l'Aspromonte e proseguendo in Sicilia i Peloritani, è rappresentato da una serie di coltri costituita da rocce granitiche e metamorfiche che si sono sovrapposte con polarità meridionale. Nell'insieme le coltri cristalline della Calabria meridionale e dei Monti Peloritani si sono accavallate sulle unità sedimentarie della catena delle Maghrebidi siciliane.

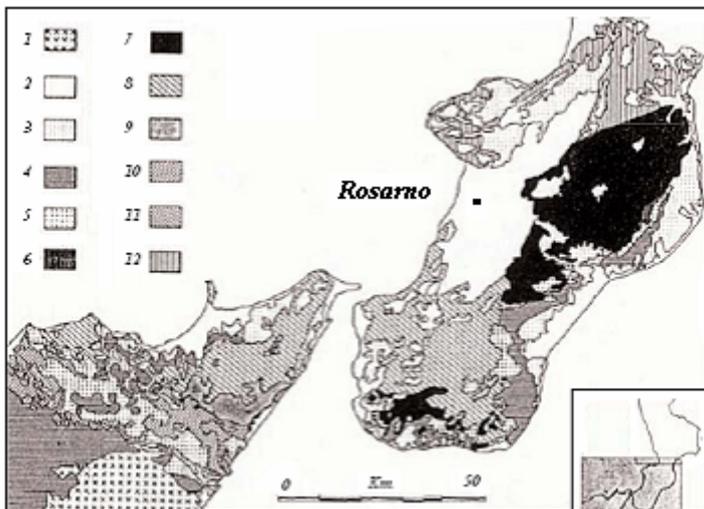


Fig. 5.1.3 - Schema geologico strutturale del settore meridionale dell'Arco Calabro - Peloritano. Legenda: 1) vulcaniti etnee; 2) sequenze medio supraplioceniche pleistoceniche; 3) sequenze tortoniano-infraplioceniche; 4) Unità Sicilidi; 5) Formazione di Stilo-Capo d'Orlando; 6) Unità di Stilo, coperture mesozoiche; 7) Unità di Stilo, basamento; 8) Unità dell'Aspromonte; 9) Unità di Mandanici; 10) Unità Longi-Taormina, coperture mesocenozoiche; 11) Unità Longi-Taormina, basamento; 12) unità cristalline del settore settentrionale dell'Arco Calabro-Peloritano. (da Tortorici, 1982).

L'unità più profonda è l'Unità di Longi-Taormina (11) costituita da un basamento e da una copertura sedimentaria terrigena ed affiora lungo il margine meridionale dei Peloritani. La posizione più elevata del settore meridionale è l'Unità dell'Aspromonte (8) rappresentata da paragneiss, micascisti con intercalazioni di anfiboliti e marmi che affiora estesamente in tutta la parte meridionale dei Peloritani ed in Aspromonte.

Il territorio oggetto di questo studio ricade all'interno del comune di Rosarno ed è situato nel bacino del fiume Mesima (2), struttura tettonica delimitata tra i massicci granitici delle Serre ad est e di Monte Poro ad ovest. Esso rappresenta un'importante struttura a graben racchiusa da importanti faglie distensive probabilmente legate a strutture trascorrenti di grandi dimensioni. Le dislocazioni che interessano il bacino del Mesima si identificano in due sistemi principali: faglie normali sia parallele (NNW-SE,

NE-SSW) che perpendicolari (WNW-ESE, E-W) alla direzione generale dell'Arco Calabro Peloritano.

Dal punto di vista geolitologico nel territorio comunale di Rosarno affiorano



Fig. 5.1.4 - Carta Geologica semplificata del Bacino della Valle del Mesima.
 1: Successioni pleistoceniche ed attuali,
 2: Successioni sedimentarie mioceniche e plio-pleistoceniche, 3: Basamento cristallino; 4: Faglie recenti

diffusamente terreni di natura sedimentaria, posizionati in modo discordante sul substrato cristallino – metamorfico, corrispondenti ad una ampia pianura continentale. Dal punto di vista morfologico l'area esaminata è inserita in un settore territoriale subpianeggiante posto a N-E dell'abitato di Rosarno, caratterizzato da pendenze da moderate a debolissime, in passato soggetto ad esondazioni del fiume Mesima (figura 5.1.4). A causa di ciò affiorano diffusamente nel territorio i depositi alluvionali del Quaternario, talora in contatto con i sedimenti sabbiosi e/o limo-

argillosi pliocenici, a testimonianza di antichi terrazzi fluviali [39].

Non sono presenti evidenti fenomeni di dissesto, fenomeni di ruscellamento, fenomeni di impaludamento e di ristagno idrico, né tantomeno fenomeni di crollo e di subsidenza.

Sia l'area esaminata che le zone circostanti ricadono litologicamente nel territorio di affioramento delle rocce sedimentarie continentali di tipo argillo-sabbiose e sabbiose-argilloso-conglomeratiche, sovrapposte al basamento cristallino che normalmente si rinviene a notevole profondità.

5.1.2 Condizioni climatiche dell'area e aspetti morfologici

Per caratterizzare le condizioni climatiche dell'area in cui ricade il

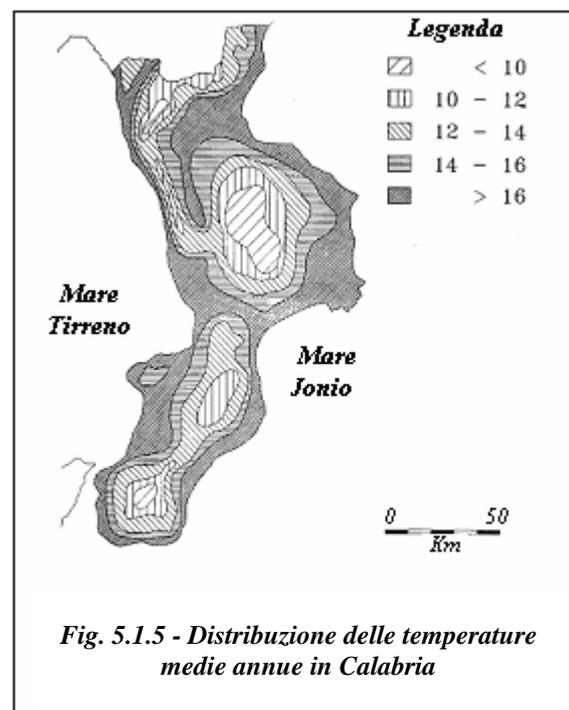


Fig. 5.1.5 - Distribuzione delle temperature medie annue in Calabria

comune di Rosarno sono stati presi in considerazione i due elementi del clima più

Tabella 5.1.1 – Piogge medie mensili (stazione di Rosarno)

<i>Mese</i>	<i>mm</i>	<i>gp</i>	<i>mm/gp</i>
Gennaio	103,52	14	7,39
Febbraio	96,78	13	7,44
Marzo	81,1	11	7,37
Aprile	66,49	10	6,65
Maggio	50,64	7	7,23
Giugno	20,12	5	4,02
Luglio	23,39	3	7,8
Agosto	24,76	4	6,19
Settembre	44,82	7	6,4
Ottobre	100,66	11	9,15
Novembre	120,87	13	9,3
Dicembre	122,19	15	8,15
Media annua	855,34	113	7,57

significativi e che maggiormente condizionano l'azione erosiva: la temperatura e le precipitazioni. Le temperature sono state rilevate utilizzando i dati della stazione di misura situata nel territorio comunale in esame. I dati sui valori medi mensili e stagionali della temperatura e sulle escursioni sono estratti da una pubblicazione [40] redatta dal CNR (Figura 5.1.5).

Dagli studi condotti è stato possibile osservare che le

temperature medie mensili registrano i valori più alti tra luglio e agosto con valori compresi tra 20° e 33°; mentre i valori più bassi si registrano in gennaio e febbraio.

Riguardo ai dati delle precipitazioni medie mensili ed annue si è fatto riferimento ai valori della stazione pluviometrica di Rosarno (Tabella 5.1.1) per il periodo 1951-2001.

Nel periodo 1951-2001, il mese più piovoso è novembre con 287,4 mm, i mesi meno piovosi sono giugno e luglio con 0,4 mm di pioggia.

La densità media delle piogge registrate nel comune di Rosarno mostra una variazione sensibile e crescente da giugno a novembre con valori compresi tra 4,02 mm/gp e 9,15 mm/gp; l'altezza media annua delle precipitazioni è di 855,34 mm, distribuiti in 113 giorni

piovosi. Dal punto di vista idrologico, l'area di Rosarno, è caratterizzata da

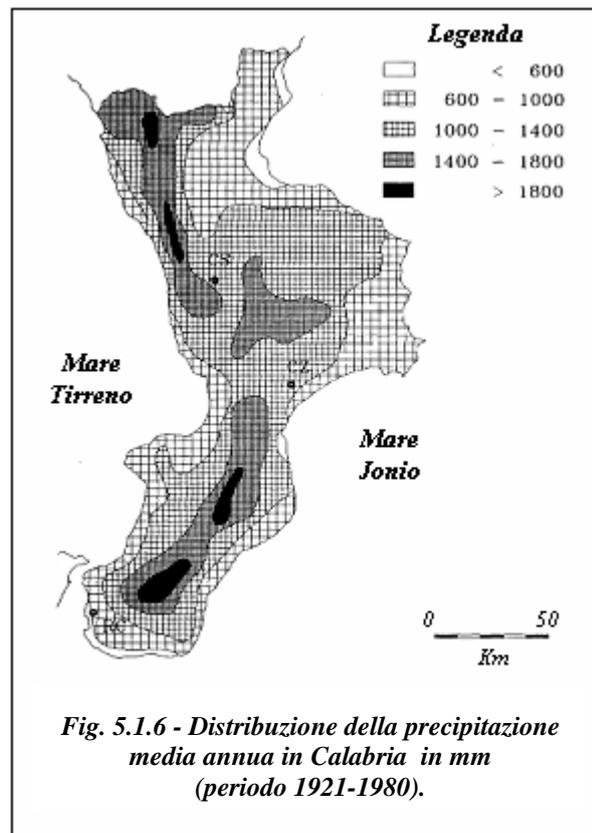


Fig. 5.1.6 - Distribuzione della precipitazione media annua in Calabria in mm (periodo 1921-1980).

precipitazioni che assumono valori attorno alle isoiete dei 800 – 900 mm, con massimi stagionali in autunno ed in inverno (figura 5.1.6). Dalle aree subpianeggianti e collinari poste a quote più alte, le acque pluviali, liberamente defluenti, scendono verso le aree a quota più bassa, incidendo là dove risultano non protetti i terreni sedimentari. L'idrogeologia è caratterizzata da formazioni superficiali da debolmente a scarsamente permeabili (depositi argillo-limosi e/o argille), sovrapposte a formazioni da permeabili a mediamente permeabili (sabbie e sabbie-limose). Prescindendo dal modesto quantitativo d'acqua che scorre entro le incisioni torrentizie localmente presenti, la locale idrografia di superficie non risulta interessare altre zone se non quella del fiume Mesima.

5.1.3 *Caratteristiche geolitologiche*

Gli affioramenti esistenti nell'area studiata, gli aspetti litologici ed i loro rapporti stratigrafici, di seguito descritti, sono stati desunti dall'osservazione superficiale eseguita sui luoghi interessati dagli interventi programmati.

In base a quanto scaturito dal rilevamento geologico, sulla scorta di sopralluoghi eseguiti in loco è stato possibile definire, sia pur massimamente, la sequenza litostratigrafica localmente presente.

Essa può essere suddivisa a grandi linee in due complessi principali sia in funzione della cronologia inerente la loro genesi che per le loro caratteristiche di resistenza agli agenti erosivi e, congruentemente, della stabilità dei versanti e della relativa permeabilità.

Dal basso verso l'alto si hanno:

➤ *Depositi Alluvionali*: Trattasi di depositi terrigeni alluvionali di età Pleistoceniche depositati dal Fiume Mesima, in prevalenza limo-argilloso, intervallati da strati limo-sabbiosi. Risultano variabili a livello granulometrico sia arealmente che in spessore. La permeabilità è generalmente medio-scarsa, data la natura dei sedimenti affioranti.

➤ *Unità Sabbioso-conglomeratica*: Unità Pliocenica, rappresentante il livello superiore di chiusura del ciclo di sedimentazione. Tale unità risulta costituita in prevalenza da sedimenti sabbiosi, occasionalmente presentanti intercalazioni conglomeratiche. Mostrano localmente variazioni laterali e verticali: da sabbie fini a conglomerati grossolani; la matrice risulta preponderante rispetto alla componente clastica e si riscontrano, pertanto, lenti ed intercalazioni sabbiose. Nella figura 5.1.7 viene riportata la cartografia dell'area oggetto di studio. La posizione della cava ricade all'interno della

Carta d'Italia – Scala 1: 50000 al Foglio N° 583 (Polistena) avente coordinate:
Latitudine 38°30' N e Longitudine 16°01' E.



Fig. 5.1.7 – Cartografia dell'area oggetto di studio (Scala 1:50000)

CAPITOLO 6

CAMPIONAMENTO, CARATTERIZZAZIONE MATERIE PRIME E SPERIMENTAZIONE PRELIMINARE

In questo capitolo vengono riportate le fasi iniziali dello studio: la conoscenza delle caratteristiche chimico – fisiche delle materie prime e le sperimentazioni preliminari sono alla base di una ricerca sistematica.

6.1 Campionamento

E' stata eseguita una campionatura sistematica a diverse profondità del fronte estrattivo, in modo da rappresentare tutta la litologia presente all'interno della cava. Un buon campionamento è, infatti, la base di partenza per una successiva e corretta analisi in laboratorio delle materie prime: lo scopo principale del campionamento è quello di permettere ad una piccola aliquota di materiale prelevato di rappresentare in maniera assolutamente attendibile la totalità del campione e quindi della situazione reale in cava. In figura 6.1.1 è riportato lo schema semplificato della campionatura. Sono stati individuati cinque punti di prelievo dell'argilla (denominati A1 SP, A2 SP, A3, A1 ST, A2 ST) e uno di sabbia (denominato S1) sulle quali è stata effettuata la caratterizzazione. Il feldspato, anch'esso sottoposto a caratterizzazione, è stato fornito dalla ditta Vecchio e proviene dalla zona del Mesima.

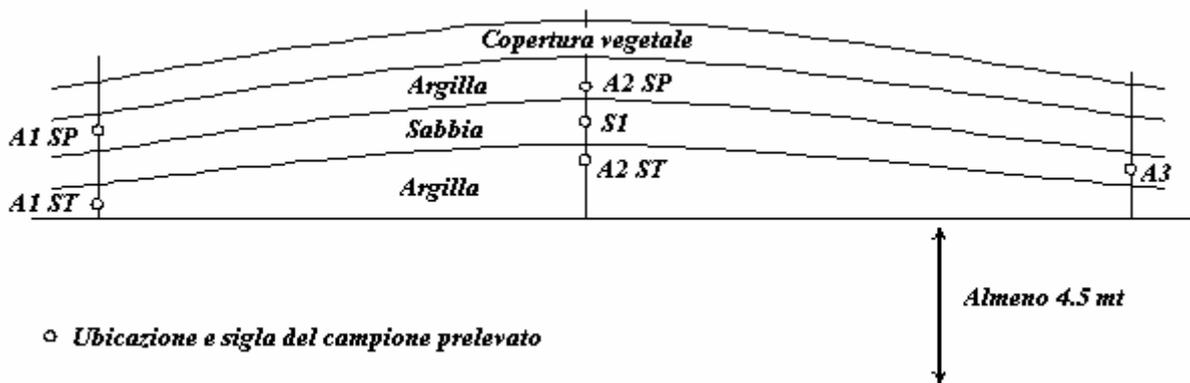


Fig. 6.1.1 - Schema semplificato della campionatura

Il materiale, una volta prelevato, è stato omogeneizzato e quartato sino ad ottenere un campione finale del grossolano di circa 10 – 12 Kg. Successivamente il campione è stato ancora una volta macinato e quartato, sino ad ottenere un campione ideale di 3 Kg circa, in granulometria media non superiore a 0.5 – 2 mm. La macinazione in questa fase non è stata troppo spinta allo scopo di evitare la possibile ossidazione di componenti sensibili al contatto con aria.

In figura 6.1.2 è rappresentato lo schema semplificato della sequenza stratigrafica.

	Profondità mL	Spessore mL	Litologia	Descrizione litologica	Carotaggio	reqd	Liv. falda mL	Campione
1,00	1,20	1,20		<i>Terreno Vegetale</i>				
2,00		1,70		<i>Argille</i>				<i>A1, 2 SP</i>
3,00	2,90							
4,00	4,30	1,40		<i>Sabbie</i>				<i>S1</i>
5,00								
6,00								
7,00		5,20		<i>Argille</i>				<i>A1, 2, 3 ST</i>
8,00								
9,00								
10,00	9,50							
11,00								
12,00								
13,00								
14,00								
15,00								
16,00								
17,00								
18,00								
19,00								
20,00								
21,00								
22,00								
23,00								
24,00								
25,00		30,60		<i>Sabbie</i>				
26,00								
27,00								
28,00								
29,00								
30,00								
31,00								
32,00								
33,00								
34,00								
35,00								
36,00								
37,00								
38,00								
39,00								
40,00	40,00							

Fig. 6.1.2 -Schema semplificato della sequenza stratigrafica

6.2 CARATTERIZZAZIONE DELLE MATERIE PRIME PROVENIENTI DALLE CAVE DI ROSARNO

Dalle cave site nel territorio di Rosarno sono state prelevate le seguenti materie prime:

- Campioni di argilla denominati A1, A2 sopra, A1, A2 sotto e A3;
- Feldspato
- Sabbia denominata S1

I cinque campioni di argilla sono stati successivamente miscelati tra loro in quantità uguali allo scopo di livellare eventuali variazioni composizionali e rendere la miscela il più rappresentativa possibile della cava.

6.2.1 Aspetto e pezzatura delle materie prime

Le materie prime argillose giunte presso il laboratorio di chimica applicata dell'Università della Calabria si presentano di colore grigio scuro con numerose venature rosse (dovute a consistenti intercalazioni ferrose). In ogni materia prima le impurezze presenti sono risultate essere del tutto trascurabili e, ove presenti, conferivano all'argilla un colore giallo tenue. La pezzatura del materiale in arrivo è stata di dimensioni dell'ordine di 10 – 20 cm di diametro con forme estremamente variabili.

I feldspati, invece, sono caratterizzati da un colore molto chiaro tendente al bianco. Sono risultati privi di impurezze mentre la pezzatura è stata dell'ordine di 25 cm di diametro.

La sabbia utilizzata è di colore grigio, con poche impurezze (dovute a presenze di chiara origine vegetale) e di dimensioni estremamente ridotte (inferiori ai 5 mm).

6.2.2 Umidità percentuale

Il metodo utilizzato per la determinazione dell'umidità percentuale è quello dalla stufa: è stato preso un campione di materiale umido (per ogni materia prima), di pezzatura grossolana, e lo si è pesato prima (P_u) e dopo (P_s) un essiccamento per 12 ore, alla temperatura di 110°C. La differenza di peso del campione umido moltiplicato per cento dà l'umidità percentuale del campione :

$$U\% = \frac{P_u - P_s}{P_u} \cdot 100$$

Dall'utilizzo di questa relazione si è ricavata l'umidità percentuale delle varie materie prime (tabella 6.2.1).

Tab. 6.2.1 – Umidità percentuale delle materie prime

Materia prima	Umidità percentuale (%)
Miscela argillosa	15,09
Feldspato	12,98
Sabbia	10,17

6.2.3 Analisi granulometrica per stacciatura (via secca)

L'analisi granulometrica con costruzione di curva granulometrica cumulativa determina la composizione dimensionale dei materiali campionati. La forma delle curve, su opportuni diagrammi, fornisce informazioni su classazione, uniformità e quindi origine e caratteristiche di permeabilità dei depositi analizzati.

Nei diagrammi le variabili in ascissa e in ordinata sono, rispettivamente:

- La *percentuale passante* che è la percentuale di materiale più fine della maglia del setaccio.
- Il *diametro* che è la larghezza minima della maglia del setaccio.

Sono stati utilizzati setacci con diametro massimo delle maglie pari a 2.0 mm (nel caso della miscela argillosa e del feldspato) e 16.0 mm (nel caso della sabbia) e diametro minimo pari a 0.063 mm.

Le maglie dei setacci sono di forma rettangolare e tutti i setacci sono stati posti l'uno sopra l'altro, (con retinatura di diametro via via decrescente) su un macchinario in cui è stato versato in cima il materiale da analizzare. L'operazione è stata eseguita ponendo il vaglio metallico su un agitatore alimentato elettricamente e mantenendolo in vibrazione per un tempo di circa 10 minuti. Alla fine dell'operazione si è determinata la frazione passante al setaccio.

È opportuno precisare che sia i materiali argillosi che il feldspato (giunti sotto forma di blocchi compatti) prima di essere sottoposti all'operazione di stacciatura sono stati oggetto di un processo di frantumazione (al termine del quale il materiale assume una dimensione di circa **...cm**) e di macinazione primaria e secondaria (dove il materiale può arrivare ad avere dimensioni pari al micron).

La tabella 6.2.2 fa riferimento all'analisi granulometrica effettuata sulla miscela argillosa polverizzata. Il peso iniziale del materiale passato a setaccio è stato pari a 500 gr. Al termine dell'intero processo di stacciatura la sommatoria dei pesi parziali del materiale trattenuto in ogni setaccio è stata pari a 499.1 gr con una perdita complessiva di materiale pari a 0.9 gr.

Tab. 6.2.2 – Analisi granulometrica della miscela argillosa

Setacci UNI EN 933- 1	Dimensione maglie	Trattenuto Totale	Passante
UNI 2.00	2.000 mm	0.0 %	100.0 %
UNI 1.00	1.000 mm	0.4 %	99.6 %
UNI 0.600	0.600 mm	37.97 %	62.03 %
UNI 0.500	0.500 mm	43.71 %	56.29 %
UNI 0.400	0.400 mm	62.13 %	37.87 %
UNI 0.300	0.300 mm	78.68 %	21.32 %
UNI 0.250	0.250 mm	89.35 %	10.65 %
UNI 0.180	0.180 mm	94.25 %	5.75 %
UNI 0.125	0.125 mm	96.91 %	3.09 %
UNI 0.063	0.063 mm	97.19 %	2.81 %

In base a quanto ottenuto nella tabella 6.2.2 è possibile costruire la curva granulometrica in scala semilogaritmica (figura 6.2.1).

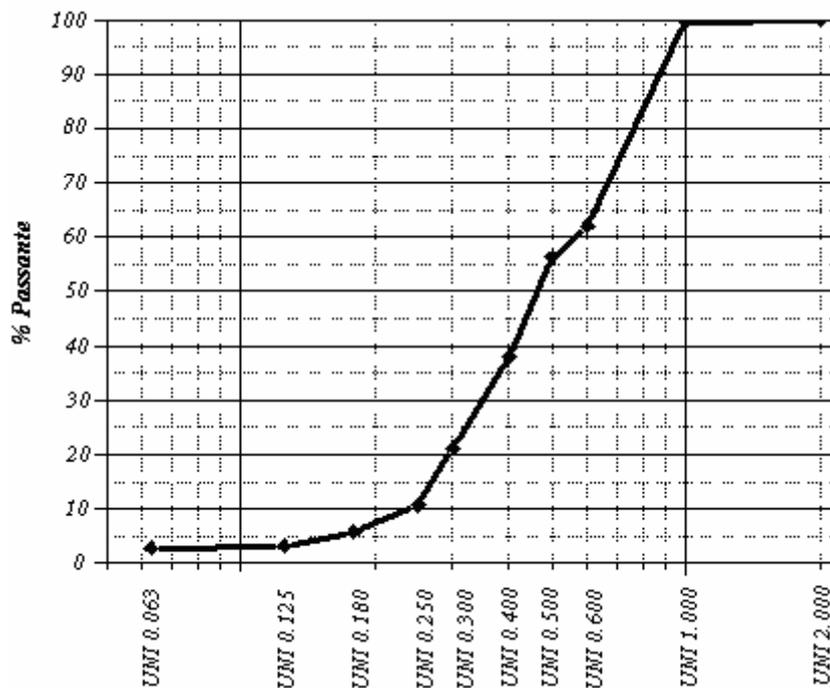


Fig. 6.2.1 – Curva granulometrica della miscela argillosa

Anche per il materiale feldspatico è stata effettuata l'analisi granulometrica. In tabella 6.2.3 si riporta la percentuale di passante al setaccio per i vari setacci che sono stati presi in considerazione. Il peso totale di materiale soggetto a setacciatura è stato pari a 500 gr, la somma dei pesi parziali di materiale trattenuto in ogni setaccio è stata pari a 499.4 gr con una perdita complessiva di materiale pari a 0.6 gr.

Tab. 6.2.3 – Analisi granulometrica del feldspato

Setacci UNI EN 933- 1	Dimensione maglie	Trattenuto Totale	Passante
UNI 2.000	2.000 mm	0.0 %	100.0 %
UNI 1.000	1.000 mm	1.2 %	98.8 %
UNI 0.600	0.600 mm	10.69 %	89.31 %
UNI 0.500	0.500 mm	28.91 %	71.09 %
UNI 0.400	0.400 mm	44.02 %	55.98 %
UNI 0.300	0.300 mm	65.77 %	34.23 %
UNI 0.250	0.250 mm	77.87 %	22.13 %
UNI 0.180	0.180 mm	89.98 %	10.02 %
UNI 0.125	0.125 mm	96.02 %	3.98 %
UNI 0.063	0.063 mm	98.68 %	1.32 %

In base ai dati ottenuti in tabella 6.2.3 è stato possibile ottenere la curva granulometrica in scala semilogaritmica mostrata in figura 6.2.2.

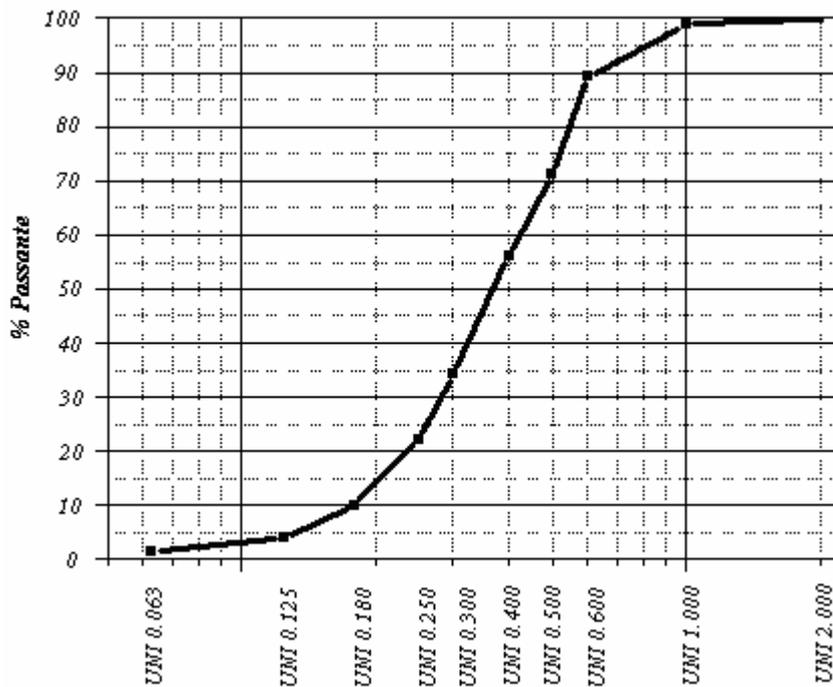


Fig. 6.2.2 – Curva granulometrica del feldspato

L'ultima analisi granulometrica è stata effettuata sulla sabbia.

In questo caso, poiché le dimensioni di alcuni grani erano superiori ad 1 cm, si è iniziata la setacciatura mediante l'utilizzo di stacci di dimensioni maggiori rispetto a quanto fatto con la miscela argillosa ed il feldspato. Lo staccio più grande ha, infatti, una dimensione di maglia pari a 16 mm mentre quello più piccolo è di 0.063 mm.

Il peso totale del materiale oggetto di studio è stato pari a 500 gr. La somma dei pesi parziali di materiale trattenuto in ogni setaccio è stata pari a 499.6 gr con una perdita complessiva di materiale pari a 0.4 gr.

La tabella 6.2.4 mostra l'analisi granulometrica ottenuta.

Tab. 6.2.4 – Analisi granulometrica della sabbia

Setacci UNI EN 933- 1	Dimensione maglie	Trattenuto Totale	Passante
UNI 16.000	16.000 mm	0.0 %	100,00
UNI 8.000	8.000 mm	1.9 %	98,10
UNI 4.000	4.000 mm	10.06 %	89,94
UNI 2.000	2.000 mm	36.57 %	63,43
UNI 1.000	1.000 mm	52.98 %	47,02
UNI 0.600	0.600 mm	61.29 %	38,71
UNI 0.500	0.500 mm	79.01 %	20,99
UNI 0.400	0.400 mm	83.56 %	16,44
UNI 0.300	0.300 mm	90.18 %	9,82
UNI 0.250	0.250 mm	91.33 %	8,67
UNI 0.180	0.180 mm	96.44 %	3,56
UNI 0.125	0.125 mm	97.92 %	2,08
UNI 0.063	0.063 mm	98.99 %	1,01

La curva granulometrica in scala semilogaritmica della sabbia è riportata in figura 6.2.3

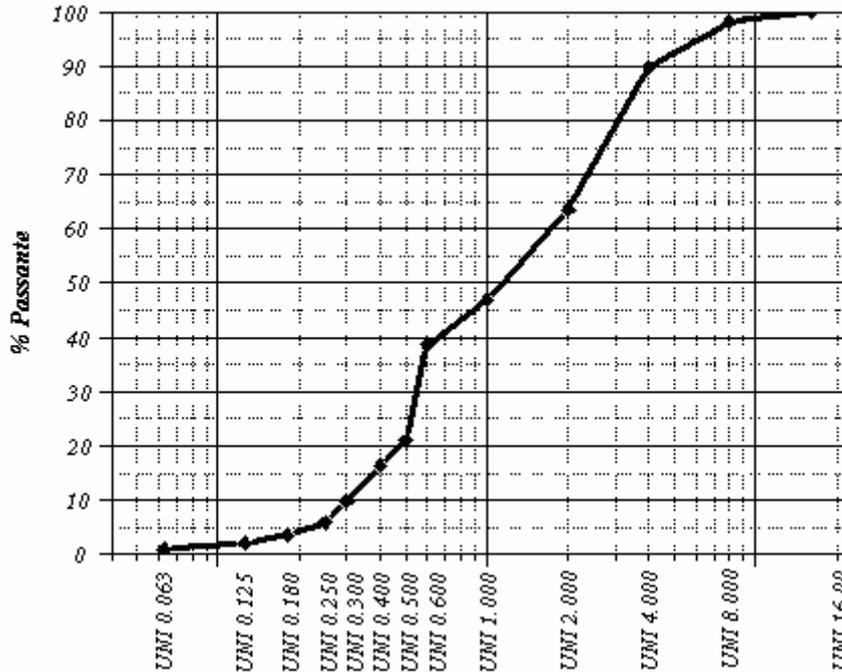


Fig. 6.2.3 – Curva granulometrica della sabbia

6.2.4 Analisi chimica quantitativa

La composizione dei materiali ceramici tradizionali viene solitamente espressa attraverso la percentuale in peso dei seguenti ossidi: SiO₂, Na₂O, SO_x, Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂, CaO, MgO, K₂O. Gli ossidi volatili oltre i 1000°C (CO₂, CO, SO₃, SO₂ ed H₂O) sono normalmente indicati come Perdita al Fuoco (P.F.). La conoscenza di tali valori mette in evidenza eventuali anomalie della materia prima analizzata ed è alla base di una corretta formulazione degli impasti. È raro che una analisi accurata possa chiudere al 100% con questi componenti, essendo sempre presenti altri elementi in quantità più o meno elevate, ma sempre quantificabili in alcune frazioni di percento come ad esempio il Bario ed alcuni metalli di transizione come Rame, Cromo, Manganese ecc. Nella tabella 6.2.5 sono riportati i risultati ottenuti analizzando la miscela argillosa e utilizzando il microscopio elettronico Leica Cambridge Stereoscan.

Tab. 6.2.5 - Composizione chimica percentuale della miscela argillosa

Campione	SiO₂	Na₂O	K₂O	SO_x	CaO	Fe₂O₃	MgO	TiO₂	Al₂O₃	P.F. (%)
Miscela argillosa	53.25	1.64	3.66	2.00	1.03	8.66	2.38	1.08	20.73	7.01

Per la determinazione della perdita al fuoco sono stati considerati 20 g del campione correttamente macinato ed essiccato e posti, successivamente, in una muffola operante alla temperatura di 1100°C per un tempo di permanenza di circa 1 ora.

Dalla tabella 5.2.5 si evince che la miscela argillosa risulta essere costituita prevalentemente da SiO₂ e Al₂O₃, la somma dei due ossidi costituisce il 73 % circa degli ossidi totali. Inoltre si osserva che la percentuale di Fe₂O₃ è particolarmente elevata (superiore all'8%). Tale valore tende a far assumere alle piastrelle, dopo il processo di cottura, un colore rosso scuro.

Il valore della perdita al fuoco si attesta intorno al 7%. Questo risultato conferma la scarsa presenza di sostanze volatili all'interno della materia prima.

La tabella 6.2.6 mostra la composizione chimica del feldspato. Anche in questo caso gli ossidi che sono stati presi in considerazione risultano essere analoghi a quelli analizzati per la miscela argillosa.

Tab. 6.2.6 - Composizione chimica del feldspato

Campione	SiO₂	Na₂O	K₂O	SO_x	CaO	Fe₂O₃	MgO	TiO₂	Al₂O₃	P.F. (%)
Feldspato	68.02	3.12	2.78	0.41	2.07	1.98	1.89	0.89	16.03	3.96

Dalla tabella si osserva che gli ossidi presenti in percentuali più elevate rispetto agli altri sono quelli di silicio ed alluminio. Si riscontrano, inoltre, consistenti quantità di Na_2O e K_2O , mentre gli ossidi di calcio risultano essere superiori al 2%. La perdita al fuoco è di poco inferiore al 4% confermando, anche in questo caso, la bassa esistenza di ossidi volatili.

Nella tabella 6.2.7 viene riportata la composizione chimica della sabbia utilizzata e denominata S1.

Tab. 6.2.7 - Composizione chimica della sabbia

Campione	SiO₂	Na₂O	K₂O	SO_x	CaO	Fe₂O₃	MgO	TiO₂	Al₂O₃	P.F. (%)
Sabbia	70.77	3.94	4.62	-	-	2.90	1.24	0.40	16.14	0.94

La tabella 6.2.7 mostra come la sabbia analizzata sia costituita prevalentemente da SiO_2 (più del 70%). Si registrano, inoltre, valori considerevoli di Al_2O_3 . La percentuale di tale ossido supera infatti abbondantemente il valore del 16%. Non trascurabili risultano essere le percentuali degli ossidi di sodio e potassio. La perdita al fuoco si attesta su un valore di poco inferiore all'1%.

6.2.5 Analisi mineralogica mediante diffrazione a raggi X

L'analisi diffrattometrica a raggi X, come detto nel capitolo relativo alla strumentazione, permette di riconoscere la presenza delle singole fasi cristalline in un campione, risalendo così alla sua composizione in minerali dal confronto del risultante diffrattogramma del campione stesso con quello di minerali argillosi di riferimento presenti nelle tabelle ASTM americane, di cui è nota la composizione mineralogica qualitativa, il rispettivo diffrattogramma e le distanze reticolari.

Le materie prime, dopo essere state opportunamente essiccate in stufa per 24 ore alla temperatura di 110°C in modo da eliminare il tenore di umidità dell'argilla, sono state ridotte in polvere finissima mediante l'utilizzo di un mortaio e, successivamente, avviate all'analisi.

La figura 6.2.4 riporta il diffrattogramma della miscela argillosa.

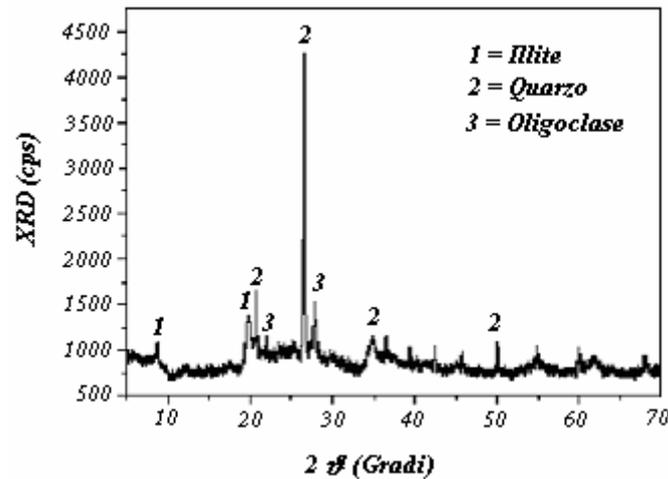


Fig. 6.2.4 – Diffratogramma della miscela argillosa

Dall'osservazione del diffratogramma si può dire che la miscela argillosa è di tipo illitico con consistenti presenze di Quarzo e tracce di Oligoclasti.

La posizione dei picchi a circa 7.55° e 19.70° 2θ, infatti, evidenziano la presenza di Illite; i picchi a circa 20.73°, 26.52°, 34.11° e 50.05° 2θ evidenziano la presenza di Quarzo; la posizione dei picchi a circa 22.51°, 27.82° 2θ evidenziano la presenza di Oligoclase. L'assenza del picco a circa 29.48° 2θ suggerisce che la Calcite non è presente all'interno della materia prima.

Anche la materia prima feldspatica è stata caratterizzata mediante diffrazione a raggi X. La figura 6.2.5 mostra il diffratogramma completo.

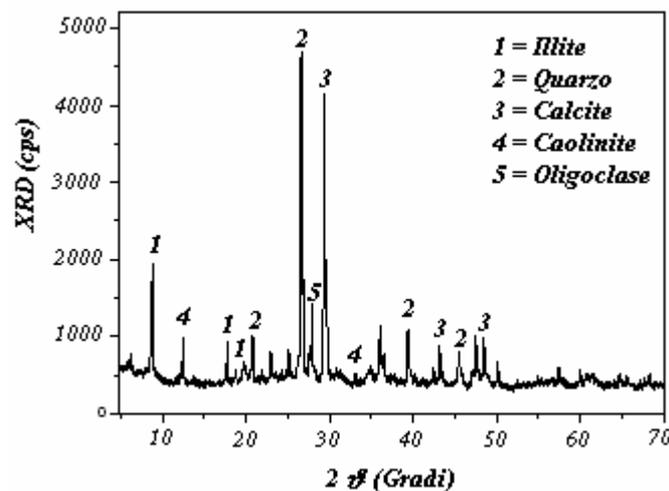


Fig. 6.2.5 – Diffratogramma del feldspato

Dall'analisi diffrattometrica riportata in figura 6.2.5 emerge che il feldspato risulta essere a base di Quarzo e Calcite, con tracce di Illite, Caolinite e Oligoclase.

La posizione dei picchi a circa 8.81° , 17.76° e 19.78° 2θ indicano la presenza di Illite; i picchi posizionati a circa 20.80° , 26.59° , 40.22° e 45.77° 2θ indicano la presenza del Quarzo; la Calcite è presente nei picchi a 29.34° , 41.10° e 47.44° 2θ ; tracce di caolinite si riscontrano in prossimità dei picchi a 12.47° e 34.92° 2θ . L'unico picco dell'Oligoclase è presente a 27.88° 2θ .

La figura 6.2.6 riporta il diffrattogramma relativo all'ultima materia prima analizzata: la sabbia.

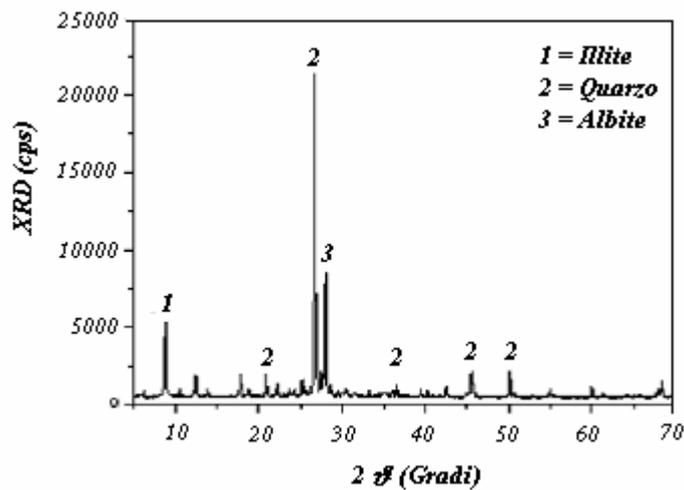


Fig. 6.2.6 – Analisi diffrattometrica della sabbia

Dalla figura 6.2.6 appare evidente che la sabbia utilizzata è costituita prevalentemente da Quarzo. Infatti, la posizione dei picchi posti a circa 20.84° , 26.64° , 36.53° , 45.42° e 50.15° 2θ evidenziano la presenza di Quarzo, mentre Illite e Albite sono presenti soltanto in tracce.

6.2.6 Analisi termiche

Ogni materiale sottoposto all'azione del calore subisce trasformazioni chimiche o cambiamenti di stato. Questi fenomeni sono sempre accompagnati da effetti endotermici (assorbimento di calore) o esotermici (sviluppo di calore) oppure determinano variazioni di peso o di dimensione del campione; tali effetti termici sono caratteristici di ogni materia sia per l'entità che per la temperatura cui si verificano. Con le indicazioni fornite da queste analisi si possono formulare correttamente gli impasti per un prefissato

ciclo termico oppure programmare i vari momenti della cottura in funzione delle caratteristiche dell'impasto. Le analisi termiche condotte su ogni materia prima sono state:

- Analisi termogravimetrica (TG);
- Analisi termogravimetrica differenziale (DTG);
- Calorimetria a scansione (DSC).

La figura 6.2.7 mostra le analisi TG – DTG effettuate sulla miscela argillosa.

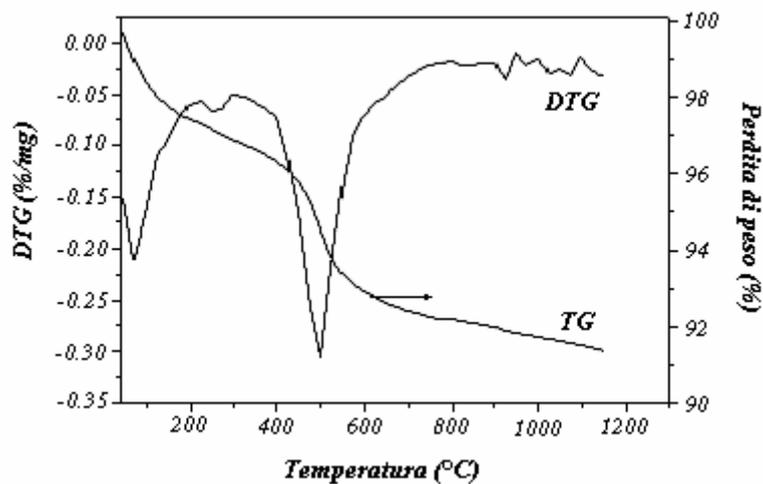


Fig. 6.2.7 – Curve TG – DTG della miscela argillosa

La figura 6.2.7 fornisce indicazioni sulla variazione di peso del campione durante il riscaldamento. La perdita di peso corrisponde a trasformazioni chimiche che avvengono con sviluppo di gas e di vapori che si allontanano dall'ambiente di reazione. Analizzando gli aeriformi sviluppati si può risalire al tipo e alla quantità di composti interessati dalla trasformazione. Accanto alla curva TG viene riportata anche la curva DTG che rappresenta la derivata della prima funzione in ogni suo punto.

La figura mostra due cambi di pendenze alle temperature di 90 e 500 °C rispettivamente (curva TG). Ai due flessi corrispondono due punti di minimo nella curva DTG. Inoltre si osserva che la perdita di peso fatta registrare dal campione fino alla temperatura di 1100 °C è di circa l'8%.

La figura 6.2.8 mostra la curva DSC. Tale analisi si basa sulla registrazione, effettuata durante il riscaldamento in condizioni controllate, del comportamento endotermico o esotermico di un campione di materiale rispetto ad un altro che si mantiene inerte (materiale calcinato).

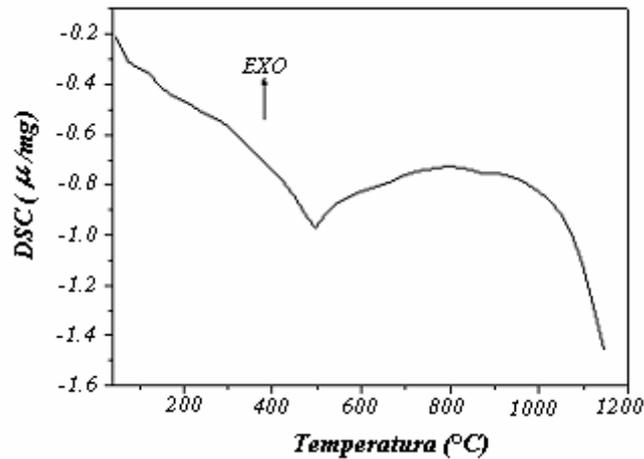


Fig. 6.2.8 – Curva DSC della miscela argillosa

Nella figura 6.2.8 si osserva che a circa 100°C è presente un picco endotermico dovuto all'allontanamento dell'acqua igroscopica. Un secondo picco endotermico è presente a circa 500°C dovuto alla perdita di acqua di costituzione del reticolo cristallino e della decomposizione di idrossidi. L'assenza di effetti esotermici vistosi suggerisce l'assenza di ossidazione delle sostanze organiche e dei solfuri.

Anche per i materiali feldspatici è stata effettuata la caratterizzazione termica. In figura 6.2.9 vengono riportate le curve TG – DTG del campione feldspatico analizzato.

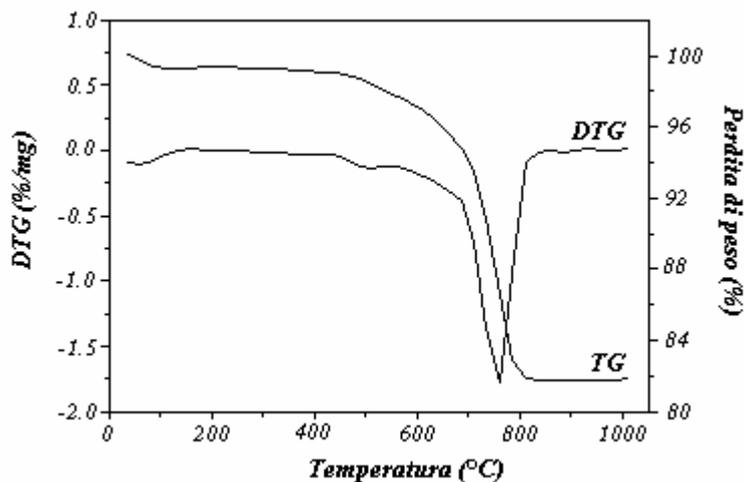


Fig. 6.2.9 – Curve TG – DTG del feldspato utilizzato

La figura 6.2.9 mostra un picco molto evidente in prossimità della temperatura di 760°C. Questo picco indica che all'interno del materiale feldspatico è presente

carbonato di calcio in quantità molto rilevanti. La curva TG segnala come la perdita di peso in funzione dell'incremento della temperatura sia dell'ordine del 17% circa.

La figura 6.2.10 è relativa alla calorimetria differenziale a scansione (curva DSC).

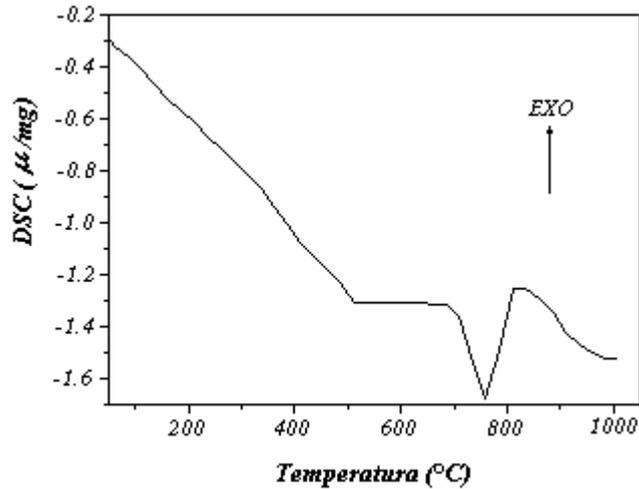


Fig. 6.2.10 – Curva DSC del feldspato utilizzato

Anche la curva DSC conferma quanto osservato in precedenza: in corrispondenza della temperatura di circa 760°C è presente un netto picco endotermico dovuto alla presenza del carbonato di calcio. Un piccolo picco esotermico si registra in prossimità degli 810°C dovuto probabilmente alla ricristallizzazione da fasi amorfe.

Le analisi termogravimetriche e termodifferenziali della sabbia hanno fornito dei grafici ad andamento assolutamente piatto. A questo proposito si riporta soltanto il diagramma della curva DSC (figura 6.2.11).

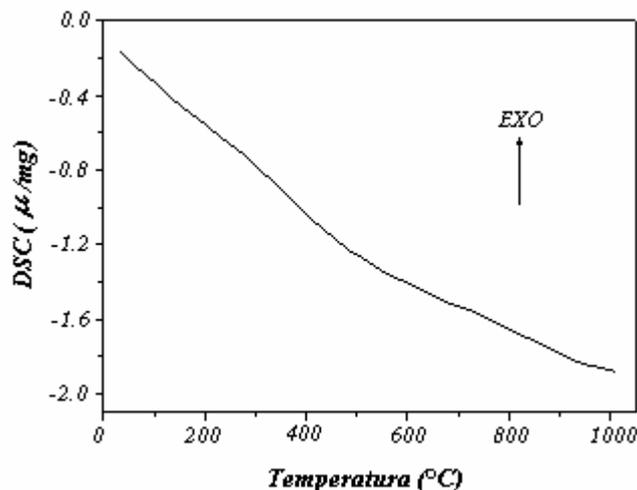


Fig. 6.2.11 – Curva DSC della sabbia

Dalla figura 6.2.11 si osserva la completa assenza di picchi conformemente a quanto detto in precedenza.

6.3 REALIZZAZIONE DI PROVINI CILINDRICI PILOTA

I risultati ottenuti in seguito alla caratterizzazione delle materie prime hanno messo in evidenza che la miscela argillosa, il feldspato e la sabbia sono potenzialmente adatti per un possibile impiego ceramico.

Allo scopo di definire i parametri ottimali dell'intero processo di produzione (come pressione di formatura, temperatura di cottura e tempo di permanenza in forno) e le miscele in grado di fornire le migliori caratteristiche sia dal punto di vista meccanico che di assorbimento d'acqua si è proceduto, nella fase iniziale, alla realizzazione di provini cilindrici pilota dalle dimensioni di 2.5 cm di diametro e 0.9 cm di altezza. La realizzazione di provini dalle dimensioni così ridotte ha permesso, inoltre, di risparmiare quantità rilevanti di materia prima ed energia in fase di macinazione.

Le prime miscele che sono state prese in considerazione sono state le seguenti:

- 90% Argilla e 10 % Sabbia
- 70% Argilla e 30% Sabbia
- 50% Argilla e 50% Sabbia

Tale scelta è stata dettata dal fatto che operando inizialmente a “maglie” molto ampie si potesse sin da subito individuare il range entro il quale approfondire la ricerca.

6.3.1 Preparazione dei campioni: macinazione, essiccazione e umidificazione

Dei due metodi di preparazione esistenti per la macinazione delle materie prime, quella secca e quella umida, si è scelta la prima. La miscela argillosa e la sabbia stoccate sono state così frantumate in pezzatura dal diametro medio di 1 – 2 cm, essiccate in stufa a 110°C per 24 ore e infine macinate in un mortaio motorizzato per circa 10 minuti fino ad ottenere una finissima polvere. Dopo aver pesato una quantità di sostanza secca, si è provveduto a umidificarla con acqua distillata, necessaria per l'ottenimento della barbottina. L'acqua distillata è stata introdotta in quantitativi tali da rendere la sospensione perfettamente omogenea.

In fase preliminare le percentuali di acqua ad essere state prese in considerazione sono state tre: 5%, 10% e 15% in peso rispetto a 100 grammi di barbottina totale. Gli studi

condotti hanno messo in evidenza che basse percentuali di acqua (5%) rendevano la barbottina troppo secca e quindi difficilmente lavorabile mentre, elevate percentuali di acqua (15%), rendevano il preparato troppo fluido. I migliori risultati in termini di omogeneità e lavorabilità del preparato sono stati raggiunti quando la percentuale di acqua di impasto è stata pari al 10% in peso. In corrispondenza di tale valore, infatti, non si verifica un eccessivo addensamento dei granuli di argilla e il preparato assume ottime proprietà plastiche.

6.3.2 Pressatura

Dopo aver pesato una quantità in grammi di barbottina necessaria al riempimento di un cilindro di acciaio, la miscela così ottenuta è stata pressata all'interno di tale cilindro da un pistone scorrevole spinto dall'alto dalla forza esercitata dal punzone della pressa idraulica da laboratorio OMCN. Le pressioni di compattazione adoperate sono state pari a 250 e 300 bar. Per la realizzazione dei provini a questa pressione si è riempito l'interno del cilindro di una quantità di barbottina pari a 10 grammi e successivamente si è proceduto ad azionare tramite il braccio meccanico la pressa, stabilendo di mantenere sotto pressione i provini per 10 minuti. Durante la fase di pressatura si è osservato che, nei primi minuti di azione della pressa sul pistone entrante nel cilindro, si ha una tendenza alla diminuzione della pressione indicata dal manometro posto sulla sommità della pressa e collegato al circuito idraulico dell'olio: ciò è dovuto al riassetamento e alla compattazione forzata delle particelle argillose, per effetto del carico che porta alla diminuzione dei vuoti e alla riduzione del volume del campione ridotto in polvere.

6.3.3 Dimensioni medie, peso e aspetto dei provini “crudi”

La fase successiva riguarda l'estrazione dei provini e la misurazione dello spessore con un calibro dalla precisione di 0.05 mm. Da un primo esame dei provini ottenuti a crudo si è osservato che presentano una forma abbastanza compatta, regolare e cilindrica con colore grigio scuro. Non si notano disomogeneità e ciò è indice di una buona qualità della precedente fase di polverizzazione dell'argilla. Per quanto riguarda il peso e le dimensioni medie occorre osservare che per ogni condizione di pressione si è scelto di realizzare tre campioni per poter successivamente mediare i risultati ottenuti al fine di una maggiore attendibilità degli stessi affrancandosi da problemi di miscelazione delle

materie prime. Le caratteristiche dimensionali medie, relative allo spessore e i rispettivi pesi medi sono riportati nella tabella 6.3.1.

Tab. 6.3.1 – Peso e spessore medio dei provini in funzione della pressatura

Pressione di formatura (bar)	Peso medio provino crudo (gr)	Spessore medio provino crudo (cm)
250	11.35	0.91
300	10.20	0.89

6.3.4 Essiccazione, cottura e caratterizzazione

Al termine della fase di pressatura si è proceduto all'essiccazione del manufatto in stufe termoventilate operanti alla temperatura di 110°C in maniera tale da allontanare l'umidità ancora presente e, in seguito, si è passati alla fase di cottura avvenuta a temperature prestabilite: 1000°C, 1100°C e 1200°C. Su ogni provino cilindrico e per ogni temperatura di cottura sono state effettuate alcune prove preliminari miranti alla determinazione delle migliori miscele e dei migliori parametri di processo.

La prova più importante che è stata compiuta è quella relativa alla determinazione dell'assorbimento d'acqua percentuale. Ai fini di una possibile produzione di manufatti ceramici, infatti, è di fondamentale importanza conoscere le caratteristiche di porosità e quindi di assorbimento (che dalla porosità dipende direttamente) dei prodotti realizzati. Quanto più è basso l'assorbimento, migliore sarà la qualità del materiale.

Di seguito si descrivono le prove preliminari effettuate:

➤ *Ritiro percentuale dopo essiccazione*: si misurano con un calibro lo spessore del provino appena pressato (H_u) e lo spessore del provino essiccato in stufa a 110°C (H_s) fino a peso costante. La differenza tra le due misure rapportata allo spessore iniziale (H_u) e moltiplicata per cento dà il valore del ritiro all'essiccazione percentuale (RE):

$$RE\% = \frac{H_u - H_s}{H_u} \cdot 100$$

➤ *Ritiro percentuale dopo cottura*: si misura l'altezza del provino dopo cottura (H_c) mediante calibro e l'altezza del provino dopo essiccazione in forno (H_f), il ritiro (o espansione) percentuale è data da (RC):

$$RC(\%) = \frac{H_c - H_f}{H_c} \cdot 100.$$

➤ *Percentuale di assorbimento d'acqua:* i provini cotti, pesati (Pc), vengono immersi in acqua e fatti bollire per 2 ore; si lasciano raffreddare per 4 ore sempre immersi nella stessa acqua quindi, una volta opportunamente asciugati, si ripesano (Pa). La formula per calcolare l'assorbimento d'acqua in percentuale è la seguente:

$$WA(\%) = \frac{Pc - Pa}{Pa} \cdot 100$$

In base al grado di assorbimento ottenuto le norme UNI EN prevedono la seguente classificazione:

- BI: WA (%) ≤ 3%;
- BIIa: 3% < WA (%) ≤ 6%;
- BIIb: 6% < WA (%) ≤ 10%;
- BIII: WA (%) > 10%

in cui B indica che la formatura del prodotto è avvenuta mediante pressatura.

La tabella 6.3.2 è relativa ai provini ottenuti alla pressione di 250 bar e alla temperatura di 1000°C.

Tab. 6.3.2 – Miscele ottenute alla pressione di 250 bar e alla temperatura di 1000°C

Miscela	Ritiro dopo essiccamento (%)	Ritiro dopo cottura (%)	Assorbimento d'acqua (%)
90% Argilla ; 10% Sabbia	1.88	7.34	9.98
70% Argilla ; 30% Sabbia	1.03	7.02	10.25
50% Argilla ; 50% Sabbia	0.91	6.45	11.12

Dalla tabella 6.3.2 si osserva come il ritiro all'essiccamento tende a subire una leggera diminuzione all'aumentare del quantitativo di sabbia. Analogo andamento si registra anche in corrispondenza del ritiro dopo cottura. L'aumento della percentuale di sabbia induce, quindi, una maggiore stabilità.

I dati relativi all'assorbimento d'acqua mostrano invece come il passaggio da basse ad alte percentuali di sabbia provochi un incremento dell'assorbimento di acqua.

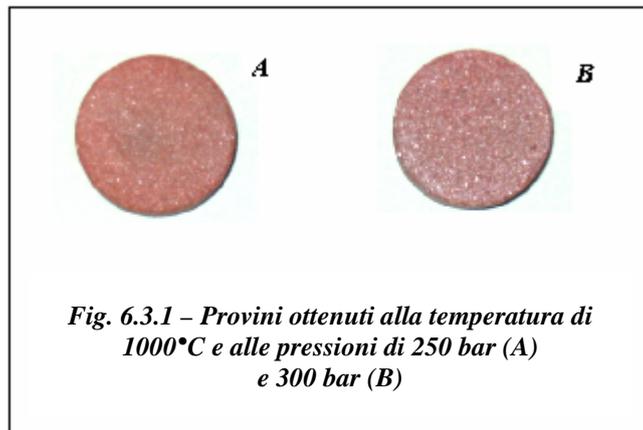
La tabella 6.3.3 è relativa ai provini ottenuti sempre alla temperatura di 1000°C ma pressati a 300 bar.

Tab. 6.3.3 – Miscele ottenute alla pressione di 300 bar e alla temperatura di 1000°C

Miscela	Ritiro dopo essiccamento (%)	Ritiro dopo cottura (%)	Assorbimento d'acqua (%)
90% Argilla ; 10% Sabbia	1.51	7.19	9.81
70% Argilla ; 30% Sabbia	0.98	6.89	10.01
50% Argilla ; 50% Sabbia	0.89	6.35	11.09

La tabella 6.3.3 propone rispetto alla tabella 6.3.2 gli stessi andamenti ma, i valori che si riscontrano in corrispondenza di una pressatura di 300 bar, sono nettamente migliori. Si osservi, inoltre, come sia alla pressione di 250 che di 300 bar soltanto la miscela composta da 90% Argilla e 10% Sabbia ricade all'interno del gruppo BIIb.

In figura 6.3.1 si riportano i materiali composti dal 90% di argilla e dal 10% di sabbia, cotti alla temperatura di 1000°C e formati alle pressioni di 250 bar e 300 bar rispettivamente:



Su tutti i provini ottenuti alla temperatura di 1000°C e alle pressioni di 250 bar e 300 bar sono stati annotati il colore, la forma e la friabilità:

- *Colore*: tutti i provini, sia quelli ottenuti a 250 bar che a 300 bar, mostrano un colore rosso acceso.
- *Forma*: indipendentemente dal quantitativo di argilla presente la forma viene mantenuta senza eccessive distorsioni.
- *Friabilità*: il fatto che la sabbia non abbia raggiunto la temperatura di vetrificazione (e quindi non sia diventata una sorta di “cementante” nei confronti dell’argilla) rende ogni provino cotto alla temperatura di 1000°C leggermente friabile al tatto.

La tabella 6.3.4 è relativa ai provini pressati a 250 bar e cotti alla temperatura di 1100°C.

Tab. 6.3.4 – Miscele ottenute alla pressione di 250 bar e alla temperatura di 1100°C

Miscela	Ritiro dopo essiccamento (%)	Ritiro dopo cottura (%)	Assorbimento d'acqua (%)
90% Argilla ; 10% Sabbia	1.81	8.23	7.10
70% Argilla ; 30% Sabbia	1.10	7.89	8.32
50% Argilla ; 50% Sabbia	0.94	7.14	9.67

Dalla tabella 6.3.4 si evince immediatamente che l'aumento di 100°C nel processo di cottura provoca, rispetto al caso precedente, un maggior ritiro percentuale e, corrispondentemente, un minor quantitativo di acqua assorbita.

Infatti, tutte le miscele analizzate, ricadono all'interno del gruppo BIIb avendo una percentuale di assorbimento di acqua inferiore al 10%.

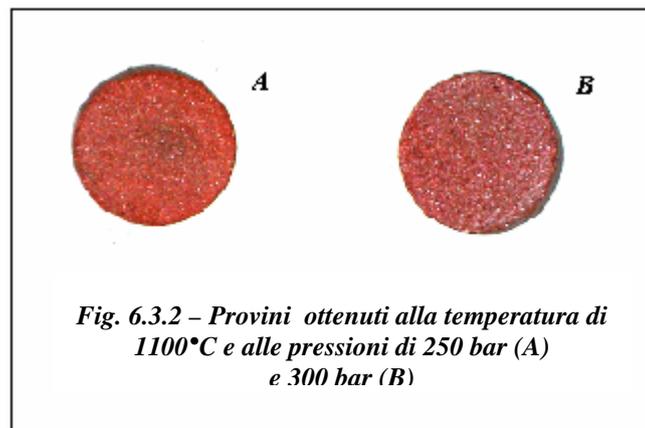
Nella tabella 6.3.5 si riportano i risultato ottenuti per i provini formati con una pressione di 300 bar e cotti alla temperatura di 1100°C.

Tab. 6.3.5 – Miscele ottenute alla pressione di 300 bar e alla temperatura di 1100°C

Miscela	Ritiro dopo essiccamento (%)	Ritiro dopo cottura (%)	Assorbimento d'acqua (%)
90% Argilla ; 10% Sabbia	1.69	6.98	6.91
70% Argilla ; 30% Sabbia	1.18	6.43	8.30
50% Argilla ; 50% Sabbia	1.03	5.91	9.54

Nel passaggio dalla pressione di formatura di 250 bar a quella di 300 bar si assiste, anche in questo caso, ad una analogia negli andamenti e ad un miglioramento nei risultati. Infatti il ritiro dopo cottura risulta essere più contenuto e la percentuale di assorbimento d'acqua fa registrare valori leggermente inferiori a quanto visto nella tabella 6.3.4.

In figura 6.3.2 si riportano i provini cilindrici composti dal 90% di argilla e dal 10% di sabbia, cotti alla temperatura di 1100°C e formati alle pressioni di 250 bar e 300 bar rispettivamente:



Anche sui provini ottenuti alla temperatura di 1100°C e alle pressioni di 250 e 300 bar sono stati annotati il colore, la forma e la friabilità.

- *Colore*: a 1100°C il colore osservato è rosso. Si notano, inoltre, piccole tracce di colore scuro dovute probabilmente ad impurità di natura vegetale presenti nell'impasto di partenza.
- *Forma*: in questo caso i provini ottenuti con le due pressioni non mostrano nessuna variazione di forma superficiale né alcuna alterazione.
- *Friabilità*: la friabilità osservata è quasi nulla. Ciò è dovuto al fatto che alla temperatura di 1100°C la sabbia inizia il suo processo di vetrificazione senza però provocare eccessivi rigonfiamenti, screpolature e vulcanetti sulla superficie del manufatto.

In ultima analisi si propongono i risultati relativi ai provini pressati a 250 bar e 300 bar e cotti alla temperatura di 1200°C (tabella 6.3.6).

Tab. 6.3.6 – Miscele ottenute alla pressione di 250 bar e alla temperatura di 1200°C

Miscela	Ritiro dopo essiccamento (%)	Espansione dopo cottura (%)	Assorbimento d'acqua (%)
90% Argilla ; 10% Sabbia	1.85	9.01	2.81
70% Argilla ; 30% Sabbia	1.08	7.12	3.90
50% Argilla ; 50% Sabbia	1.00	6.16	4.23

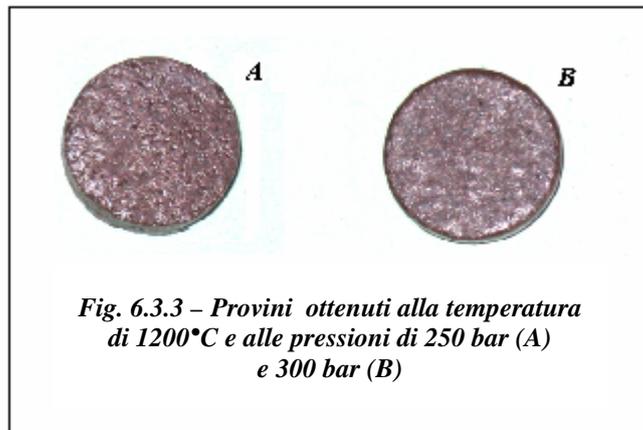
Alla temperatura di 1200°C si osserva che al termine del processo di cottura anziché avere il fenomeno di ritiro si ha il fenomeno dell'espansione. I provini, cioè, per effetto della liquefazione della sabbia, tendono ad espandersi assumendo la caratteristica forma a goccia. La maggiore espansione si registra in corrispondenza dei provini ad elevato contenuto di argilla. A causa della vetrificazione cui il prodotto va incontro si nota anche un netto decremento della percentuale di acqua assorbita. I provini, infatti, ricadono all'interno del gruppo BI, per le miscele ricche di argilla (90%), e nel gruppo BIIB, per le miscele ricche di sabbia (30 – 50%).

La tabella 6.3.7 è relativa alle miscele formate con una pressione di 300 bar.

Tab. 6.3.7 – Miscele ottenute alla pressione di 300 bar e alla temperatura di 1200°C

Miscela	Ritiro dopo essiccamento (%)	Espansione dopo cottura (%)	Assorbimento d'acqua (%)
90% Argilla ; 10% Sabbia	1.77	8.65	2.85
70% Argilla ; 30% Sabbia	1.02	6.98	3.67
50% Argilla ; 50% Sabbia	0.98	6.10	4.01

I risultati mostrati in tabella 6.3.7 confermano l'andamento evidenziato in tabella 6.3.6. Anche in questo caso, infatti, le espansioni dopo cottura tendono a diminuire con l'aumento del quantitativo di sabbia. Discorso inverso, invece, deve essere fatto per la percentuale di assorbimento di acqua: rientrano nel gruppo BI i provini ad elevato quantitativo di argilla (90%), mentre rientrano nel gruppo BIIa i provini restanti. In figura 6.3.3 si riportano i materiali composti dal 90% di argilla e dal 10% di sabbia, cotti alla temperatura di 1200°C e formati alle pressioni di 250 bar e 300 bar rispettivamente:



Su tutti i provini ottenuti alla temperatura di 1200°C e alle pressioni di 250 bar e 300 bar sono stati annotati il colore, la forma e la friabilità.

- *Colore:* si registra un colore rosso molto scuro, dovuto al fatto che ad elevate temperature le fasi componenti la sabbia, a parte il quarzo, vetrificano totalmente. A 1200°C la fase quarzo, invece, si trova come tridimite γ .
- *Forma:* a 1200°C la forma arrotondata viene mantenuta soltanto parzialmente. Inoltre si è osservato che sensibili variazioni di forma si hanno anche sulla zona del provino a contatto diretto con la superficie del forno. Il fatto che la forma nei provini ad alto contenuto di sabbia non rimanga regolare dipende dalla parziale vetrificazione della sabbia stessa. Si ha, infatti, formazione di numerose goccioline di liquido che colando negli interstizi microscopici della matrice argilla-sabbia, deformano il provino arrotondandone gli spigoli. L'espansione dei provini, inoltre, è frutto dell'effetto combinato tra la reazione degenerativa dell'argilla e la suddetta vetrificazione della sabbia. La presenza del quarzo, che a questa temperatura pur trasformandosi in tridimite γ mantiene comunque le sue qualità inerti, blocca una dilatazione del provino che potrebbe essere anche distruttiva.

➤ *Friabilità*: la parziale vetrificazione della sabbia rende tutti i campioni duri e compatti.

In base alle prove effettuate ed ai risultati ottenuti possono essere tratte importanti conclusioni:

1. I provini formati alla pressione di 300 bar hanno la tendenza a subire deformazioni più limitate quando sottoposte a riscaldamento (fase di essiccazione e fase di cottura) rispetto a quelli formati a pressioni inferiori.

2. La temperatura di cottura che ha fornito le migliori caratteristiche in termini di ritiro percentuale, assorbimento d'acqua, colore, forma e friabilità è quella di 1100°C.

A questa temperatura, infatti, i provini hanno una porosità tale da ricadere all'interno del gruppo BIIb. I ritiri dopo cottura sono tutti inferiori al 7% e la superficie del prodotto ceramico risulta essere estremamente compatta. A tutto ciò, inoltre, si aggiunge un colore rosso gradevole dal punto di vista estetico e ideale per la produzione di supporti in pasta rossa.

La temperatura di 1000°C, invece, ha fornito dei risultati poco confortanti sia dal punto di vista di assorbimento d'acqua (quasi tutti i provini ricadono all'interno del gruppo BIII) che di aspetto (la sabbia, non avendo raggiunto la temperatura di vetrificazione, rende ogni provino friabile al tatto).

Alla temperatura di 1200°C si osserva una netta perdita della forma da parte di tutti i provini realizzati. La sabbia, infatti, a temperature così elevate inizia il suo processo di vetrificazione. Si assiste, così, al fenomeno dell'espansione post cottura per ogni miscela analizzata. In termini di porosità, invece, i provini hanno assorbimenti percentuali d'acqua estremamente contenuti (inferiore in tutti i casi al 5%) ma poco importanti se si considera la forte deformazione cui va incontro il materiale. Inoltre il colore si presenta eccessivamente scuro rendendo il prodotto inadeguato ad ogni possibile utilizzo ceramico.

3. Le miscele che hanno fornito i risultati più confortanti sia in termini di assorbimento d'acqua che di ritiro post cottura sono quelle composte da elevate percentuali di argilla (90%) e basse percentuali di sabbia (10%).

Tale dato ha spinto la ricerca a concentrarsi, per lo sviluppo di prodotti ceramici caratterizzati da maggiori superfici (in grado, cioè, di essere sottoposti a prove UNI EN), sullo studio di miscele prevalentemente a base di argilla.

Nella tabella 6.3.8 vengono riassunti i parametri di processo ottimali e le miscele percentuali migliori ottenuti in seguito alla produzione e caratterizzazione dei provini cilindrici pilota.

Tab. 6.3.8 – Parametri di processo e miscele ottimali ottenuti mediante realizzazione di provini cilindrici pilota

Percentuale acqua di impasto (%)	Percentuale di argilla (%)	Percentuale di sabbia (%)	Pressione di formatura (bar)	Temperatura di cottura (°C)
<i>10</i>	<i>> 90</i>	<i>< 10</i>	<i>300</i>	<i>1100</i>

CAPITOLO 7

RICERCA ED OTTIMIZZAZIONE DEI PARAMETRI DI PROCESSO PER LA REALIZZAZIONE DI PIASTRELLE

Le indagini effettuate sulle materie prime nonché gli studi preliminari hanno messo in luce la compatibilità di tali materiali per la produzione di piastrelle. Confortata dai risultati ottenuti, la ricerca è proseguita in modo sistematico individuando ed ottimizzando variabili quali: composizione, pressione di formatura, temperatura di essiccamento, temperatura di cottura e tempo di permanenza in forno, fatte variare di volta in volta alla luce di una attenta analisi e valutazione dei risultati ottenuti.

7.1 REALIZZAZIONE DI PIASTRELLE CERAMICHE RETTANGOLARI

Dalla realizzazione e caratterizzazione dei provini cilindrici pilota è emerso che la temperatura di 1100°C e la pressione di 300 bar rendono il prodotto ceramico poco friabile, con bassi valori di assorbimento d'acqua e assolutamente privo di imperfezioni

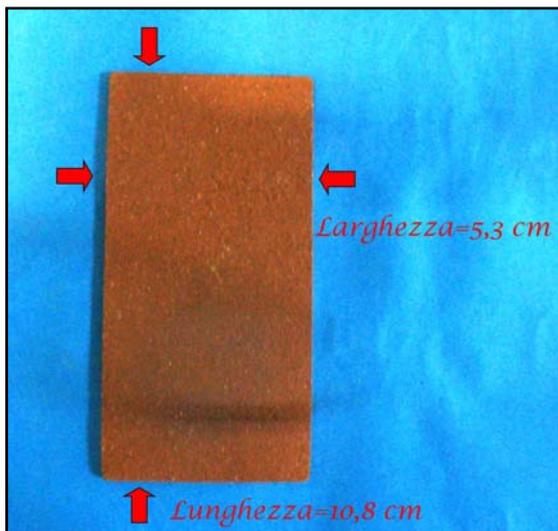


Fig. 7.1.1 – Dimensioni delle piastrelle ottenute

superficiali. Inoltre si è visto che per la preparazione della barbotina la quantità ottimale di acqua di impasto deve essere pari al 10% del peso totale. Si è osservato infatti, che in corrispondenza di tale valore, non si verifica un eccessivo addensamento dei granuli di argilla e il preparato assume ottime proprietà plastiche.

A questo punto sulla base di quanto appreso in precedenza si è passati alla realizzazione di piastrelle di forma

rettangolare (figura 7.1.1) con dimensioni dello stampo pari a 11 cm x 5.5 cm e spessore variabile (in funzione del quantitativo di polvere inserita).

Al termine dell'intero processo ceramico sono state effettuate, su ogni piastrella, una serie di prove facenti riferimento alla normativa UNI-EN.

Le prove eseguite hanno riguardato, in prima analisi, la definizione e la classificazione del prodotto ottenuto, e a queste, poi, si sono aggiunte prove tecnologiche aventi lo scopo di classificare la piastrella e trarre conclusioni sulla relativa qualità commerciale e destinazione d'uso.

Le prove effettuate e i rispettivi riferimenti normativi sono:

- Definizione e classificazione in base al metodo di formatura (UNI EN 87)
- Determinazione delle caratteristiche dimensionali e d'aspetto (UNI EN 98)
- Determinazione dell'assorbimento d'acqua (UNI EN 99)
- Determinazione della resistenza a flessione (UNI EN 100)
- Determinazione della resistenza all'abrasione profonda (UNI EN 102)
- Determinazione della resistenza chimica (UNI EN 106)
- Criteri di accettabilità delle piastrelle prodotte (UNI EN 159)

7.1.1 Determinazione della pressatura ottimale

Il primo aspetto analizzato durante questa fase è stato quello di stabilire la giusta quantità di barbotina da immettere nello stampo della pressa [41]. Dopo alcuni tentativi si è deciso che il peso di materia prima umidificata fosse di circa 75 grammi. In questo modo lo stampo viene ricoperto completamente fino alla sommità senza alcuna perdita di materiale.

Il passo successivo è stato quello di impostare la pressione di esercizio della pressa in modo che coincidesse con la pressione di formatura dei provini ricavati precedentemente. Si ricorda che la pressione ottimale di compattazione dei provini cilindrici pilota è stata pari a 300 bar. Per fare in modo che attraverso lo stampo di dimensioni 11 x 5.5 cm la pressa esercitasse sulla barbotina una pressione di 300 bar, è stata effettuata una conversione. Sapendo che vale l'equivalenza:

$$1 \text{ bar} = 1.02 \frac{\text{Kg}}{\text{cm}^2} \quad \text{si ha che} \quad 300 \text{ bar} = 306 \frac{\text{Kg}}{\text{cm}^2}$$

volendo esercitare una pressione di 300 bar su una sezione pari a 11 x 5.5 cm, il punzone della pressa dovrà esercitare una forza di:

$$306 \frac{\text{Kg}}{\text{cm}^2} \times 11 \text{ cm} \times 5.5 \text{ cm} = 18513 \text{ Kg} \approx 18.5 \text{ ton}$$

una volta noto il valore espresso in tonnellate si entra nella tabella di conversione allegata alla macchina e si legge il valore corrispondente espresso in bar. Nel caso in

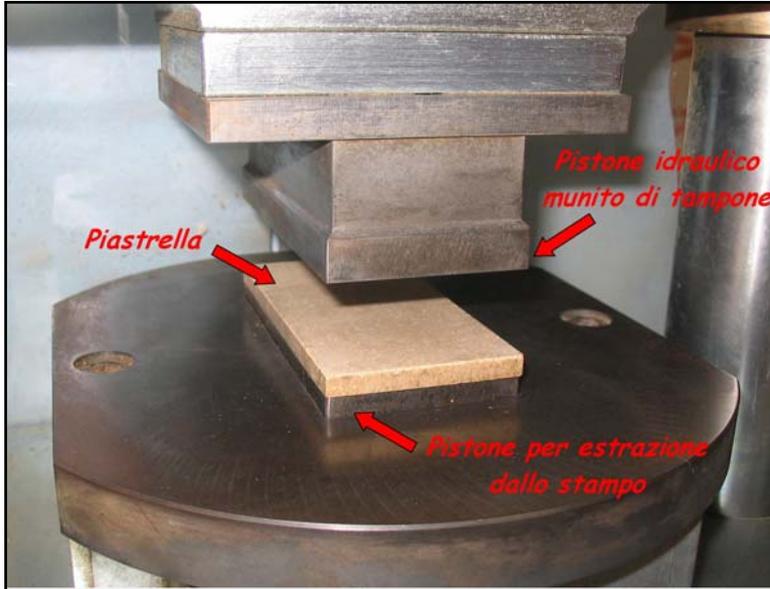


Fig. 7.1.2 – Piastrrella ottenuta dopo il processo di pressatura

esame a 18.5 tonnellate corrispondono 103 bar.

Dopo aver preparato la barbotina, con le stesse modalità descritte nella fase di preparazione dei provini cilindrici, questa è stata caricata nello stampo. Si è prestata molta attenzione al fatto che la barbotina venisse versata in maniera uniforme su tutta l'area

della sagoma. Tale accorgimento è fondamentale al fine di evitare che le piastrelle formate risultassero a spessore variabile e non regolari, a causa della maggiore compattazione in alcuni punti piuttosto che in altri.

La barbotina è stata mantenuta sotto pressa per 2-3 minuti, al termine dei quali l'estrattore inferiore della macchina ha restituito la piastrella appena formata (figura 7.1.2).

Subito dopo l'estrazione si è provveduto alla pesatura e alla misura della lunghezza dei lati e dello spessore. Il controllo dei lati permette di risalire all'espansione dopo pressatura ed è necessario per il controllo del ritiro dopo essiccamento; il controllo dello spessore sui lati A,B,C e D della piastrella, invece, è un parametro rilevante per l'analisi del corretto caricamento dello stampo e permette di tenere sotto controllo il rapporto di compressione soffice/pressato caratteristico dell'impasto (solitamente 2:1). Lo spessore delle piastrelle può cambiare se ci sono variazioni di umidità o di granulometria della polvere.

L'espansione dopo pressatura si calcola mediante la formula seguente:

$$E\% = \frac{L_2 - L_1}{L_1} \cdot 100$$

in cui

L1 = lunghezza dello stampo

L2 = lunghezza del provino misurata dopo pressatura

L'ultimo controllo che è stato fatto su ogni piastrella al termine della fase di pressatura è la *resistenza alla flessione dopo pressa*.

La formula applicata è la seguente:

$$M.O.R = \frac{3 \cdot F \cdot d}{2 \cdot b \cdot h^2} \text{ espressa in [N/mm}^2\text{]}$$

in cui:

F = carico assoluto (in N)

d = distanza fra i coltelli di supporto (mm)

b = larghezza del provino in corrispondenza della sezione di rottura (in mm)

h = spessore minimo in corrispondenza della sezione di rottura (in mm).

Il modulo di rottura (resistenza alla flessione) indica la qualità della pressatura e la sua uniformità. È espresso in N/mm² e normalmente è compreso tra 5 e 10. La resistenza meccanica in verde di impasti per piastrelle per pavimento e/o rivestimento è una proprietà importante, poiché condiziona il comportamento meccanico di tali materiali durante le operazioni che precedono la cottura. In genere, i materiali ceramici verdi o cotti sottoposti a tensioni evidenziano fratture di tipo fragile. Si è sperimentalmente mostrato che la frattura parte da cricche esistenti all'interno del materiale, che potevano essere presenti prima o durante le prove. A seconda del tipo di frattura mostrata, i materiali si possono classificare nel modo seguente [42-43]:

➤ **Fragili**. La frattura si origina da cricche preesistenti nel materiale; deformazione critica, cioè massima deformazione prima della rottura, intorno a 0.1%.

➤ **Semi – fragili**. La frattura ha origine da cricche prodotte o aumentate durante le prove; deformazione critica compresa tra 0.1 e 1%.

➤ **Duttili**. In questo caso, la deformazione critica supera l'1%; si verifica flusso plastico, che può essere considerevole, spesso seguito da un tipo di frattura fragile.

L'origine della rottura dei materiali ceramici può quindi essere imputata alla presenza di cricche intrinseche, microplasticità, oppure ai due effetti congiunti. In questi ultimi due casi, le cricche subcritiche crescono fino ad una dimensione critica per mezzo della microplasticità, dando luogo a frattura fragile.

Sono stati proposti numerosi modelli teorici, al fine di permettere un'interpretazione ed una previsione della resistenza meccanica dei materiali. In tali modelli, la resistenza

meccanica è stata correlata ad alcune caratteristiche delle piastrelle o agglomerati che compongono la polvere per pressatura (dimensioni delle particelle o degli agglomerati, modulo di elasticità, etc.) o ad alcune proprietà del compatto (porosità, modulo di elasticità, etc.). Questi modelli teorici possono essere suddivisi in due grandi gruppi: modelli classici e modelli di propagazione della cricca.

Nei modelli classici in una piastrella essiccata o quasi, le particelle di argilla si trovano a contatto le une con le altre e la resistenza meccanica appare associata a forze o legami a corto raggio di tipo ionico o di Van der Waals, che operano nei punti di contatto, oppure a legami solidi prodotti dalla cristallizzazione dei materiali dissolti [44-45]. Nei modelli basati sulla propagazione della cricca si è assunto che il materiale si rompa proprio a causa della propagazione della cricca, secondo il criterio di Griffith [46]. Molti studiosi pensano che i modelli classici siano inadeguati, poiché non spiegano il meccanismo di rottura osservato nei materiali, né l'indebolimento causato dalle cricche o l'ampia dispersione nella resistenza meccanica a secco trovata in materiali apparentemente identici. Al contrario, i modelli basati sulla teoria di Griffith sono di norma ampiamente accettati.

Nella tabella che segue vengono riportati i valori ottenuti durante la fase di pressatura avvenuta a 300 bar per le miscele che hanno fornito i migliori risultati.

**Tab. 7.1.1 – Miscele ottenute alla pressione di 300 bar –
Risultati relativi alla fase di pressatura**

<i>Miscela</i>	<i>Peso dopo pressatura (gr)</i>	<i>Resistenza a flessione dopo pressatura (N/mm²)</i>	<i>Espansione post pressatura E%</i>	
			<i>Dimensione maggiore</i>	<i>Dimensione minore</i>
100% Argilla	74,74	7,81	0,32	0,32
95% Argilla ; 5% Sabbia	74,77	7,34	0,32	0,23
90% Argilla ; 10% Sabbia	74,75	6,90	0,32	0,23
85% Argilla ; 15% Sabbia	74,67	5,23	0,27	0,18
80% Argilla ; 20% Sabbia	74,65	5,11	0,32	0,32
90% Argilla ; 5% Feldspato ; 5% Sabbia	74,78	6,74	0,32	0,23
85% Argilla ; 10% Feldspato ; 5% Sabbia	74,62	5,19	0,32	0,23
85% Argilla ; 5% Feldspato ; 10% Sabbia	74,62	5,21	0,27	0,18
80% Argilla ; 10% Feldspato ; 10% Sabbia	74,59	4,67	0,25	0,19

Dai dati riportati in tabella 7.1.1 emerge che la pressione di formatura di 300 bar fa assumere ai crudi valori di resistenza a flessione tali da sopportare ampiamente le sollecitazioni cui le piastrelle andranno incontro nel corso dell'intero processo

ceramico. Per la resistenza a flessione post-pressatura la normativa non impone nessun valore ma suggerisce un range ottimale che è compreso tra 5 e 10 N/mm².

Dall'osservazione delle espansioni post pressatura (E%) si nota che nessun valore risulta essere superiore allo 0,40%. Inoltre le differenze di espansione esistenti tra la dimensione maggiore e la dimensione minore risultano essere minime.

Al fine di dimostrare come la pressatura di 300 bar sia quella ottimale, nella tabella 7.1.2 si riportano i risultati ottenuti in corrispondenza di una pressione di formatura pari a 250 bar. Anche in questo caso è necessario fare ricorso all'equivalenza mostrata in precedenza per far sì che la pressione di esercizio della pressa fosse esattamente pari a quella desiderata. Dai calcoli è emerso che la pressa deve essere tarata alla pressione di 86 bar (che è equivalente ad una pressione di 15,4 tonnellate).

**Tab. 7.1.2 – Miscele ottenute alla pressione di 250 bar –
Risultati relativi alla fase di pressatura**

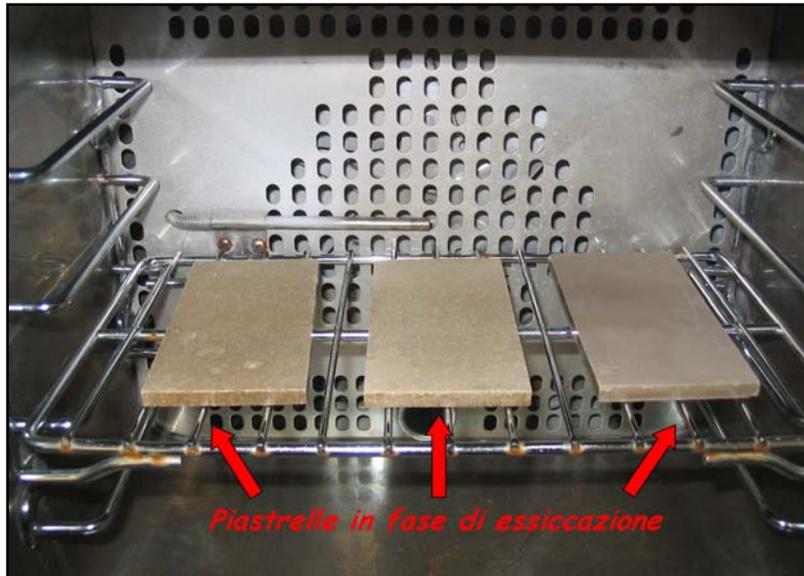
<i>Miscele</i>	<i>Peso dopo pressatura (gr)</i>	<i>Resistenza a flessione dopo pressatura (N/mm²)</i>	<i>Espansione post pressatura E%</i>	
			<i>Dimensione maggiore</i>	<i>Dimensione minore</i>
100% Argilla	74,79	6,21	0,35	0,33
95% Argilla ; 5% Sabbia	74,82	5,93	0,38	0,31
90% Argilla ; 10% Sabbia	74,80	5,20	0,39	0,25
85% Argilla ; 15% Sabbia	74,73	4,39	0,31	0,25
80% Argilla ; 20% Sabbia	74,69	3,87	0,31	0,30
90% Argilla ; 5% Feldspato ; 5% Sabbia	74,84	4,95	0,34	0,27
85% Argilla ; 10% Feldspato ; 5% Sabbia	74,69	4,19	0,32	0,25
85% Argilla ; 5% Feldspato ; 10% Sabbia	74,71	4,30	0,27	0,20
80% Argilla ; 10% Feldspato ; 10% Sabbia	74,61	3,17	0,24	0,21

Dalla tabella 7.1.2 si osserva subito che la resistenza a flessione dopo pressatura assume dei valori nettamente inferiori rispetto a quelli registrati in tabella 6.1.1. Tale dato indica chiaramente come la pressione di formatura pari a 250 bar sia da considerare poco valida poiché non garantisce l'integrità dei manufatti al termine dell'intero processo ceramico.

7.1.2 Essiccazione

Durante questa fase la piastrella viene posta in stufa a 110°C per 24 ore (figura 7.1.3). Al termine del ciclo la piastrella viene tolta dalla stufa, pesata e misurata.

In alcuni casi, all'uscita dal forno, le piastrelle presentano difetti molto visibili sia sulla superficie e che sui bordi dovuti alla comparsa di piccole crepe della lunghezza di circa 0.5 – 1.0 cm e di vulcanetti legati, presumibilmente, alla natura delle materie prime utilizzate e/o alla formulazione dell'impasto.



L'umidità residua del materiale all'uscita

Fig. 7.1.3 – Essiccazione in forno termoventilato operante alla temperatura di 110°C

dell'essiccatoio è necessario tenerla quanto più possibile bassa. Infatti è noto che più basso è il contenuto di acqua, più alta è la resistenza meccanica. In casi limite, quando l'umidità residua è stata troppo alta, alcuni pezzi si sono spezzati durante la fase iniziale del processo di essiccazione. La formula utilizzata per il calcolo dell'umidità residua è:

$$U\% = \frac{P_u - P_s}{P_u} \cdot 100$$

dove:

P_u = peso della piastrella prima dell'essiccamento

P_s = peso della piastrella dopo l'essiccamento

Il *ritiro dopo essiccazione* è l'ultimo parametro ad essere stato definito. Sono stati misurati con un calibro i lati di ogni piastrella (lunghezza e larghezza) e se ne è calcolata la dimensione media. La formula che è stata applicata è la seguente:

$$Re\% = \frac{L_1 - L_2}{L_1} \cdot 100$$

dove:

L_1 = dimensione media dopo pressatura

L_2 = dimensione media dopo essiccamento

Poiché la forma della piastrella è rettangolare per dimensioni medie si intendono i lati uguali a due a due.

La tabella 7.1.3 è relativa ai risultati ottenuti in seguito al processo di essiccamento avvenuto alla temperatura di 110°C e per un tempo di permanenza di 24 ore.

**Tab. 7.1.3 – Miscele essiccate alla temperatura di 110°C per 24 ore –
Risultati relativi alla fase di essiccamento**

<i>Miscela</i>	<i>Peso dopo essiccazione (gr)</i>	<i>Umidità residua U(%)</i>	<i>Ritiro dopo essiccamento (Re%)</i>	
			<i>Dimensione maggiore</i>	<i>Dimensione minore</i>
100% Argilla	65,50	12,36	1,00	0,95
95% Argilla ; 5% Sabbia	65,53	12,36	1,00	0,93
90% Argilla ; 10% Sabbia	65,76	12,03	0,95	0,86
85% Argilla ; 15% Sabbia	65,23	12,64	1,01	0,95
80% Argilla ; 20% Sabbia	65,21	12,65	1,03	0,96
90% Argilla ; 5% Feldspato ; 5% Sabbia	65,94	11,82	0,91	0,84
85% Argilla ; 10% Feldspato ; 5% Sabbia	66,42	10,99	0,86	0,82
85% Argilla ; 5% feldspato ; 10% Sabbia	65,90	11,69	0,86	0,79
80% Argilla ; 10% Feldspato ; 10% Sabbia	65,81	11,61	0,83	0,81

Dalla tabella 7.1.3 si osserva come la progressiva aggiunta di sabbia alla miscela produce una diminuzione del ritiro durante l’essiccamento. Tale dato risulta essere in perfetto accordo con quanto evidenziato anche da Tarì et al [47].

È importante sottolineare la stretta correlazione esistente tra il comportamento in essiccamento e la microstruttura del verde [48]. La determinazione simultanea del ritiro e della perdita di peso, infatti, dipende dalla distribuzione dei pori e dalla loro grandezza media. Per un dato sistema solido – liquido la struttura porosa del colato rappresenta l’unica variabile responsabile della resistenza capillare all’evaporazione [49], mentre gli altri parametri legati all’ambiente circostante (temperatura ed umidità relativa) influiscono unicamente sulla cinetica del processo. Prove di laboratorio condotte sulle dimensioni medie delle particelle hanno dimostrato, inoltre, come l’aumento del diametro delle particelle della sabbia provochi un minor ritiro del prodotto crudo in perfetto accordo con quanto osservato da J.L Amoros et al. [50].

7.1.3 Determinazione della temperatura ottimale di cottura e classificazione delle piastrelle secondo le norme UNI-EN 99 (determinazione dell'assorbimento di acqua) e UNI-EN 100 (determinazione della resistenza a flessione).

Il processo di cottura rappresenta l'ultimo passo dell'intero ciclo di produzione. Il forno opera a temperature superiori a 1000°C con tempo di detenzione, per il materiale da cuocere, mai superiore alle due ore. Al termine di questo processo la maggior parte delle piastrelle ottenute presenta una superficie liscia e priva di difetti (figura 7.1.4). Solo in alcuni casi, che saranno chiariti in seguito, si sono avute delle imperfezioni come ad esempio la presenza di cuore nero (dovuto ad una non corretta degasazione), buchi, spillature e punti neri (dovuti ad una non completa eliminazione delle sostanze organiche volatili e alla decomposizione dei carbonati durante la combustione) [51].

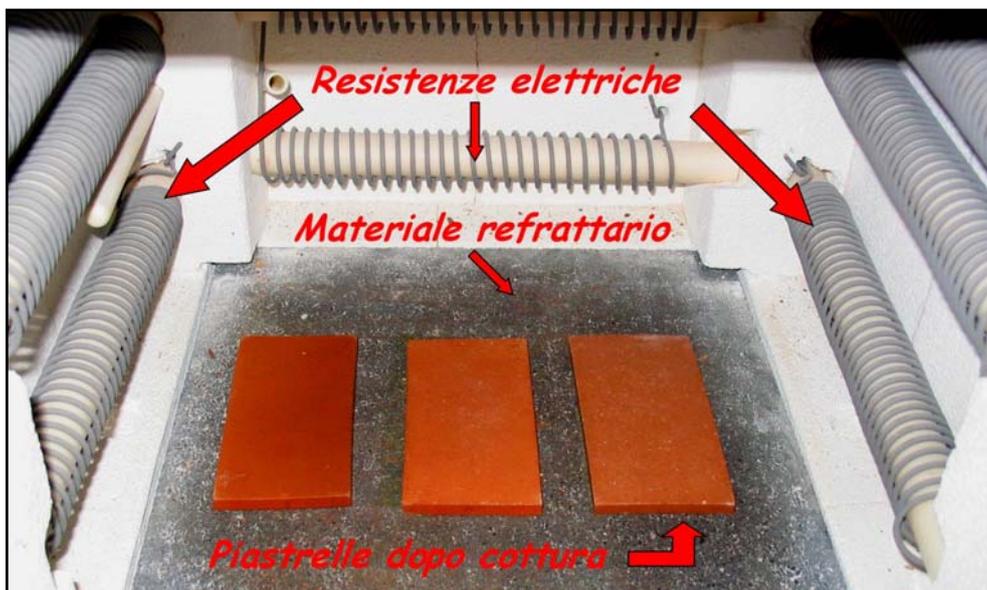


Fig. 7.1.4 – Particolare del forno di cottura

Rare sono state le rotture post-cottura. Nella maggior parte dei casi la rottura è dovuta ad una evaporazione violenta di un cospicuo contenuto d'acqua residua e, poiché in questo studio non si è mai verificato, significa che la precedente fase di essiccazione è stata condotta con efficacia.

Al termine del ciclo di cottura ogni piastrella ottenuta è stata pesata e misurata. La prima analisi effettuata su tutti i materiali è stata la determinazione del *ritiro lineare dopo cottura*. Il ritiro è stato calcolato sulla differenza di dimensioni rispetto alle dimensioni dello stampo della pressa, secondo la formula:

$$R\% = \frac{L_0 - L_3}{L_0} \cdot 100$$

in cui:

L_0 = dimensioni dello stampo della pressa

L_3 = dimensioni della piastrella dopo cottura

Per stabilire il gruppo di appartenenza di ogni piastrella formata si è fatto ricorso alla determinazione dell'*assorbimento d'acqua percentuale*. La formula utilizzata è la seguente:

$$WA\% = \frac{P_2 - P_1}{P_1} \cdot 100$$

dove:

P_1 = peso dei provini al termine del processo di cottura

P_2 = peso dei provini dopo permanenza in acqua

Un parametro strettamente collegato alla percentuale di acqua assorbita è il modulo di rottura (M.O.R.). La prova di resistenza meccanica alla flessione è stata effettuata con l'apposita apparecchiatura su 5 provini subito dopo cottura. La formula applicata è la seguente:

$$M.O.R = \frac{3 \cdot F \cdot d}{2 \cdot b \cdot h^2} \text{ espressa in [N/mm}^2\text{]}$$

in cui:

F = carico assoluto (in N)

d = distanza fra i coltelli di supporto (mm)

b = larghezza del provino in corrispondenza della sezione di rottura (in mm)

h = spessore minimo in corrispondenza della sezione di rottura (in mm).

Le caratteristiche meccaniche rivestono un ruolo di notevole rilievo soprattutto nelle applicazioni delle piastrelle come materiali per pavimento: il pavimento è infatti destinato a sopportare carichi a volte notevoli, fissi e mobili, statici e dinamici.

Il modulo di rottura (M.O.R) è una caratteristica del materiale, e non dipende dalle dimensioni della piastrella (dal formato, o dallo spessore): imponendo dei valori minimi del modulo di rottura, dunque, le norme UNI EN stabiliscono un requisito del materiale costituente la piastrella. È importante tenere in considerazione il fatto che piastrelle dello stesso tipo, dello stesso materiale, con le medesime caratteristiche microstrutturali, ma aventi spessore diverso, presentano il medesimo modulo di rottura, ma un carico di rottura nettamente differente (in particolare, tanto più basso quanto minore è lo

spessore: il carico di rottura, infatti, è proporzionale al quadrato dello spessore). Dunque, a parità di modulo di rottura, quindi a parità di materiale, un ipotetico dimezzamento dello spessore della piastrella ridurrebbe ad ¼ il carico di rottura, cioè il peso, applicato sulla mezzeria, che la piastrella può sopportare. Ai fini del comportamento meccanico delle piastrelle posate la consistenza e la compattezza del sottofondo hanno un'importanza paragonabile a quella della resistenza meccanica delle piastrelle come materiale a se stante: spesso, infatti, rotture localizzate di singole piastrelle sono imputabili alla presenza di cavità al di sotto del materiale ceramico, o a cedimenti, pure localizzati, del sottofondo cui le piastrelle, per la loro rigidità e fragilità (nel senso di incapacità di accettare deformazioni plastiche), non possono adattarsi [52]. La tabella 7.1.4 è relativa alle prove effettuate sulle miscele cotte alla temperatura di 1100°C e mantenute in forno per 120 minuti.

Tab. 7.1.4 – Miscela cotte alla temperatura di 1100°C e tempo di permanenza di 120 minuti – Risultati relativi alle prove post-cottura

<i>Miscela</i>	<i>Peso dopo cottura (gr)</i>	<i>Ritiro lineare dopo cottura (R%)</i>		<i>Assorbimento d'acqua (WA%)</i>	<i>Resistenza a flessione (N/mm²)</i>
		<i>Dimensione maggiore</i>	<i>Dimensione minore</i>		
100% Argilla	59,71	6,54	6,48	4,94	20,65
95% Argilla ; 5% Sabbia	59,88	6,77	6,36	6,3	18,98
90% Argilla ; 10% Sabbia	60,59	5,54	5,47	6,6	16,53
85% Argilla ; 15% Sabbia	59,97	5,77	5,75	6,72	15,61
80% Argilla ; 20% Sabbia	59,74	5,61	5,59	6,59	15,58
90% Argilla ; 5% Feldspato ; 5% Sabbia	60,23	5,70	5,65	6,91	16,41
85% Argilla ; 10% Feldspato ; 5% Sabbia	60,95	5,83	5,81	7,23	15,63
85% Argilla ; 5% Feldspato ; 10% Sabbia	60,31	5,12	5,11	7,11	15,32
80% Argilla ; 10% Feldspato ; 10% Sabbia	60,22	5,02	4,98	7,32	15,01

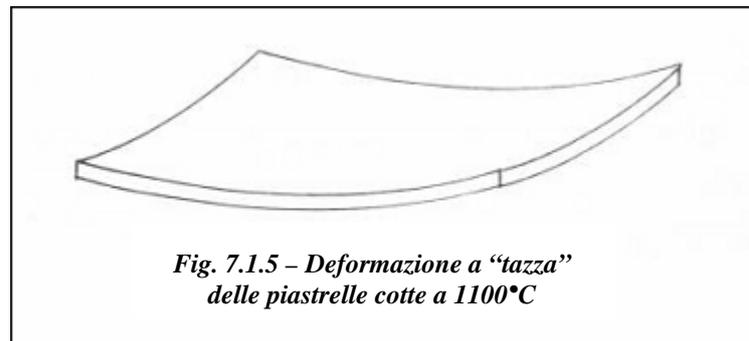
La tabella 7.1.4 mostra i valori ottenuti al termine del processo di cottura. Si è scelto di iniziare dalla temperatura di 1100°C poiché durante la realizzazione dei provini cilindrici pilota è stato il valore in corrispondenza del quale si sono avuti i migliori risultati in termini di assorbimento d'acqua, di friabilità e di aspetto. Analoghe considerazioni possono essere fatte relativamente al tempo di cottura che è stato posto, inizialmente, pari a 120 minuti.

Da quanto esposto in tabella 7.1.4 emerge che il ritiro lineare dopo cottura ha la tendenza a diminuire con l'aumento della percentuale di sabbia, sia lungo la dimensioni maggiore che lungo la dimensione minore. L'aumento percentuale della sabbia, però, se

da una parte riduce il ritiro, dall'altra porta ad una diminuzione della resistenza a flessione. Infatti, in corrispondenza di quantitativi superiori al 15% i valori di resistenza a flessione riscontrati sono inferiori a quelli previsti dalla normativa: 20 N/mm² (su valore singolo) se il gruppo di appartenenza è il BIIa; 16 N/mm² (su valore singolo) se il gruppo di appartenenza è il BIIb; 12 N/mm² (su valore singolo) se il gruppo di appartenenza è il BIII.

Si osserva, inoltre, che gli assorbimenti percentuali d'acqua sono abbastanza contenuti. Si passa, infatti, dal gruppo BIIa (in corrispondenza della miscela composta soltanto da argilla) al gruppo BIIb (per le miscele composte da argilla e sabbia e da argilla, sabbia e feldspato).

Nonostante i buoni risultati ottenuti in termini di porosità e resistenza meccanica, dall'analisi visiva è emerso che le piastrelle ricche di argilla hanno la tendenza a deformarsi lungo il lato maggiore dando luogo al cosiddetto effetto a "tazza". In figura 7.1.5 si riporta il tipo di difetto riscontrato.



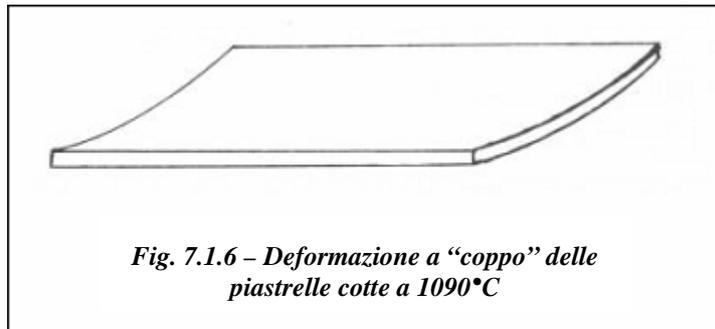
In virtù di quanto detto in precedenza si è deciso procedere modificando la temperatura di cottura lasciando inalterati tutti gli altri parametri del processo ceramico e le miscele di studio [53–54].

La tabella 7.1.5 fa riferimento ai risultati ottenuti in seguito ad una cottura avvenuta a 1090°C, 10 gradi in meno rispetto a quanto visto in tabella 7.1.4. L'intento è quello di avere piastrelle con buone caratteristiche di porosità e resistenza meccanica e limitate deformazioni.

Tab. 7.1.5 – Miscele cotte alla temperatura di 1090°C e tempo di permanenza di 120 minuti – Risultati relativi alle prove post-cottura

Miscele	Peso dopo cottura (gr)	Ritiro lineare dopo cottura (R%)		Assorbimento d'acqua (WA%)	Resistenza a flessione (N/mm ²)
		Dimensione maggiore	Dimensione minore		
100% Argilla	60,89	5,42	5,29	5,91	19,81
95% Argilla ; 5% Sabbia	60,41	5,27	5,15	7,56	17,08
90% Argilla ; 10% Sabbia	60,62	5,14	5,01	8,22	16,11
85% Argilla ; 15% Sabbia	60,29	4,81	4,60	8,59	15,40
80% Argilla ; 20% Sabbia	60,11	3,89	3,74	8,43	15,62
90% Argilla ; 5% Feldspato ; 5% Sabbia	60,43	4,21	3,99	9,87	16,02
85% Argilla ; 10% Feldspato ; 5% Sabbia	60,39	3,82	3,78	10,19	15,23
85% Argilla ; 5% Feldspato ; 10% Sabbia	60,20	3,86	3,71	10,89	15,57
80% Argilla ; 10% Feldspato ; 10% Sabbia	60,11	3,61	3,52	10,92	15,69

Dalla tabella 7.1.5 emerge che la diminuzione di 10°C comporta, in tutti i campioni, un piccolo aumento in termini di assorbimento percentuale d'acqua e, conseguentemente, una diminuzione in termini di resistenza a flessione. In chiave di deformazioni si assiste ad un leggero ingobbamento della piastrella soltanto lungo i lati minori, mentre i due lati maggiori tendono a mantenere la forma senza eccessive distorsioni. Il difetto riscontrato è definito in letteratura a “coppo”. La figura 7.1.6 mostra quanto detto in precedenza.



A causa delle deformazioni a coppo riscontrate è sta necessario diminuire ulteriormente di 10°C la temperatura. La tabella 7.1.6 fa riferimento alle miscele cotte a 1080°C per un tempo di permanenza in forno pari a 120 minuti.

Tab. 7.1.6 – Miscela cotta alla temperatura di **1080°C** e tempo di permanenza di 120 minuti – Risultati relativi alle prove post-cottura

Miscela	Peso dopo cottura (gr)	Ritiro lineare dopo cottura (R%)		Assorbimento d'acqua (WA%)	Resistenza a flessione (N/mm ²)
		Dimensione maggiore	Dimensione minore		
100% Argilla	59,87	5,03	4,92	8,07	19,53
95% Argilla ; 5% Sabbia	59,49	4,40	4,43	9,80	16,89
90% Argilla ; 10% Sabbia	60,41	3,85	3,78	10,25	16,59
85% Argilla ; 15% Sabbia	60,98	3,30	3,21	10,31	16,02
80% Argilla ; 20% Sabbia	58,91	3,53	3,37	11,32	13,32
90% Argilla ; 5% Feldspato ; 5% Sabbia	59,27	2,93	2,93	12,77	13,63
85% Argilla ; 10% Feldspato ; 5% Sabbia	60,96	3,07	2,93	11,17	13,71
85% Argilla ; 5% Feldspato ; 10% Sabbia	60,02	2,42	2,29	10,20	13,88
80% Argilla ; 10% Feldspato ; 10% Sabbia	59,87	3,03	3,92	10,07	13,53

È importante osservare che la diminuzione di temperatura induce, come osservato anche in precedenza, un aumento dell'assorbimento percentuale d'acqua. I migliori risultati si registrano in corrispondenza delle miscele ricche di argilla in cui il valore dell'assorbimento d'acqua riscontrato è inferiore al 10% (le piastrelle ricadono all'interno del gruppo BIIb) e la resistenza a flessione (figura 7.1.7) risulta essere sempre al di sopra di 16 N/mm². L'aumento di sabbia e la presenza del feldspato comportano, invece, un peggioramento in termini di porosità (le piastrelle avendo un assorbimento superiore al 10% ricadono all'interno del gruppo BIII) e una forte diminuzione in termini di resistenza a flessione. È importante notare, però, che tutte le piastrelle ricadenti nel gruppo BIII hanno un valore di resistenza a flessione post cottura sempre superiore a 12 N/mm². Tale valore le rende idonee per poter essere utilizzate come piastrelle da rivestimento.

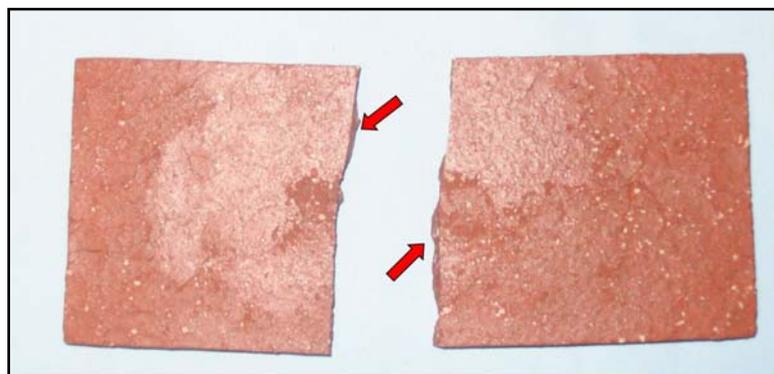


Fig. 7.1.7 – Piastrella dopo la prova di resistenza a flessione

In corrispondenza della temperatura di 1080°C le deformazioni risultano essere nulle sia lungo i lati maggiori che lungo i lati minori. La superficie di ogni provino, inoltre, si manifesta priva di imperfezioni, lesioni e vulcanetti.

Allo scopo di stabilire se i prodotti ottenuti alla temperatura di cottura di 1080°C fossero i migliori è stata effettuata un'ulteriore analisi alla temperatura di cottura 1070°C. I risultati ottenuti vengono proposti in tabella 7.1.7.

Tab. 7.1.7 – Miscele cotte alla temperatura di 1070°C e tempo di permanenza di 120 minuti – Risultati relativi alle prove post-cottura

<i>Miscela</i>	<i>Peso dopo cottura (gr)</i>	<i>Ritiro lineare dopo cottura (R%)</i>		<i>Assorbimento d'acqua (WA%)</i>	<i>Resistenza a flessione (N/mm²)</i>
		<i>Dimensione maggiore</i>	<i>Dimensione minore</i>		
100% Argilla	61,22	5,98	5,97	8,27	18,67
95% Argilla ; 5% Sabbia	61,96	5,03	4,84	9,87	15,89
90% Argilla ; 10% Sabbia	62,2	2,19	2,17	12,01	13,33
85% Argilla ; 15% Sabbia	60,9	2,74	2,72	11,33	13,41
80% Argilla ; 20% Sabbia	60,23	2,70	2,65	12,63	13,26
90% Argilla ; 5% Feldspato ; 5% Sabbia	60,95	2,83	2,81	11,57	13,61
85% Argilla ; 10% Feldspato ; 5% Sabbia	60,31	3,02	3,11	10,56	13,44
85% Argilla ; 5% Feldspato ; 10% Sabbia	60,22	5,98	5,97	12,45	13,81
80% Argilla ; 10% Feldspato ; 10% Sabbia	60,89	5,03	4,84	12,87	13,46

Alla temperatura di 1070°C si osserva un lieve incremento dell'assorbimento percentuale d'acqua. Anche in questo caso, infatti, soltanto le prime due miscele rientrano nel gruppo BIIb (avendo un assorbimento inferiore al 10%) mentre tutte le altre ricadono all'interno del gruppo BIII. Forti differenze rispetto alla tabella 7.1.6 si registrano, invece, in prossimità dei valori di resistenza a flessione. L'unica miscela ad avere un valore superiore a 16 N/mm², fra quante ricadono nel gruppo BIIb, è quella costituita da sola argilla. Tutte le piastrelle ricadenti nel gruppo BIII, pur facendo registrare una diminuzione in termini di resistenza meccanica rispetto al caso precedente, ricadono comunque nel limite imposto da normativa (12 N/mm²).

Anche in corrispondenza di questa temperatura, così come accaduto alla temperatura di 1080°C, le deformazioni riscontrate risultano essere praticamente nulle.

Alla luce di quanto esposto in precedenza la temperatura di 1080°C è da considerarsi nettamente migliore rispetto alla temperatura di 1070°C.

Si fa presente che tutti i risultati relativi alle diverse miscele analizzate e alle varie temperature di cottura provate sono riportate in allegato a questo studio.

Definita la temperatura ottimale di cottura si è cercato di stabilire se il tempo di permanenza nel forno pari a 120 minuti fosse quello più favorevole oppure no. Una possibile riduzione del tempo di permanenza in forno comporterebbe un duplice vantaggio:

- Maggiore produttività giornaliera;
- Notevole risparmio in termini energetici.

7.1.4 Determinazione del tempo ottimale di permanenza in forno

Allo scopo di andare ad identificare il più opportuno tempo di permanenza in forno si è proceduto per “tentativi”. Sono state effettuate una serie di cotture ognuna delle quali con tempi di permanenza via via decrescenti. Alla fine sui prodotti ottenuti sono state valutate le deformazioni, l’assorbimento percentuale di acqua e la resistenza a flessione. Le tabelle che seguono sono relative alle miscele cotte alla temperatura di 1080°C e fatte permanere in forno per un tempo di 60, 30 e 15 minuti.

Tab. 7.1.8 – Miscela cotte alla temperatura di 1080°C e tempo di permanenza di 60 minuti – Risultati relativi alle prove post-cottura

<i>Miscela</i>	<i>Peso dopo cottura (gr)</i>	<i>Ritiro lineare dopo cottura (R%)</i>		<i>Assorbimento d'acqua (WA%)</i>	<i>Resistenza a flessione (N/mm²)</i>
		<i>Dimensione maggiore</i>	<i>Dimensione minore</i>		
100% Argilla	61,09	5,35	5,22	6,89	21,83
95% Argilla ; 5% Sabbia	61,78	5,02	4,88	8,06	20,61
90% Argilla ; 10% Sabbia	61,07	3,65	3,50	9,41	17,44
85% Argilla ; 15% Sabbia	61,76	2,86	2,81	9,70	16,82
80% Argilla ; 20% Sabbia	60,94	3,66	3,61	9,52	16,11
90% Argilla ; 5% Feldspato ; 5% Sabbia	60,48	3,39	3,22	10,38	17,13
85% Argilla ; 10% Feldspato ; 5% Sabbia	60,85	3,48	3,34	10,93	13,34
85% Argilla ; 5% Feldspato ; 10% Sabbia	60,98	2,51	2,98	11,48	14,25
80% Argilla ; 10% Feldspato ; 10% Sabbia	60,91	2,67	2,59	12,33	15,76

Tab. 7.1.9 – Miscela cotta alla temperatura di 1080°C e tempo di permanenza di 30 minuti – Risultati relativi alle prove post-cottura

Miscela	Peso dopo cottura (gr)	Ritiro lineare dopo cottura (R%)		Assorbimento d'acqua (WA%)	Resistenza a flessione (N/mm ²)
		Dimensione maggiore	Dimensione minore		
100% Argilla	59,43	3,85	4,68	8,08	20,74
95% Argilla ; 5% Sabbia	60,18	3,99	3,98	8,96	15,35
90% Argilla ; 10% Sabbia	60,62	3,15	2,77	11,07	16,42
85% Argilla ; 15% Sabbia	60,98	2,79	2,82	10,68	13,10
80% Argilla ; 20% Sabbia	59,69	3,16	3,14	11,84	13,71
90% Argilla ; 5% Feldspato ; 5% Sabbia	59,55	2,98	2,84	12,21	17,64
85% Argilla ; 10% Feldspato ; 5% Sabbia	60,18	2,61	2,52	12,98	13,11
85% Argilla ; 5% Feldspato ; 10% Sabbia	59,98	2,15	2,06	13,39	13,74
80% Argilla ; 10% Feldspato ; 10% Sabbia	59,81	2,13	2,00	13,81	13,32

Tab. 7.1.10 – Miscela cotta alla temperatura di 1080°C e tempo di permanenza di 15 minuti – Risultati relativi alle prove post-cottura

Miscela	Peso dopo cottura (gr)	Ritiro lineare dopo cottura (R%)		Assorbimento d'acqua (WA%)	Resistenza a flessione (N/mm ²)
		Dimensione maggiore	Dimensione minore		
100% Argilla	59,79	4,31	4,22	9,45	15,36
95% Argilla ; 5% Sabbia	60,18	3,99	3,99	9,82	15,16
90% Argilla ; 10% Sabbia	60,51	3,30	3,23	10,56	10,60
85% Argilla ; 15% Sabbia	60,59	2,93	2,84	11,70	12,29
80% Argilla ; 20% Sabbia	60,24	3,53	3,25	10,77	11,10
90% Argilla ; 5% Feldspato ; 5% Sabbia	59,93	3,21	3,16	11,53	13,55
85% Argilla ; 10% Feldspato ; 5% Sabbia	60,60	3,34	3,34	10,45	11,72
85% Argilla ; 5% Feldspato ; 10% Sabbia	60,35	2,79	2,79	12,34	15,35
80% Argilla ; 10% Feldspato ; 10% Sabbia	59,73	2,34	2,29	12,73	12,45

Dal confronto tra le tabelle 7.1.6, 7.1.8, 7.1.9 e 7.1.10 appare evidente che i migliori risultati si ottengono in corrispondenza del tempo di permanenza in forno pari a 60 minuti.

I risultati relativi alla deviazione ammissibile percentuale della larghezza, lunghezza e spessore per le piastrelle cotte con diversi tempi di permanenza in forno (120, 30 e 15 minuti) sono riportate nelle tabelle in allegato.

Dalla tabella 7.1.7 emerge che le miscele ricadenti all'interno del gruppo BIIb sono quattro (due in più rispetto a quanto accadeva con in tabella 7.1.6, relativa ad un tempo di cottura di 120 minuti).

Le resistenze a flessione mostrano dei valori nettamente superiori rispetto a quelli visti in tabella 7.1.6 (su nove miscele soltanto tre non superano il valore imposto da normativa, mentre nel caso precedente le miscele che non superavano il limite erano cinque).

In chiave di deformazione non si nota alcuna differenza tra le piastrelle ottenute dopo un tempo di permanenza di 60 minuti e quelle ottenute dopo un tempo di permanenza di 120 minuti. In entrambi i casi le deformazioni sono completamente assenti.

In base a quanto documentato fin'ora si può affermare che la temperatura ottimale di cottura risulta essere pari a 1080°C mentre il tempo efficiente di permanenza nel forno deve essere di 60 minuti.

7.1.5 Spettrografia elettronica a scansione (SEM) delle migliori miscele

Nelle figure 7.1.8 – 7.1.11 si riportano le microscopie elettroniche a scansione delle piastrelle che, al termine del processo di cottura, hanno fornito i migliori risultati. Sulla parte destra di ogni figura è riportato il back scattering del campione analizzato. Il back scattering permette di visualizzare eventuali difetti superficiali.

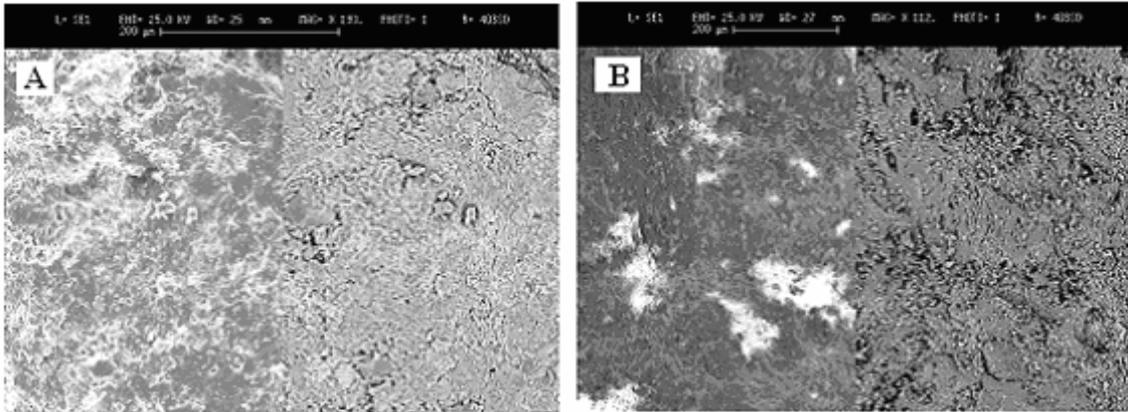


Fig. 7.1.8 – Spettrografia al SEM delle miscele composte da 100% Argilla (A); 95% Argilla e 5% Sabbia (B)

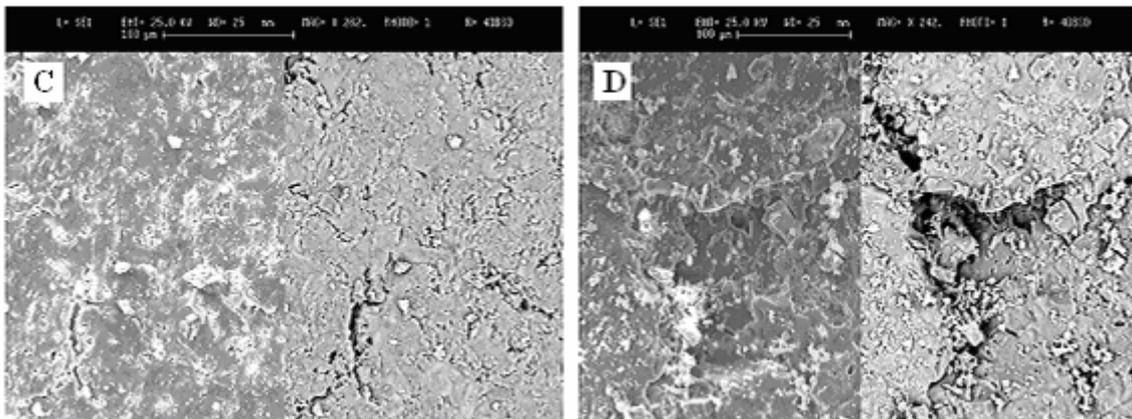


Fig. 7.1.9 – Spettrografia al SEM delle miscele composte da 90% Argilla e 10% Sabbia (C); 85% Argilla e 15% Sabbia (D)

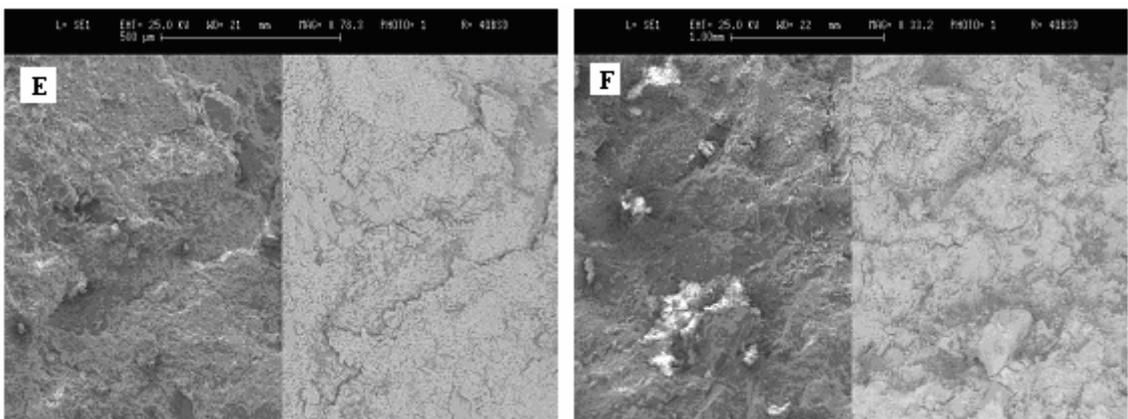


Fig. 7.1.10 - Spettrografia al SEM delle miscele composte da 90% Argilla; 5% Feldspato; 5% Sabbia (E); 85% Argilla; 10 Feldspato; 5% Sabbia (F)

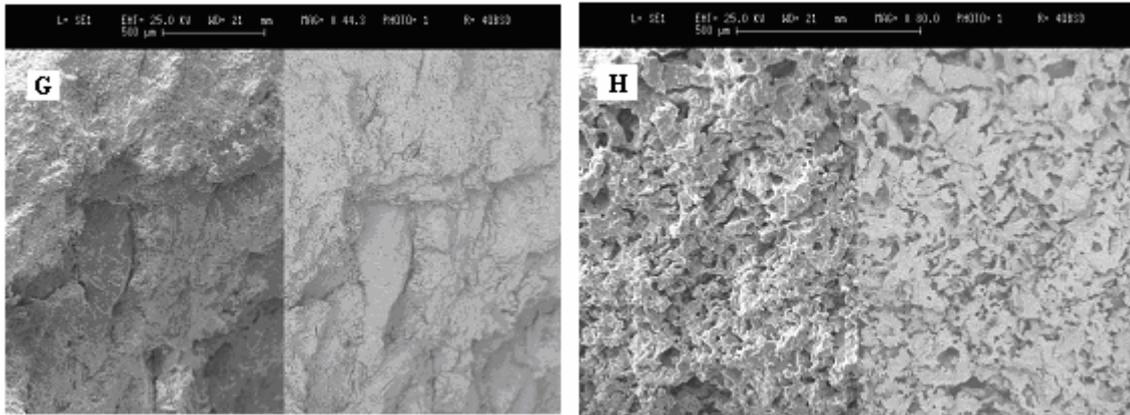


Fig. 7.1.11 - Spettrografia al SEM delle miscele composte da 85% Argilla; 5% Feldspato; 10% Sabbia (G); 80% Argilla; 10% Feldspato; 10% Sabbia (H)

Tutte le spettrografie al SEM sono relative a miscele pressate a 300 bar, essiccate a 110°C, cotte alla temperatura di 1080°C e aventi un tempo di permanenza in forno di cottura pari a 120 minuti.

Le osservazioni al microscopio elettronico a scansione delle superfici delle piastrelle consentono di meglio comprendere e correlare i risultati ottenuti. Le immagini SEM riportate in figura 7.1.8 e 7.1.9 sono relative alle miscele costituite soltanto da argilla e sabbia, mentre le immagini riportate in figura 7.1.10 e 7.1.11 sono relative alla miscele composte da argilla, sabbia e feldspato.

Alla temperatura di 1080°C la microstruttura di quasi tutte le tipologie dei campioni risulta essere particolarmente compatta, presentando soltanto nelle miscele ricche di sabbia porosità interconnesse e piccole porosità chiuse di geometria variabile. I campioni A e B (figura 7.1.8) non presentano un eccessivo numero di microfratture. Nei campioni C e D (figura 7.1.9) si osservano, invece, aree di materiale ove è possibile individuare i singoli grani dell'impasto di partenza non completamente fusi. Sono inoltre presenti vere e proprie discontinuità strutturali che possono favorire, sotto determinate condizioni di sollecitazione, l'intensificazione delle tensioni e rappresentare quindi un pericoloso innesco di frattura [55]. Queste difettosità di rilevanti dimensioni non contribuiscono però, in qualità di porosità chiuse, ad incrementare i valori di assorbimento d'acqua. L'aumento di fessure registrato in corrispondenza dei campioni denominati C e D è dovuto, probabilmente, ad una eccessiva presenza di sabbia nell'impasto che ne impedisce la giusta compattazione.

Le microscopie riportate nelle figure 7.1.10 e 7.1.11 sono relative alle miscele contenenti oltre all'argilla e alla sabbia anche il feldspato. Si può notare come la

progressiva diminuzione di argilla ed il conseguente aumento di feldspato provochino nella struttura un lento ma progressivo peggioramento. Significativa è l'immagine riportata in figura 7.1.11–H. In questo caso, infatti, si osserva una superficie ricca di micro fessure che conferiscono al manufatto una scarsa resistenza a livello meccanico. Tali fessure, inoltre, non sono presenti soltanto sulla superficie della piastrella ma hanno la tendenza a svilupparsi anche al suo interno.

La figura 7.1.12 mostra le piastrelle ottenute al termine del processo di cottura avvenuto a 1080°C. Sono stati riportati soltanto i manufatti composti da argilla e sabbia che hanno fornito i migliori risultati.

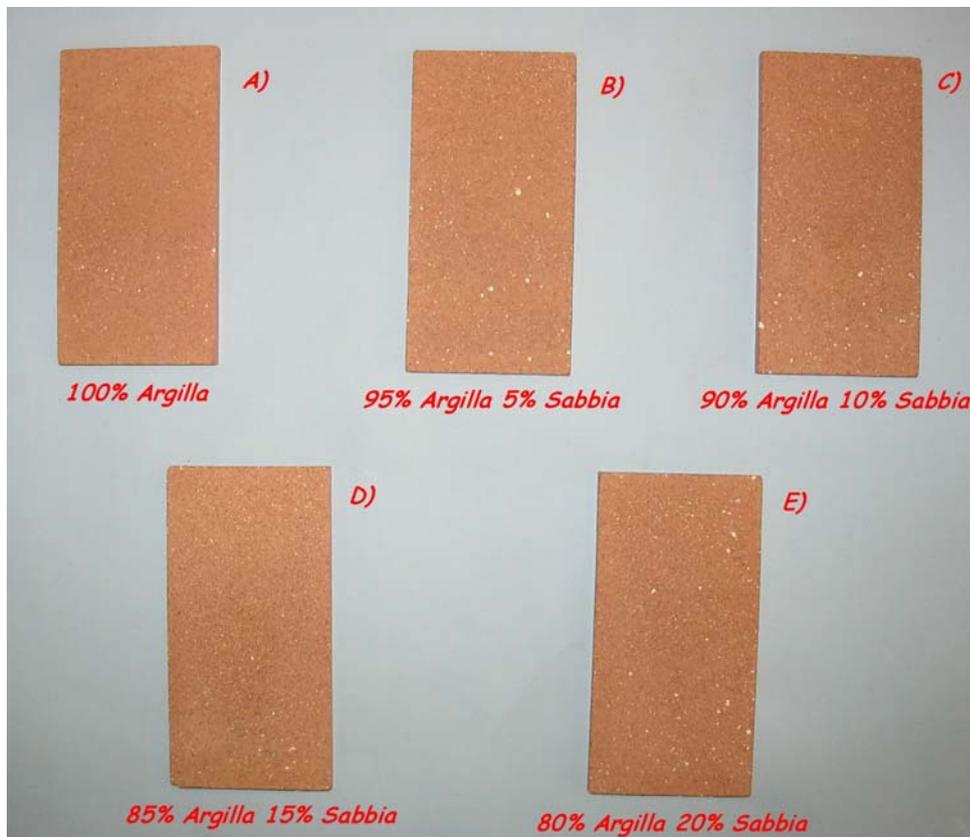


Fig. 7.1.12 – Immagine relativa alle piastrelle composte in percentuali variabili da argilla e sabbia (p=300 bar, T=1080°C, t=120 minuti)

7.1.6 Caratterizzazione delle piastrelle mediante le prove UNI-EN 98 (caratteristiche dimensionali e d'aspetto), UNI-EN 102 (resistenza all'abrasione profonda) e UNI-EN 106 (resistenza chimica).

A questo punto tutte le nove miscele pressate a 300 bar, essiccate per 24 ore alla temperatura di 110° e cotte alla temperatura di 1080°C per un tempo di permanenza in forno pari a 60 minuti sono state sottoposte ad ulteriori prove.

In particolare si è provveduto alla determinazione delle caratteristiche dimensionali delle piastrelle andando a calcolare la deviazione percentuale della lunghezza, della larghezza e dello spessore (in valori medi) dalla dimensione di fabbricazione (W) secondo la norma UNI-EN 98, successivamente è stata calcolata la resistenza all'abrasione profonda (per piastrelle non smaltate) seguendo la norma UNI-EN 102 ed infine la resistenza all'attacco chimico rispettando quanto prescritto dalla norma UNI-EN 106.

La tabella 7.1.11 riporta le caratteristiche dimensionali ottenute al termine del processo di cottura avvenuto alla temperatura di 1080°C. Per la realizzazione della prova si è utilizzato un calibro di precisione mentre il numero di piastrelle investigate per ogni miscela è stato pari a dieci. Il procedimento è consistito nel misurare ogni lato della piastrella a 5 mm dagli spigoli al fine di ottenere i valori di lunghezza e larghezza mentre lo spessore è stato misurato su ogni lato di ogni piastrella prendendo su ciascun lato il valore maggiore riscontrato. Si ricorda che le dimensioni di fabbricazione (W) della piastrella sono: lunghezza pari a 11 cm, larghezza pari a 5,5 cm e spessore (ottenuto considerando 75 grammi di barbotina) pari a 0,574 cm.

Tab. 7.1.11 – Deviazione ammissibile (%) della larghezza, lunghezza e spessore delle piastrelle cotte alla temperatura di 1080°C e tempo di permanenza pari a 60 minuti

<i>Miscela</i>	<i>Larghezza Lunghezza Spessore</i>			<i>Deviazione Deviazione Deviazione</i>		
	<i>(cm)</i>	<i>(cm)</i>	<i>(cm)</i>	<i>Larghezza</i>	<i>Lunghezza</i>	<i>Spessore</i>
100% Argilla	5,173	10,360	0,551	5,955	5,818	3,963
95% Argilla;5% Sabbia	5,205	10,420	0,551	5,364	5,273	3,963
90% Argilla;10% Sabbia	5,273	10,555	0,559	4,136	4,045	2,657
85% Argilla;15% Sabbia	5,243	10,520	0,561	4,682	4,364	2,221
80% Argilla;20% Sabbia	5,240	10,510	0,559	4,727	4,455	2,613
90% Argilla;5% Feldspato;5% Sabbia	5,270	10,542	0,552	4,182	4,159	3,746
85% Argilla;10% Feldspato;5% Sabbia	5,280	10,585	0,555	4,000	3,773	3,310
85% Argilla;5% Feldspato;10% Sabbia	5,275	10,552	0,562	4,091	4,068	2,003
80% Argilla;10% Feldspato;10% Sabbia	5,332	10,662	0,558	3,045	3,068	2,657

Dalla tabella 7.1.11 si osserva che i valori percentuali di deviazione della larghezza, lunghezza e spessore hanno la tendenza a diminuire con l'aumentare della percentuale di sabbia. Ciò induce a pensare che la sabbia gioca un ruolo determinante nel mantenimento della forma della piastrella. Le maggiori distorsioni, infatti, si registrano in corrispondenza dei manufatti privi o con scarse percentuali di sabbia. Tali distorsioni, comunque ridotte, non pregiudicano l'estetica del manufatto che risulta essere molto gradevole.

La tabella 7.1.12 è relativa ai risultati ottenuti al termine della prova di abrasione profonda.

Tab. 7.1.12 – Miscele cotte alla temperatura di 1080°C e tempo di permanenza di 60 minuti – Risultati relativi al volume di materiale abraso

<i>Miscela</i>	<i>Lunghezza traccia (mm)</i>	<i>Volume di materiale abraso (mm³)</i>
100% Argilla	33.11	302.00
95% Argilla ; 5% Sabbia	34.02	330.00
90% Argilla ; 10% Sabbia	36.62	409.00
85% Argilla ; 15% Sabbia	38.93	500.00
80% Argilla ; 20% Sabbia	39.51	520.00
90% Argilla ; 5% Feldspato ; 5% Sabbia	36.94	427.00
85% Argilla ; 10% Feldspato ; 5% Sabbia	39.01	500.00
85% Argilla ; 5% Feldspato ; 10% Sabbia	38.49	481.00
80% Argilla ; 10% Feldspato ; 10% Sabbia	40.10	540.00

Al termine della prova, secondo la norma UNI-EN 102, si è misurato mediante calibro il solco lasciato sulla piastrella dal disco abrasivo e, successivamente, si è calcolato il volume ad esso corrispondente in termini di materiale abraso.

Tale volume è stato calcolato dalla lunghezza l della corda dell'impronta utilizzando la seguente formula:

$$V = \frac{\pi\alpha}{180} - \text{sen}\alpha \frac{hd^2}{8}$$

dove: $\sin \frac{\alpha}{2} = \frac{l}{d}$

d è il diametro del disco rotante (in mm);

h è lo spessore del disco rotante (in mm);

α è l'angolo (in gradi) sotteso al centro del disco rotante della corda;

l è la lunghezza della corda (in mm);

I dati riportati in tabella 7.1.12 mostrano come all'aumentare della percentuale di sabbia e di feldspato il volume di materiale abraso tende ad aumentare in maniera significativa. Tutti i risultati ottenuti rientrano, comunque, all'interno del limite previsto dalla normativa. La norma, infatti, impone che il volume massimo di materiale abraso debba essere di 540 mm^3 (per le piastrelle ricadenti all'interno del gruppo BIIb, mentre per le piastrelle appartenenti al gruppo BIII non esiste un limite preciso).

Il comportamento dei materiali registrato durante la prova di abrasione è in perfetta assonanza con quanto osservato nella tabella 7.1.8: anche questa prova, infatti, dimostra che i migliori risultati si ottengono in corrispondenza delle piastrelle con nulla o bassa percentuale di sabbia.

La figura 7.1.13 mostra il solco lasciato sulla piastrella al termine della prova di abrasione.

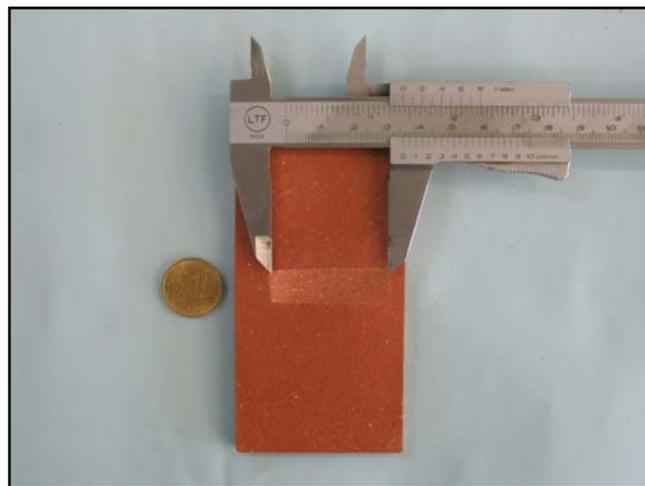


Fig. 7.1.13 – Solco lasciato in seguito alla prova di abrasione

La prova UNI-EN 106 permette di determinare la resistenza chimica delle piastrelle in seguito a contatto prolungato (28 gironi) con soluzioni acquose di prova. Nel caso in esame sono stati utilizzati prodotti chimici di uso domestico. La soluzione è stata determinata nel modo seguente:

- Soluzione di cloruro di ammonio, 100 g/l
- Soluzione di agente detergente preparata come segue:
 - Carbonato di sodio anidro 33% (m/m);
 - Perborato di sodio 7% (m/m);
 - Soluzione di silicato di sodio con massa volumica di 1.33 g/cm^3 7% (m/m);

Scaglie di sapone di oleato di sodio 30% (m/m);

(il sapone è stato preparato da soluzione concentrata di idrossido di sodio ed acido oleico nelle proporzioni di 2.6 e 18.5 grammi rispettivamente)

Acqua distillata o deionizzata 23%;

100 g di questo agente detergente contengono 70 g di sostanza secca. Usarlo in concentrazioni di 10 g di sostanza secca al litro. La soluzione di prova è stata preparata subito prima dell'uso. Per ogni miscela sono stati considerati cinque campioni di prova. Per la descrizione accurata della prova si rimanda al capitolo relativo alle norme UNI-EN.

Al termine della prova si è osservato quanto segue:

100% Argilla

- ✓ Descrizione piastrelle: Colore rosso scuro, dimensioni circa 5,24 x 10,21 e spessore circa 0,50 cm avente forma rettangolare leggermente incurvata ai lati.
- ✓ Soluzioni di prova usate: Prodotti chimici di uso domestico.
- ✓ Numero di campioni di prova : 5
- ✓ Numero di campioni di prova danneggiati dalla soluzione di prova : 2
- ✓ Cambiamenti visibili sulla superficie di esercizio come risultato della prova : Tracce di alone biancastro sul lato inferiore della piastrella.
- ✓ Cambiamenti visibili sui bordi : Presenza di alone biancastro sui bordi di due delle 5 piastrelle.

95 % Argilla ; 5 % Sabbia

- ✓ Descrizione piastrelle: Colore rosso scuro, dimensioni circa 5,31 x 10,35 e spessore circa 0,53 cm avente forma rettangolare priva di deformazioni.
- ✓ Soluzioni di prova usate: Prodotti chimici di uso domestico.
- ✓ Numero di campioni di prova : 5
- ✓ Numero di campioni di prova danneggiati dalla soluzione di prova : 1
- ✓ Cambiamenti visibili sulla superficie di esercizio come risultato della prova : Presenza di alone biancastro sul lato inferiore della piastrella.
- ✓ Cambiamenti visibili sui bordi : Presenza di alone biancastro sul lato sinistro di una delle 5 piastrelle tendente ad assottigliarsi lungo il percorso di salita.

90 % Argilla ; 10 % Sabbia

- ✓ Descrizione piastrelle: Colore rosso scuro, dimensioni circa 5,40 x 10,19 e spessore circa 0,54 cm avente forma rettangolare priva di deformazioni.
- ✓ Soluzioni di prova usate: Prodotti chimici di uso domestico.
- ✓ Numero di campioni di prova : 5
- ✓ Numero di campioni di prova danneggiati dalla soluzione di prova : 1
- ✓ Cambiamenti visibili sulla superficie di esercizio come risultato della prova : Presenza di tracce gialle sul retro della piastrella .
- ✓ Cambiamenti visibili sui bordi : Nessuno.

85 % Argilla ; 15 % Sabbia

- ✓ Descrizione piastrelle: Colore rosso scuro, dimensioni circa 5,45 x 10,50 e spessore circa 0,545 cm avente forma rettangolare.
- ✓ Soluzioni di prova usate: Prodotti chimici di uso domestico.
- ✓ Numero di campioni di prova : 5
- ✓ Numero di campioni di prova danneggiati dalla soluzione di prova : 1
- ✓ Cambiamenti visibili sulla superficie di esercizio come risultato della prova : Alone biancastro sulla superficie di esercizio
- ✓ Cambiamenti visibili sui bordi : Sporadiche tracce di colore bianco.

80% Argilla ; 20% Sabbia

- ✓ Descrizione piastrelle: Colore rosso, dimensioni circa 5,41 x 10,53 e spessore circa 0,55 cm avente forma rettangolare.
- ✓ Soluzioni di prova usate: Prodotti chimici di uso domestico.
- ✓ Numero di campioni di prova : 5
- ✓ Numero di campioni di prova danneggiati dalla soluzione di prova : 0
- ✓ Cambiamenti visibili sulla superficie di esercizio come risultato della prova : Nessuno
- ✓ Cambiamenti visibili sui bordi : Nessuno.

90% Argilla ; 5% Feldspato ; 5% Sabbia

- ✓ Descrizione piastrelle: Colore rosso chiaro, dimensioni circa 5,42 x 10,29 e spessore circa 0,55 cm avente forma rettangolare priva di deformazioni.
- ✓ Soluzioni di prova usate: Prodotti chimici di uso domestico.
- ✓ Numero di campioni di prova : 5
- ✓ Numero di campioni di prova danneggiati dalla soluzione di prova : 1

- ✓ Cambiamenti visibili sulla superficie di esercizio come risultato della prova : Alone biancastro presente prevalentemente al centro della superficie di esercizio.
- ✓ Cambiamenti visibili sui bordi : Nessuno.

85 % Argilla ; 10 % Feldspato ; 5 % Sabbia

- ✓ Descrizione piastrelle: Colore rosso chiaro, dimensioni circa 5,24 x 10,28 e spessore circa 0,545 cm avente forma rettangolare.
- ✓ Soluzioni di prova usate: Prodotti chimici di uso domestico.
- ✓ Numero di campioni di prova : 5
- ✓ Numero di campioni di prova danneggiati dalla soluzione di prova : 2
- ✓ Cambiamenti visibili sulla superficie di esercizio come risultato della prova : Nessuno
- ✓ Cambiamenti visibili sui bordi : Alone di colore giallastro con una forte tendenza ad aumentare verso l'alto.

85 % Argilla ; 5 % Feldspato ; 10 % Sabbia

- ✓ Descrizione piastrelle: Colore rosso, dimensioni circa 5,27 x 10,33 e spessore circa 0,545 cm forma rettangolare.
- ✓ Soluzioni di prova usate: Prodotti chimici di uso domestico.
- ✓ Numero di campioni di prova : 5
- ✓ Numero di campioni di prova danneggiati dalla soluzione di prova : 1
- ✓ Cambiamenti visibili sulla superficie di esercizio come risultato della prova : Nessuno
- ✓ Cambiamenti visibili sui bordi : Alone di colore giallastro con una leggera tendenza ad aumentare verso l'alto.

80 % Argilla ; 10 % Feldspato ; 10 % Sabbia

- ✓ Descrizione piastrelle: Colore rosso chiaro, dimensioni circa 5,29 x 10,50 e spessore circa 0,545 cm forma rettangolare.
- ✓ Soluzioni di prova usate: Prodotti chimici di uso domestico.
- ✓ Numero di campioni di prova : 5
- ✓ Numero di campioni di prova danneggiati dalla soluzione di prova : 0
- ✓ Cambiamenti visibili sulla superficie di esercizio come risultato della prova : Nessuno
- ✓ Cambiamenti visibili sui bordi : Nessuno.

Al termine della prova UNI-EN 106 è emerso che soltanto alcune delle piastrelle analizzate hanno presentato alterazioni superficiali e visibili ad occhio nudo. In figura 7.1.14 si riportano i principali difetti riscontrati.

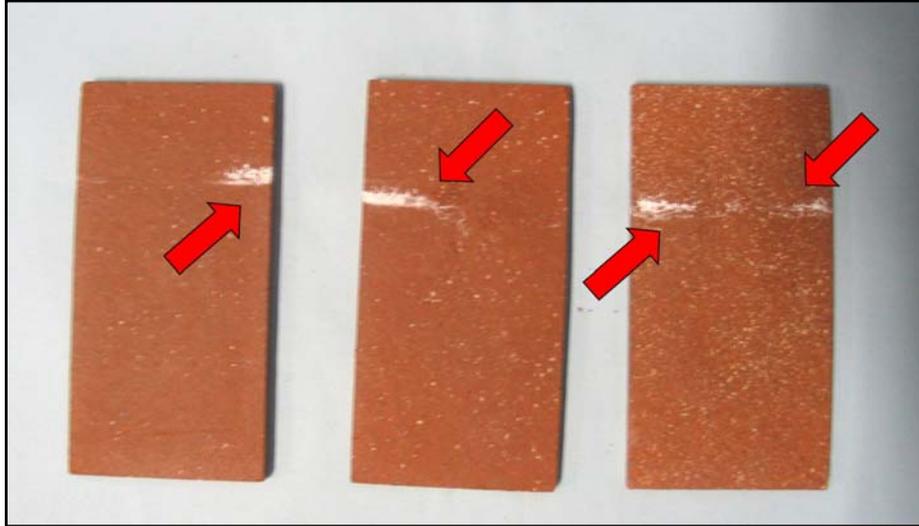


Fig. 7.1.14 – Tracce di alone biancastro sulla superficie di alcune piastrelle

In base a tutte le prove effettuate sulle piastrelle di forma rettangolare si possono trarre le seguenti conclusioni:

- Percentuale ottimale acqua di impasto: 10% in peso;
- Quantità ottimale di barbotina da utilizzare ai fini della pressatura: 75 grammi;
- Pressione ottimale di formatura: 300 bar;
- Temperatura ottimale in fase di essiccazione: 110°C;
- Tempo di permanenza in fase di essiccazione: 24 ore;
- Temperatura ottimale di cottura: 1080°C;
- Tempo ottimale di permanenza in forno: 60 minuti;
- Percentuale ottimale di argilla nell'impasto di partenza: superiore all'85%;
- Percentuale ottimale di sabbia nell'impasto di partenza: inferiore al 15%;
- Percentuale ottimale di feldspato nell'impasto di partenza: inferiore al 10%.

7.1.7 Influenza della temperatura sulle caratteristiche del prodotto finale – Rassegna fotografica

In ultima analisi si riportano alcune immagini relative a piastrelle ottenute a diverse temperature di cottura. Lo scopo di tali immagini è quello di dimostrare come la temperatura giochi un ruolo fondamentale nell'ottenimento del prodotto finale. Piccole variazioni del gradiente termico provocano, infatti, notevoli differenze sia dal punto di vista meccanico che estetico. La figura 7.1.15 mostra piastrelle costituite dal 90% di argilla e 10% di sabbia cotte a differenti temperature. La figura 7.1.16 evidenzia, invece, i cambiamenti esistenti tra due piastrelle aventi una differenza termica di soli 200°C.

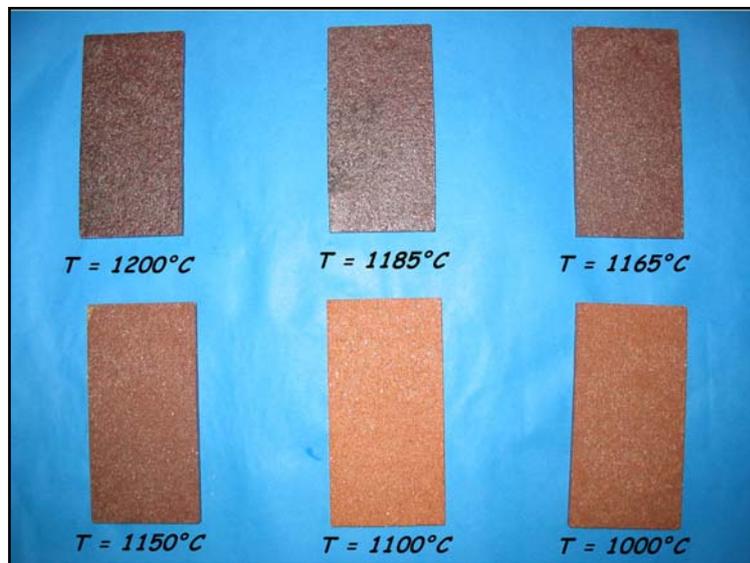


Fig. 7.1.15 – Foto piastrelle costituite da 90% di Argilla e 10% di Sabbia ottenute a diverse temperature ($p=300$ bar, $t=60$ minuti)

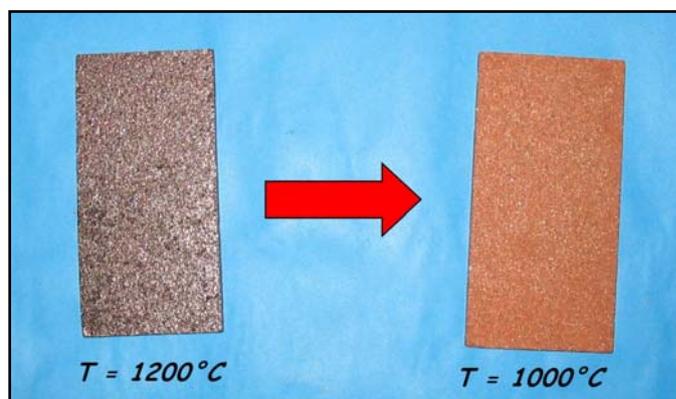
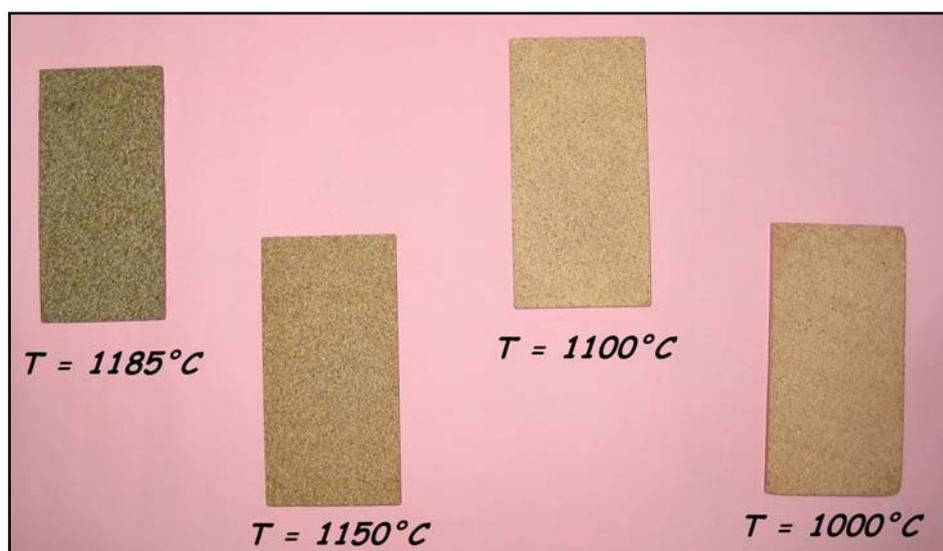


Fig. 7.1.16– Passaggio dalla temperatura di 1200°C alla temperatura di 1000°C ($p=300$ bar, $t=60$ minuti)

Tutti i dati relativi alle prove compiute durante le fasi di pressatura, essiccamento, cottura e caratterizzazione (mediante le principali norme UNI-EN) per le piastrelle cotte alle temperature non ottimali sono riportate nelle tabelle presenti in allegato.

Dalla figura 7.1.15 appare subito evidente di come la temperatura di cottura incida profondamente sul colore del manufatto. Si può osservare, infatti, che a 1200°C la piastrella assume un colore rosso scuro accompagnata da notevoli deformazioni, mentre in corrispondenza delle temperature inferiori a 1100°C il colore diventa più chiaro e le deformazioni tendono gradualmente a scomparire (figura 7.1.16).

Il colore delle piastrelle ha rivestito un aspetto molto importante nel corso di questa ricerca. A livello industriale, infatti, si tende sempre ad ottenere dei supporti che siano il più possibile chiari. Anche durante questo studio si è cercato di dare al manufatto un colore che sia il più possibile vicino a quello richiesto dal mercato ceramico. Affinché le piastrelle potessero avere un colore più chiaro si è fatto uso di materiali feldspatici provenienti dalle cave di Rosarno. La forte presenza di carbonato di calcio però, emersa peraltro durante la fase di caratterizzazione, ha limitato enormemente l'utilizzo di questo materiale. Dalle prove effettuate sulle miscele contenenti percentuali elevate di feldspato è emerso che, se da una parte la piastrella dopo il processo di cottura, assumeva un colore decisamente chiaro, dall'altra l'assorbimento percentuale d'acqua e la resistenza a flessione assumevano valori molto lontani dai limiti previsti dalla normativa. La figura 7.1.17 mostra piastrelle realizzate con percentuali elevate di feldspato e cotte a diverse temperature.



*Fig. 6.1.17 – Piastrelle a base di feldspato cotte a diverse temperature
(p=300 bar, t=60 minuti)*

In particolare gli studi effettuati su questo tipo di piastrelle hanno altresì evidenziato che temperature di cottura superiori a 1100°C tendono a deformare enormemente il manufatto rendendolo inutilizzabile per qualsiasi tipo di impiego ceramico. La figura 7.1.18 mostra la deformazione subita in seguito ad una cottura di 1150°C.

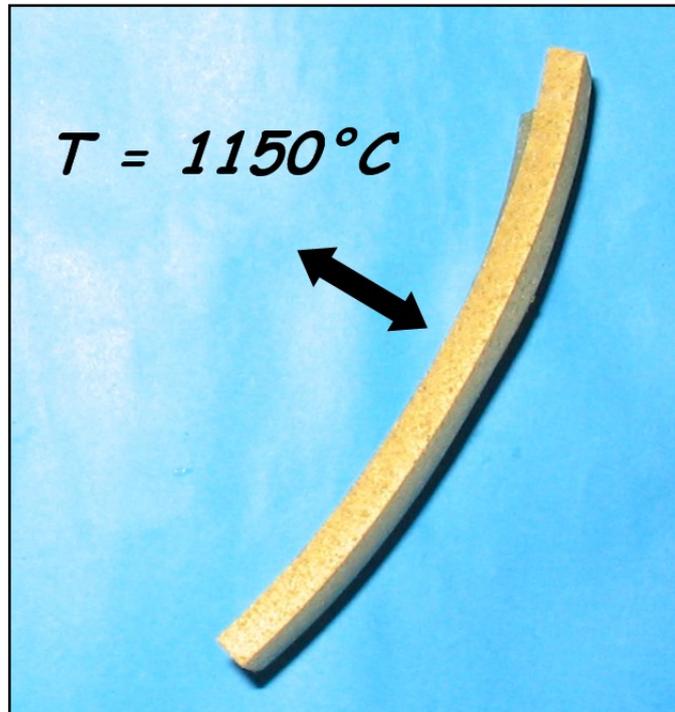


Fig. 7.1.18 – Forte deformazione della piastrella a base di feldspato alla temperatura di 1150°C

Le forti deformazioni in corrispondenza delle elevate temperature e la scarsa resistenza meccanica alle temperature inferiori a 1100°C hanno indotto ad utilizzare il materiale feldspatico in percentuali mai superiori al 10%.

Anche in questo caso, tutti i risultati delle prove effettuate durante le fasi di pressatura, essiccazione, cottura e caratterizzazione mediante le norme UNI-EN sono riportate in allegato.

7.2 REALIZZAZIONE DI PIASTRELLE A SPESSORE MINIMO

Lo spessore delle piastrelle ha rivestito nel corso degli anni un aspetto molto importante. Forti spessori garantiscono resistenze meccaniche elevate ma appesantiscono notevolmente le strutture al di sopra delle quali vengono inseriti.

I vantaggi della realizzazione di piastrelle a spessore minimo sono prevalentemente tre:

- Sensibile risparmio delle materie prime;
- Facilità di trasporto delle piastrelle dovuto ad una notevole diminuzione di peso;
- Possibilità di impiego in ambienti capaci di sopportare carichi limitati.

7.2.1 Produzione e caratterizzazione a norma UNI-EN

Il primo aspetto ad essere considerato è stato quello di determinare il quantitativo di barbottina in grado di garantire una resistenza meccanica post pressatura adeguata a superare (senza rotture) tutte le fasi del processo ceramico. Al termine di numerosi tentativi si è osservato che il valore ottimale di barbottina da utilizzare deve essere pari a 37,5 grammi (esattamente la metà di quanto impiegato per l'ottenimento delle piastrelle viste precedentemente).

Il secondo aspetto dello studio ha riguardato la scelta delle miscele ottimali per ottenere buoni risultati sia in termini di assorbimento d'acqua che di aspetto. Tale scelta è stata dettata, in parte, dai risultati ottenuti in precedenza: si sono scartate a priori le miscele contenenti feldspato poiché facevano assumere al manufatto, già in fase di pressatura, valori di resistenza meccanica troppo bassi; sono state messe da parte anche le miscele a base di sola argilla poiché, al termine del processo di cottura, provocavano nelle piastrelle eccessive deformazioni.

Le uniche miscele in grado di garantire risultati soddisfacenti sono state quelle a base di argilla ed aventi percentuali non trascurabili di sabbia:

- 95% Argilla ; 5% Sabbia
- 90% Argilla ; 10% Sabbia
- 85% Argilla ; 15% Sabbia
- 80% Argilla ; 20% Sabbia

La tabella 7.2.1 è relativa ai risultati ottenuti durante la fase di pressatura condotta alla pressione di 300 bar. Anche in questo caso è stato necessario impostare la pressione di esercizio della pressa in modo che coincidesse con la pressione di formatura desiderata (a 300 bar teorici corrispondono 103 bar sulla macchina).

**Tab. 7.2.1 – Miscele ottenute alla pressione di 300 bar –
Risultati relativi alla fase di pressatura**

<i>Miscela</i>	<i>Peso dopo pressatura (gr)</i>	<i>Resistenza a flessione dopo pressatura (N/mm²)</i>	<i>Espansione post pressatura E%</i>	
			<i>Dimensione maggiore</i>	<i>Dimensione minore</i>
95% Argilla ; 5% Sabbia	37,37	4,94	0,18	0,23
90% Argilla ; 10% Sabbia	37,56	3,55	0,27	0,23
85% Argilla ; 15% Sabbia	37,21	2,98	0,16	0,14
80% Argilla ; 20% Sabbia	37,43	2,10	0,14	0,13

Dalla tabella 7.2.1 si osserva che i valori di resistenza a flessione sono inferiori rispetto a quanto previsto dalla normativa (valori compresi tra 5 e 10 N/mm²) ma abbastanza elevati, comunque, per impedire eventuali rotture nel corso delle varie fasi del processo ceramico. Le espansioni post pressatura sono molto contenute e le differenze osservate tra la dimensione maggiore e quella minore risultano essere minime.

La tabella 7.2.2 mostra quanto accaduto durante la fase di essiccazione, avvenuta alla temperatura di 110°C e per un tempo di permanenza pari a 24 ore.

**Tab. 7.2.2 – Miscela essiccata alla temperatura di 110°C per 24 ore –
Risultati relativi alla fase di essiccamento**

<i>Miscela</i>	<i>Peso dopo essiccazione (gr)</i>	<i>Umidità residua U(%)</i>	<i>Ritiro dopo essiccamento (Re%)</i>	
			<i>Dimensione maggiore</i>	<i>Dimensione minore</i>
95% Argilla ; 5% Sabbia	33,20	11,16	0,82	0,77
90% Argilla ; 10% Sabbia	33,77	10,09	0,82	0,77
85% Argilla ; 15% Sabbia	33,15	10,91	1,18	0,86
80% Argilla ; 20% Sabbia	33,11	10,51	0,80	0,78

I risultati relativi al ritiro dopo essiccamento (Re%) evidenziano come il calore agisca uniformemente sull'intera superficie della piastrella; sono minime, infatti le differenza tra la dimensione maggiore e quella minore del manufatto (ad eccezione dei valori in corrispondenza della miscela contenente l'85% di argilla). L'umidità residua (U%) si attesta mediamente sul valore del 10,5%, soltanto in una occasione supera il valore dell'11%.

Le ultime tabelle riguardano i risultati ottenuti al termine del processo di cottura. Le temperature che hanno fornito i migliori risultati sono state due: 1080°C e 1100°C.

La tabella 7.2.3 è relativa alla temperatura di cottura di 1080°C e tempo di permanenza in forno pari a 60 minuti.

Tab. 7.2.3 – Miscele cotte alla temperatura di 1080°C e tempo di permanenza di 60 minuti – Risultati relativi alle prove post-cottura

<i>Miscele</i>	<i>Peso dopo cottura (gr)</i>	<i>Ritiro lineare dopo cottura (R%)</i>		<i>Assorbimento d'acqua (WA%)</i>	<i>Resistenza a flessione (N/mm²)</i>
		<i>Dimensione maggiore</i>	<i>Dimensione minore</i>		
95% Argilla ; 5% Sabbia	30,35	4,35	4,16	10,87	9,79
90% Argilla ; 10% Sabbia	31,00	4,02	3,88	11,42	9,58
85% Argilla ; 15% Sabbia	30,46	2,39	2,75	11,79	7,91
80% Argilla ; 20% Sabbia	30,29	2,11	2,01	11,91	7,12

Dalla tabella 7.2.3 si osserva che tutte le miscele analizzate hanno un assorbimento percentuale d'acqua superiore al 10%. Ciò implica che il gruppo di appartenenza per ogni piastrella è il BIII. Le maggiori deformazioni si sono avute in corrispondenza delle miscele ricche di argilla (95 e 90%) e le differenze tra dimensione maggiore e dimensione minore sono notevoli. Questa decisa differenza induce a pensare che la cottura del manufatto avvenga in maniera non uniforme. Nessun valore di resistenza a flessione supera il limite imposto da normativa.

Nella tabella 7.2.4 vengono proposti i risultati ottenuti in corrispondenza della temperatura di cottura pari a 1100°C.

Tab. 7.2.4 – Miscele cotte alla temperatura di 1100°C e tempo di permanenza di 60 minuti – Risultati relativi alle prove post-cottura

<i>Miscele</i>	<i>Peso dopo cottura (gr)</i>	<i>Ritiro lineare dopo cottura (R%)</i>		<i>Assorbimento d'acqua (WA%)</i>	<i>Resistenza a flessione (N/mm²)</i>
		<i>Dimensione maggiore</i>	<i>Dimensione minore</i>		
95% Argilla ; 5% Sabbia	30,16	7,23	6,87	6,10	12,78
90% Argilla ; 10% Sabbia	30,55	6,50	6,19	6,28	11,91
85% Argilla ; 15% Sabbia	30,50	4,67	6,09	6,43	10,30
80% Argilla ; 20% Sabbia	30,03	4,51	4,32	7,19	9,13

Dai dati sopra riportati si osserva che gli assorbimenti percentuali d'acqua hanno subito una sensibile diminuzione. In questo caso, infatti, tutte le miscele hanno un assorbimento compreso tra il 6 ed il 7%, valore che permette di classificare il prodotto all'interno del gruppo BIIIb. A differenza di quanto osservato in tabella 6.2.2, però, il ritiro lineare dopo cottura (R%) risulta essere più deciso. In corrispondenza delle

miscele ricche di argilla il ritiro, infatti, supera di gran lunga il valore del 6%. Anche in questo caso si registrano notevoli differenze di ritiro tra la dimensione maggiore e quella minore della piastrella.

I valori estremamente bassi di resistenza a flessione (nessun valore risulta essere al di sopra di 16 N/mm²) impediscono l'impiego di tali prodotti come piastrelle per pavimenti. La classificazione all'interno del gruppo BIIb, però, fa sì che il manufatto sia dotato di buone caratteristiche porosimetriche e ciò ne suggerisce l'utilizzo come piastrella da rivestimento.

La tabella 7.2.5 riporta le caratteristiche dimensionali ottenute al termine del processo di cottura. In questo caso le dimensioni di fabbricazione risultano essere sempre pari a 11 x 5,5 cm, mentre ciò che varia è lo spessore: l'utilizzo della quantità di barbotina pari a 37,5 grammi ha portato ad avere uno spessore pari a circa 2,85 mm.

Tab. 7.2.5 – Deviazione ammissibile (%) della larghezza, lunghezza e spessore delle piastrelle cotte alla temperatura di 1100°C e tempo di permanenza pari a 60 minuti

Miscele	Larghezza (cm)	Lunghezza (cm)	Spessore (cm)	Deviazione		
				Larghezza	Lunghezza	Spessore
95% Argilla ; 5% Sabbia	5,205	10,250	0,260	5,364	6,818	8,772
90% Argilla ; 10% Sabbia	5,110	10,230	0,278	7,091	7,000	2,632
85% Argilla ; 15% Sabbia	5,070	10,170	0,276	7,818	7,545	3,333
80% Argilla ; 20% Sabbia	5,100	10,180	0,280	7,273	7,455	1,754

Dalla tabella 7.2.5 si osserva come l'aumento della percentuale di sabbia non provochi sensibili variazioni in corrispondenza della deviazione della larghezza e della lunghezza, mentre gioca un ruolo fondamentale nell'andamento della deviazione dello spessore. La figura 7.2.1 evidenzia il grado di spessore che è stato raggiunto.

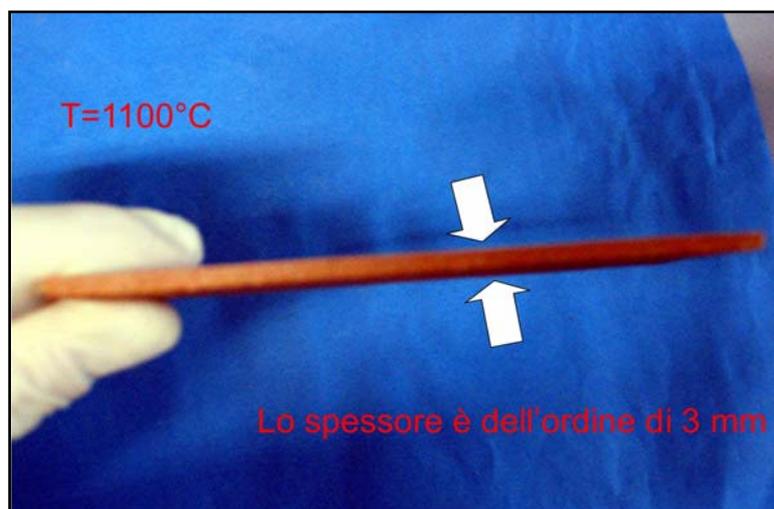


Fig. 7.2.1 – Piastrella avente spessore minimo pari a 3 mm

CAPITOLO 8

PRODUZIONE DI PIASTRELLE CERAMICHE MEDIANTE L'AGGIUNTA DI MATERIALI DI SCARTO

L'utilizzo di scarti di natura industriale all'interno di matrici di origine naturale, nella fattispecie argilla e sabbia, a causa della variabilità compositiva delle materie prime deve inevitabilmente essere supportata da una attenta ricerca sistematica.

Pertanto non è possibile generalizzare l'uso di un particolare scarto, ma questi vanno sempre analizzati nel particolare contesto e studiati in funzione delle caratteristiche chimico – fisiche sia delle materie prime che dello scarto stesso.

È proprio in questa ottica che si muove l'ultima fase dello studio dove vengono ricercati, in funzione della natura delle materie prime delle cave di Rosario, sistemi ottimali per utilizzare scarti (anch'essi provenienti dal territorio calabrese) quali: “fango” proveniente dai processi di lavorazione dello zinco, scarti derivanti dalla produzione del gres porcellanato (“chamotte”), “fly ash” proveniente dall'inceneritore di rifiuti solidi urbani e “vetro” proveniente dalla raccolta differenziata.

Per ogni singolo scarto introdotto sono stati individuati i parametri di processo più favorevoli e, infine, le piastrelle ottenute sono state caratterizzate secondo le principali norme UNI-EN ed, ove è stato necessario, si è valutato il loro impatto sull'ambiente.

8.1 STATO DELL'ARTE SULLA GESTIONE DEI MATERIALI DI SCARTO

Il problema della gestione dei rifiuti è diventato sempre più di rilevanza mondiale. La smodata crescita dei consumi e l'urbanizzazione degli ultimi decenni hanno da un lato, aumentato moltissimo la produzione dei rifiuti e, dall'altro, ridotto le zone disabitate in cui trattare o depositare i rifiuti stessi. La società moderna oggi si trova quindi costretta a gestire una grande quantità di rifiuti in spazi sempre più limitati.

L'uso delle discariche, pur avendo in sé costi bassi, comporta uno spreco di materiale che sarebbe almeno in parte riciclabile nonché l'uso di vaste aree di territorio e non si

presta quindi come soluzione ottimale; inoltre crea grandi concentrazioni di rifiuti con inevitabili conseguenze sull'ambiente. I termovalorizzatori (inceneritori), invece, basano il loro funzionamento sull'incenerimento dei rifiuti. Sfruttando la combustione così ottenuta producono energia elettrica (in realtà molto poca) e calore ma hanno costi non convenienti. Inoltre le emissioni tossico-nocive (in particolare di polveri sottili e di diossine) e la gestione di ceneri e scorie anch'esse tossiche che finiscono comunque in discarica, producono conseguenze sull'ambiente e sulla salute pubblica.

Un aspetto particolarmente interessante ed attuale, in materia di rifiuti, è quello del riciclaggio globale (global recycling), una strategia adottata dalla natura, basata su cicli termodinamici praticamente chiusi [56]. Una recente disciplina, nota sotto il nome di LCA (Life Cycle Assessment) [57] si pone, tra i vari obiettivi, la possibilità del riciclaggio integrale di un materiale. Ciò, non solo in vista di un possibile reinserimento in un ciclo naturale, ma anche come possibilità di utilizzare gli scarti derivanti da singole fasi del ciclo vitale del prodotto stesso. Il riciclaggio integrale è da ritenersi perfetto quando gli scarti vengono inseriti in un ciclo naturale geo-biologico.

Con il recepimento delle Direttive comunitarie in materia di rifiuti, attraverso il D.L. n. 22/97 (Decreto Ronchi ed integrazioni successive), l'Italia ha adottato moderni criteri di gestione integrata dei rifiuti che prevedono la raccolta differenziata e trattamenti finalizzati al recupero di materiali e di energia, restringendo il ricorso alla discarica ai soli residui inerti o non ulteriormente recuperabile [58]. Il trend di crescita della produzione di rifiuti ed il parallelo e progressivo esaurimento delle fonti naturali di approvvigionamento di energia e materie prime hanno incoraggiato, inoltre, lo sviluppo di sistemi di smaltimento che permettono sia una riduzione del volume dei rifiuti stessi, sia un recupero di materiali e/o di energia. Secondo le direttive del D.L. n. 22/97, la percentuale di rifiuti avviata all'incenerimento o ad altri trattamenti è destinata ad aumentare. Lo stato italiano si è posto perciò l'obiettivo di attuare un approccio a carattere industriale sempre più spiccato al problema dei rifiuti, introducendo una scala prioritaria di interventi, prevenzione, recupero e smaltimento, finalizzata alla riduzione della quantità e pericolosità dei rifiuti, alla loro valorizzazione come materie prime secondarie e quindi alla progressiva riduzione del volume conferito in discarica.

Numerosi sono gli studi tesi a valutare la possibilità di utilizzare nel ciclo di produzione dei materiali ceramici, differenti tipologie di residui e prodotti di scarto provenienti da attività industriali e dal trattamento di rifiuti urbani, così da inertizzarli e/o valorizzarli. In particolare, le materie prime impiegate nella produzione dei ceramici tradizionali,

argille, feldspati e sabbie, favoriscono la formazione, durante la sinterizzazione ad elevata temperatura, generalmente superiore a 1000°C, di fasi silicatiche e matrici vetrose in grado di inglobare, in modo efficiente, il materiale di scarto nel corpo ceramico. Alcuni fra i rifiuti presi in esame sono risultati non del tutto compatibili, anche se in ogni caso hanno favorito il processo [59], riducendo, ad esempio, la temperatura massima di sinterizzazione e quindi il consumo energetico. I ceramici tradizionali, per l'ampio range compositivo delle materie prime utilizzate, sono caratterizzati da una microstruttura particolarmente disomogenea che ben si presta a tollerare anche percentuali elevate di differenti tipologie di rifiuti [60-61-62-63]. Le principali ricadute ambientali si possono così riassumere:

- riciclaggio dei rifiuti e allentamento dei problemi dovuti al loro stoccaggio;
- risparmio di materie prime naturali.

È proprio in questo contesto che si colloca la seconda fase della ricerca. Si è proceduto, infatti, all'introduzione di scarti industriali provenienti dall'area calabrese in percentuali in peso variabili, nell'impasto iniziale delle migliori miscele ottenute. I materiali riciclati sono stati: *fango* proveniente dai processi di lavorazione dello zinco operato dalla Pertusola Sud del gruppo ENIRISORSE con sede a Crotona, scarti derivanti dalla produzione del gres porcellanato (*chamotte*), *fly ash* proveniente dall'inceneritore di rifiuti solidi urbani sito nel territorio di Vibo Valentia e *vetro* proveniente dalla raccolta differenziata.

8.2 FANGO PROVENIENTE DAI PROCESSI DI LAVORAZIONE DELLO ZINCO

Gli studi e le sperimentazioni, nonché le proposte per la riutilizzazione dei prodotti di scarto, anche dopo uno specifico trattamento per la loro riutilizzazione, si sviluppano, normalmente, mediante processi chimici e tecnologici [64-65-66-67] che sono finalizzati alla soluzione di tre problemi fondamentali:

- *Riduzione* delle sostanze destinate alla discarica o alla distruzione, con conseguente diminuzione di spazi, impianti e servizi necessari al loro smaltimento.
- *Risparmio* sull'impiego di materie prime, riducendo così lo sfruttamento delle risorse disponibili, specialmente quelle non rinnovabili.
- *Realizzazione* di idonei manufatti con materiali di recupero, con conseguente risparmio sui costi.

Tra i prodotti industriali secondari che possono essere utilizzati, dopo uno specifico trattamento di inertizzazione, ci sono i “fanghi” ottenuti dal ciclo di lavorazione dello Zinco [68-69], prodotto dalla Pertusola Sud di Crotona, del Gruppo Enirisorse.

Il residuo, opportunamente isolato, viene accumulato su un'area dell'azienda, in attesa di essere smaltito in apposite discariche. I fanghi, ineliminabili nel processo produttivo dello zinco, contengono metalli pesanti che sono pericolosi per la salute dell'uomo. Inoltre, essi sono soggetti a lisciviazione da acqua con conseguente inquinamento delle falde acquifere.

Allo stato attuale l'80% della produzione mondiale dello zinco proviene da processi elettrolitici, il 6% da processi elettrotermici, mentre il 12% è estratto per fusione. La materia prima, dalla quale normalmente si estrae lo zinco è la blenda (o sfarelite), che è un minerale a base di solfuro di zinco (ZnS) con un contenuto di zolfo del 30 – 32% e di zinco del 50 – 55%.

Tale minerale giungeva a Crotona via mare dalle miniere sarde dell'Iglesiente del Sarrabus, e subiva un primo trattamento pirolitico con azione ossidante seguita da una successiva fase di calcinazione non disgiunta da una ulteriore azione ossidante.

Lo zinco raffinato si ricavava per distillazione frazionata dello zinco grezzo o per elettrolisi. Con quest'ultimo processo si purificava il minerale dalle impurezze, costituite per lo più da piombo, cadmio e stagno.

Le fasi di produzione presenti nell'industria crotonese permettevano l'ottenimento dei seguenti prodotti finali: zinco in lingotti, acido solforico al 99%, cadmio in lingotti,

germanio sotto forma di biossido, indio in lingotti, argento in concentrati, piombo in concentrati. Ai prodotti indicati si associano consistenti residui ferrosi (fanghi rossi) che rappresentano la fase ultima del ciclo di produzione dello zinco. La tossicità dei fanghi e la loro elevata solubilità non hanno permesso lo smaltimento diretto in discarica, anche in virtù della normativa vigente.

8.2.1 Caratterizzazione del fango mediante analisi chimico-fisiche

Prima di inserire il fango all'interno delle miscele argillose si è proceduto alla sua caratterizzazione. Si è fatto ricorso a studi precedenti effettuati da Nastro et al. [70] e ad analisi strumentali quali: analisi diffrattometrica a raggi X per polveri (XRD), analisi termogravimetrica (DSC, TG, DTG), microscopia elettronica a scansione (SEM), microanalisi (EDX), misura di pH e conducibilità.

La figura 8.2.1 è relativa all'analisi diffrattometrica effettuata sul fango proveniente dalla Pertusola di Crotona.

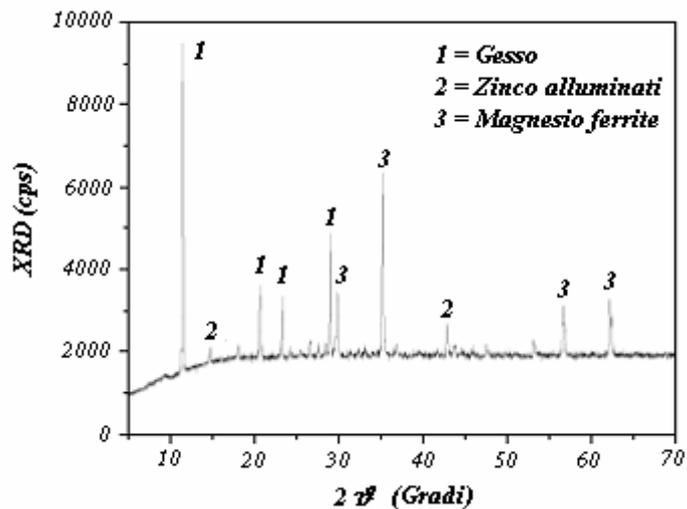


Fig. 8.2.1 – Diffrattogramma XRD della ferrite di zinco

Secondo le analisi spettrofotometriche XRD i composti principali sono evidenziati in figura 8.2.1: Gesso, Zinco alluminati e Magnesio ferrite [71].

Importanza particolare deve essere data alla presenza del gesso. Sebbene non risulti essere particolarmente nocivo, esso potrebbe creare dei problemi in fase di manifattura e in fase di posa in opera della piastrella

La figura 8.2.2 è relativa al comportamento termico della ferrite di zinco. Le curve che vengono proposte sono la TG e la DTG.

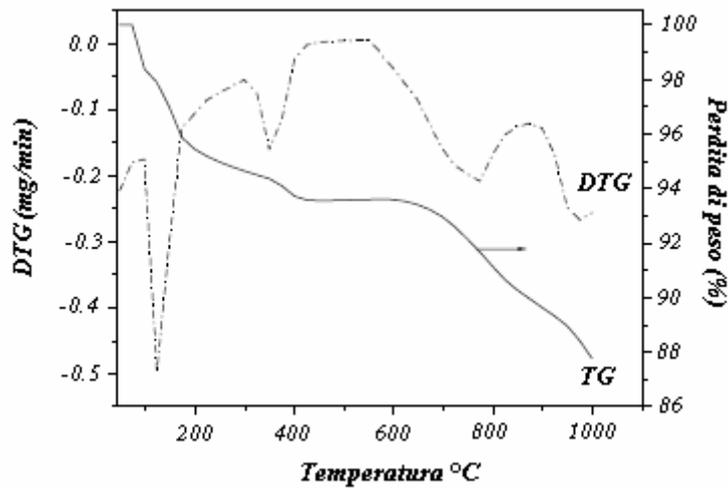


Fig. 8.2.2 - Curve TG e DTG della ferrite di zinco

Dall'osservazione della curva TG si osserva che la perdita di peso totale si aggira intorno al 13%, mentre sulla curva DTG si possono notare 3 distinte perdite di peso, che avvengono rispettivamente a circa 130°C, 355°C e 770°C.

Nella tabella 8.2.1 vengono riportate le perdite di peso relative e totali della ferrite di zinco.

Tabella 8.2.1 – Perdite di peso relative e totali della ferrite

Materiale	Temperatura °C	Perdita di peso relativa (%)	Perdita di peso totale (%)
Ferrite di zinco	132,5	5,52	13,46
	362,6	0,87	
	686,3	7,07	

L'ultima analisi termica effettuata sulla ferrite di zinco è la DSC (figura 8.2.3). Tale analisi permette di determinare particolari effetti termici e di risalire, indirettamente, ai composti presenti nel campione.

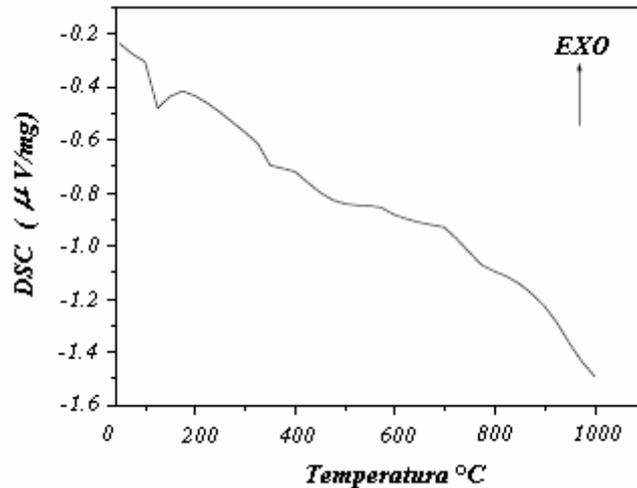


Fig. 8.2.3 – Curva DSC della ferrite di zinco

In figura 8.2.3 possono essere individuati tre picchi caratteristici. Due con la concavità rivolta verso il basso (129°C e 362°C) ed una a concavità verso l'alto (686°C).

Si può quindi ipotizzare che al primo valore via sia una reazione di disidratazione del gesso. Intorno ai 400°C solitamente avvengono le reazioni di fusione dello stesso. Infine l'ultimo valore nel quale si ha una reazione esotermica, è determinato da una combustione. L'analisi, però, non permette di determinare quali sostanze siano bruciate. Sulla ferrite di zinco sono state effettuate le prove di solubilità. Per solubilità si intende la concentrazione di soluto a soluzione satura. Una soluzione si dice satura quando, in una data quantità di solvente a una certa temperatura, non è possibile sciogliere ulteriore soluto. La solubilità del fango è stata valutata preparando una soluzione ottenuta per miscelazione di 10 grammi di campione con 100 ml di acqua distillata, mantenuti in agitazione. Secondo i tempi programmati è stato misurato il valore del pH e della conducibilità.

In figura 8.2.4 viene riportato l'andamento del pH in funzione del tempo di posa del fango in acqua mentre in figura 8.2.5 viene mostrato il valore della conducibilità sempre in funzione del tempo di posa in acqua.

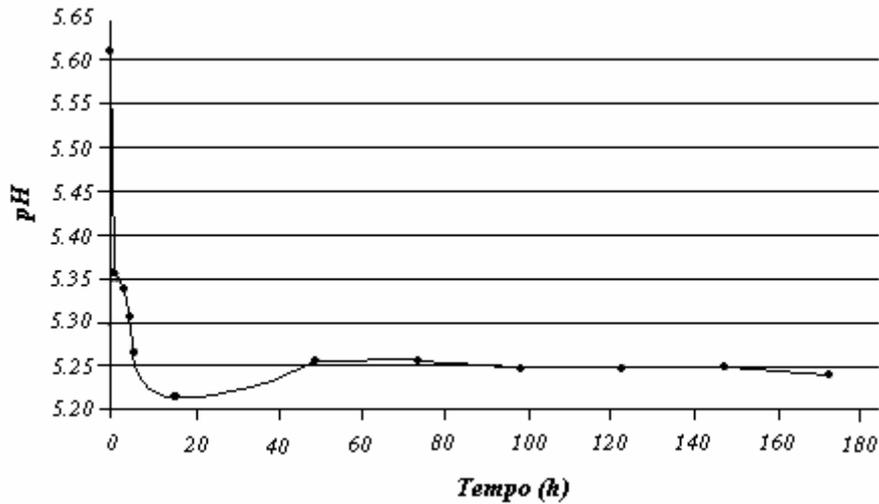


Fig. 8.2.4 – Andamento del pH in funzione del tempo

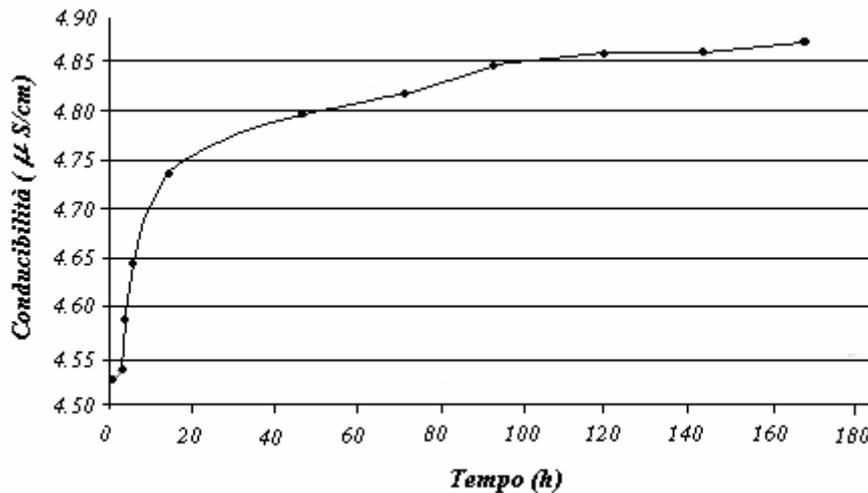


Fig. 8.2.5 – Andamento della conducibilità in funzione del tempo

I dati ottenuti mostrano che il valore del pH della soluzione (figura 8.2.4) è, inizialmente, di poco superiore a 5,60. In breve tempo il pH ha la tendenza ad abbassarsi arrivando, nel suo punto di minimo, al valore di 5,22 circa. Dopo circa 40 ore si raggiunge un valore di equilibrio che risulta essere pari a circa 5,25. Ciò è dovuto probabilmente alla dissoluzione delle fasi. Tale dato, infatti, viene confermato da un marcato aumento di conducibilità (figura 8.2.5). Si riscontra la forte dissoluzione di sali solubili, in tempi molto ridotti, fino al raggiungimento dell'equilibrio.

Ulteriori proprietà ad essere state analizzate sono state quelle organolettiche e granulometriche:

- Aspetto fisico: *palabile*;
- Colore: *rosso scuro*;
- Odore: *inodore all'olfatto*.

L'analisi granulometrica è stata effettuata per via secca (Norma CNR n. 27/1972). Allo scopo sono stati utilizzati una serie di setacci normalizzati della serie UNI 2332, con ampiezza delle maglie rispettivamente pari a: 5 mm, 2 mm, 0.4 mm, 0.18 mm e 0.075 mm. Sono stati setacciati 750 grammi di fango preventivamente essiccati a 105 °C per 12 ore.

I risultati ottenuti sono riportati in tabella 8.2.2.

Tabella 8.2.2 – Analisi granulometrica del fango

<i>Diametro setaccio (mm)</i>	<i>Massa del campione trattenuto (g)</i>	<i>Campione passante (%)</i>
5	0	100
2	90	88
0.04	45	82
0.18	60	74
0.075	220	45
< 0.075	335	0

Successivamente si è passati alla determinazione della composizione chimica della ferrite effettuata mediante valutazione EDX. Di seguito sono riportate le percentuali in peso degli ossidi presenti nel fango:

Tabella 8.2.3 – Composizione chimica della ferrite

<i>Ossido</i>	<i>Valore percentuale</i>
SiO ₂	6,72
Na ₂ O	15,48
K ₂ O	0,18
SO _x	4,09
CaO	1,39
Fe ₂ O ₃	40,24
MgO	1,39
Al ₂ O ₃	1,05
MnO ₂	1,12
ZnO	20,21
BaO	0,66
CuO	1,32
PbO ₂	6,14

I dati riportati nella tabella 8.2.3 hanno messo in evidenza valori percentuali degli ossidi di ferro, zinco e sodio particolarmente alti. Al fine di ridurre tali concentrazioni si è cercato di inertizzare il fango prima di introdurlo nella matrice argillosa.

Il fango è stato inertizzato utilizzando due metodi differenti: per via termica e per via chimica.

Nel trattamento termico il materiale di scarto è stato mantenuto in forno, per circa un'ora, alle temperature di 1000°C e 1100°C, rispettivamente. Nel trattamento chimico, invece, il fango è stato inserito in una soluzione al 37% in peso di HCl per 24 ore.

Al termine di ogni trattamento è stata effettuata la diffrazione a raggi X. Nella figura 8.2.6 si riporta il confronto fra tutti gli andamenti ottenuti e l'andamento del fango non trattato.

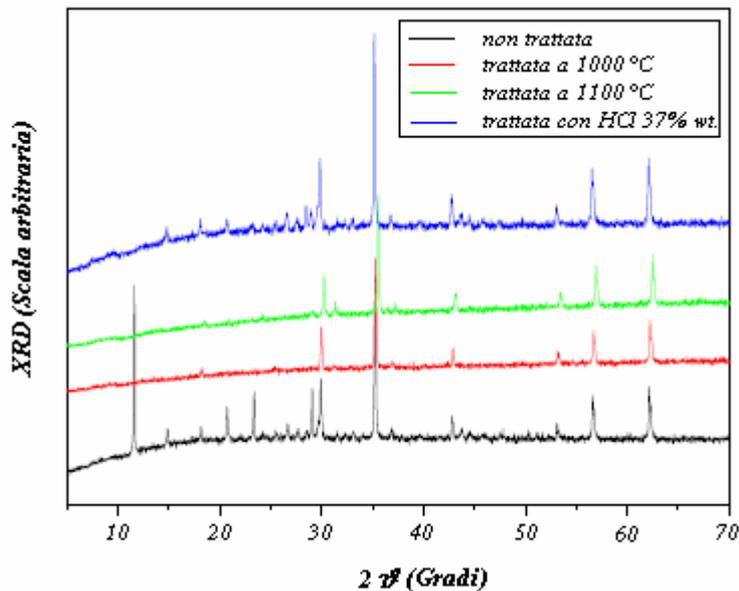


Fig. 8.2.6 – XRD del fango trattato termicamente e chimicamente

Dal grafico emerge che il trattamento migliore è quello termico (curva rossa e curva verde) che provoca un abbassamento dei picchi rispetto al fango tal quale (curva nera).

Nel trattamento chimico (curva blu) si degrada soltanto la fase del gesso, mentre i picchi relativi alle altre sostanze risultano essere praticamente invariati. Infine è opportuno evidenziare che gli andamenti ottenuti dopo i due trattamenti termici (a 1000°C – curva rossa e a 1100°C – curva verde) sono simili. In entrambi i casi, infatti, i picchi attribuibili ai solfati e ai carbonati scompaiono.

Alla luce di quanto detto in precedenza si è deciso di inserire il fango non trattato nella miscela iniziale. Nella fase di cottura della piastrella infatti, durante la quale si raggiungono temperature tra i 1000 °C e i 1100°C, il fango tende a vetrificare. La presenza di silice e di ossidi alcalini, inoltre, ha agevolato il trattamento in quanto ha rappresentato il fondente per il procedimento termico.

8.2.2 Realizzazione e classificazione delle piastrelle secondo le norme UNI-EN 99 (determinazione dell'assorbimento di acqua) e UNI-EN 100 (determinazione della resistenza a flessione).

A questo punto si è passati alla realizzazione delle piastrelle di forma rettangolare. Ai fini della produzione si sono lasciati invariati tutti i parametri ottimali del processo ceramico ottenuti in precedenza.

Il fango è stato introdotto nelle miscele a base di argilla e sabbia in percentuali in peso tali da non alterare in maniera significativa né la resistenza meccanica e né le caratteristiche dimensionali e d'aspetto. Il valore massimo che si è potuto introdurre è stato pari al 10% in peso. Le miscele prese in considerazione sono state le seguenti:

- 90% Argilla; 5% Sabbia; 5% Fango
- 88% Argilla; 5% Sabbia; 7% Fango
- 85% Argilla; 5% Sabbia; 10% Fango

Si sono escluse le miscele contenenti feldspato poiché prove preliminari hanno dimostrato come la sua presenza unitamente a quella della ferrite facevano assumere al manufatto una resistenza a flessione post pressatura inadeguata a sopportare le sollecitazioni delle varie fasi del ciclo produttivo.

La tabella 8.2.4 è relativa ai risultati ottenuti al termine della fase di pressatura.

Tab. 8.2.4 – Miscele ottenute alla pressione di 300 bar – Risultati relativi alla fase di pressatura

<i>Miscela</i>	<i>Peso dopo pressatura (gr)</i>	<i>Resistenza a flessione dopo pressatura (N/mm²)</i>	<i>Espansione post pressatura E%</i>	
			<i>Dimensione maggiore</i>	<i>Dimensione minore</i>
90% Argilla ; 5% Sabbia ; 5% Fango	74,89	6,49	0,39	0,34
88% Argilla ; 5% Sabbia ; 7% Fango	74,71	6,05	0,38	0,34
85% Argilla ; 5% Sabbia ; 10% Fango	74,69	5,31	0,32	0,30

Dalla tabella 8.2.4 si osserva che il peso dopo pressatura tende a diminuire con l'aumentare della percentuale di fango nella miscela.

I valori di resistenza a flessione dopo pressatura fanno registrare una leggera tendenza alla diminuzione con l'aumento della percentuale di fango. Nessuna delle tre miscele, però, ha fornito valori inferiori a quelli “consigliati” da normativa (5 – 10 N/mm²).

L'espansione post cottura fa registrare andamenti che si mantengono pressoché costanti in tutti e tre i casi. Nessuna composizione supera il valore dello 0,4%. Si può notare, inoltre, come al diminuire della percentuale di argilla i valori hanno la tendenza a ridursi leggermente sia lungo la dimensione maggiore che lungo quella minore. La presenza del fango in questa fase non influenza assolutamente il risultato.

La tabella 8.2.5 evidenzia quanto ottenuto durante la fase di essiccamento avvenuta alla temperatura di 110°C e per un tempo di permanenza di 24 ore.

Tabella 8.2.5 – Miscele essiccate alla temperatura di 110°C per 24 ore – Risultati relativi alla fase di essiccamento

<i>Miscela</i>	<i>Peso dopo essiccazione (gr)</i>	<i>Umidità residua U(%)</i>	<i>Ritiro dopo essiccamento (Re%)</i>	
			<i>Dimensione maggiore</i>	<i>Dimensione minore</i>
90% Argilla ; 5% Sabbia ; 5% Fango	66,10	11,85	0,80	0,83
88% Argilla ; 5% Sabbia ; 7% Fango	66,09	11,53	0,82	0,86
85% Argilla ; 5% Sabbia ; 10% Fango	65,57	12,21	0,93	0,91

Dalla tabella 8.2.5 si osserva che il peso di ogni manufatto conserva lo stesso andamento di quanto osservato in tabella 8.2.4. L'umidità relativa è superiore in tutti i campioni all'11% e soltanto in corrispondenza della miscela contenente la più elevata percentuale di fango si supera il valore del 12%. Anche il maggior ritiro percentuale si registra in prossimità del campione contenente la percentuale più rilevante di fango (10%). In tutti i casi, comunque, tale ritiro si mantiene nettamente al di sotto dell'1%. Questo comportamento suggerisce che l'essiccamento avviene in maniera uniforme.

A questo punto si passa alla fase più delicata dell'intero processo: la cottura. Durante questa fase, infatti, si verifica l'inertizzazione termica del fango poiché le temperature che si raggiungono arrivano fino a 1080°C. In tabella 8.2.6 sono riportati i risultati ottenuti.

Tab. 8.2.6 – Miscele cotte alla temperatura di 1080°C e tempo di permanenza di 60 minuti – Risultati relativi alle prove post-cottura

Miscele	Peso dopo cottura (gr)	Ritiro lineare dopo cottura (R%)		Assorbimento d'acqua (WA%)	Resistenza a flessione (N/mm ²)
		Dimensione maggiore	Dimensione minore		
90% Argilla ; 5% Sabbia ; 5% Fango	59,14	5,06	4,89	8,57	13,64
88% Argilla ; 5% Sabbia ; 7% Fango	59,39	4,35	4,28	9,07	12,70
85% Argilla ; 5% Sabbia ; 10% Fango	58,66	4,17	4,21	10,68	11,64

I maggiori ritiri si hanno in corrispondenza delle piastrelle contenenti elevate quantità di argilla, mentre il ritiro minore si ha in corrispondenza della piastrella a basso contenuto di argilla ed elevato contenuto di fango. Al termine di tale processo si osserva sulla superficie della piastrella ad elevate quantità di fango (terza miscela) un numero consistente di fessure. Ciò comporta un aumento della percentuale di acqua assorbita e un conseguente peggioramento delle resistenze meccaniche. Inoltre a livello estetico la piastrella risulta essere poco gradevole. Il colore dei manufatti al termine del processo di cottura risulta essere rosso scuro. Ciò è dovuto al fatto che lo scarto introdotto all'interno della miscela risulta essere a base di ferro (l'ossido di ferro è presente in quantità superiori al 40%).

Si può osservare che la percentuale di acqua assorbita aumenta con l'aumentare del quantitativo di fango. In prossimità di basse percentuali di fango (inferiori al 7%) le piastrelle ricadono all'interno del gruppo BIIb. Il sensibile aumento di fango (10%) produce un aumento della percentuale di acqua assorbita determinando, di conseguenza, il passaggio di gruppo da BIIb a BIII.

Dall'ultima colonna riportata in tabella 8.2.6 si osserva che nessuna delle piastrelle ricadenti all'interno del gruppo BIIb supera il valore di 16 N/mm², mentre la piastrella che ricade nel gruppo BIII (ultima riga) è poco al di sotto della soglia di 12 N/mm². Ciò può essere imputabile sia alla scarsa presenza di sabbia che alla presenza di fango. Infatti è importante notare come all'aumentare della percentuale dello scarto la resistenza meccanica subisce una leggera ma progressiva diminuzione.

Nella figura 8.2.7 si riporta la microscopia elettronica a scansione della piastrella contenente il 7% in peso di fango dopo aver subito il processo di inertizzazione avvenuto alla temperatura di 1080°C.

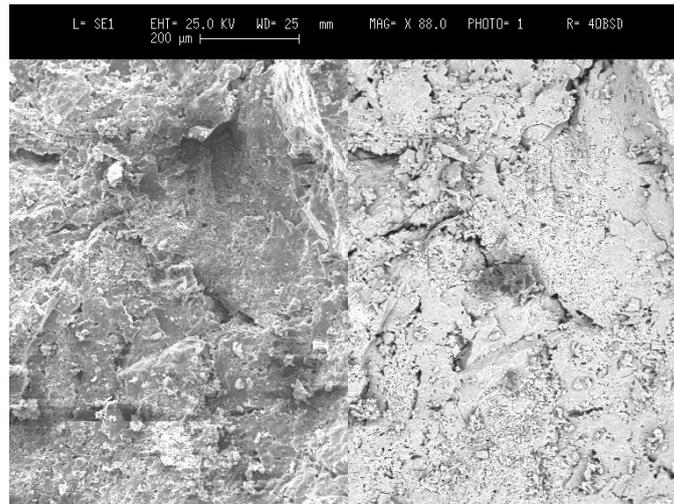


Fig. 8.2.7 - Spettrografia al SEM della miscela composta da 88% Argilla; 5% Sabbia; 7% Fango

Dalle analisi effettuate al microscopio elettronico si osserva come la matrice argillosa sia molto compatta e il numero delle fessure risulta estremamente ridotto. Ciò induce a pensare che la ferrite di zinco, introdotta in percentuali basse, non altera in maniera significativa la struttura del manufatto. Dall'osservazione del back scattering (parte destra della figura 8.2.7) non si hanno, inoltre, cambiamenti di colore. Ciò è indice che la miscelazione della ferrite con le materie prime a base di argilla è avvenuta in modo uniforme e regolare.

8.2.3 Caratterizzazione delle piastrelle mediante le prove UNI-EN 98 (caratteristiche dimensionali e d'aspetto), UNI-EN 102 (resistenza all'abrasione profonda) e UNI-EN 106 (resistenza chimica).

Nella tabella 8.2.7 vengono riportate le caratteristiche dimensionali e la deviazione ammissibile percentuale dalla dimensione di fabbricazione (W) delle piastrelle contenenti ferrite determinate al termine del processo di cottura (norma UNI-EN 98).

Tab. 8.2.7 – Deviazione ammissibile (%) della larghezza, lunghezza e spessore delle piastrelle cotte alla temperatura di 1080°C

<i>Miscela</i>	<i>Larghezza (cm)</i>	<i>Lunghezza (cm)</i>	<i>Spessore (cm)</i>	<i>Deviazione</i>		
				<i>Larghezza</i>	<i>Lunghezza</i>	<i>Spessore</i>
90% Argilla; 5% Sabbia; 5% Fango	5,208	10,412	0,550	5,318	5,341	4,181
88% Argilla; 5% Sabbia; 7% Fango	5,228	10,430	0,548	4,955	5,182	4,617
85% Argilla; 5% Sabbia; 10% Fango	5,173	10,292	0,548	5,955	6,432	4,617

Dalla tabella si osserva come l'incremento percentuale di fango provochi, mediamente, un aumento delle deviazioni ammissibili lungo tutte e tre le dimensioni.

La tabella 8.2.8 è relativa ai risultati relativi alla determinazione della resistenza all'abrasione profonda (UNI-EN 102). Per ciascuna delle miscele analizzate sono stati presi in considerazione cinque campioni di prova ed alla fine si è mediato il risultato:

Tabella 8.2.8 – Volume di materiale abraso

<i>Miscela (%Peso)</i>	<i>Lunghezza traccia (mm)</i>	<i>Volume di materiale abraso (mm³)</i>
90% Argilla ; 5% Sabbia ; 5% Fango	32.67	293
88% Argilla ; 5% Sabbia ; 7% Fango	34.60	350
85% Argilla ; 5% Sabbia ; 10% Fango	37.18	436

Dalla tabella 8.2.8 risulta che il volume di materiale abraso tende ad aumentare con la diminuzione della percentuale di argilla. Si passa infatti 293 mm³ in corrispondenza del 90% di argilla a 436 mm³ in corrispondenza dell'85%. Tutti i valori risultano rientrare all'interno del limite imposto dalla normativa (che si ricorda essere 540 mm³). Particolare importanza assume l'ultimo dato: l'aumento nella miscela di ferrite di zinco provoca un deciso peggioramento delle caratteristiche meccaniche. Il volume di materiale abraso subisce in questo caso un forte incremento arrivando a 436 mm³.

Ulteriore prova effettuata sulle piastrelle contenenti ferrite di zinco è stata la determinazione della resistenza chimica per piastrelle non smaltate (norma UNI-EN 106). I campioni di prova sono stati parzialmente immersi nella soluzione di prova (analoga a quella descritta nel capitolo precedente) ed il grado di attacco viene stimato visivamente dopo 28 giorni. Al termine della prova si è osservato quanto segue:

90 % Argilla ; 5 % Sabbia ; 5% Fango

- ✓ Descrizione piastrelle: Colore rosso scuro, dimensioni circa 5,19 x 10,46 e spessore circa 0,55 cm forma rettangolare priva di incurvature.
- ✓ Soluzioni di prova usate: Prodotti chimici di uso domestico.
- ✓ Numero di campioni di prova : 5
- ✓ Numero di campioni di prova danneggiati dalla soluzione di prova : 1
- ✓ Cambiamenti visibili sulla superficie di esercizio come risultato della prova: Tracce di alone biancastro sul lato inferiore della piastrella.
- ✓ Cambiamenti visibili sui bordi : Presenza di alone biancastro sul lato sinistro di una delle 5 piastrelle.

88 % Argilla ; 5 % Sabbia ; 7% Fango

- ✓ Descrizione piastrelle: Colore rosso scuro, dimensioni circa 5,25 x 10,48 e spessore circa 0,55 cm forma rettangolare priva di incurvature.
- ✓ Soluzioni di prova usate: Prodotti chimici di uso domestico.
- ✓ Numero di campioni di prova : 5
- ✓ Numero di campioni di prova danneggiati dalla soluzione di prova : 2
- ✓ Cambiamenti visibili sulla superficie di esercizio come risultato della prova : Presenza di alone giallo-biancastro sui lati superiore ed inferiore delle piastrelle.
- ✓ Cambiamenti visibili sui bordi : I bordi sono scarsamente interessati dalla presenza dell'alone.

85 % Argilla ; 5 % Sabbia ; 10% Fango

- ✓ Descrizione piastrelle: Colore rosso scuro, dimensioni circa 5,24 x 10,47 e spessore circa 0,55 cm forma rettangolare priva di incurvature.
- ✓ Soluzioni di prova usate: Prodotti chimici di uso domestico.
- ✓ Numero di campioni di prova : 5
- ✓ Numero di campioni di prova danneggiati dalla soluzione di prova : 3
- ✓ Cambiamenti visibili sulla superficie di esercizio come risultato della prova : Presenza di alone giallo sia sui lati superiore che inferiore delle piastrelle.
- ✓ Cambiamenti visibili sui bordi : Presenza di alone giallo sul lato sia sinistro che destro delle 3 piastrelle danneggiate avente tendenza ad assottigliarsi lungo il percorso di salita.

8.2.4 Prove di cessione delle piastrelle

Le ultime prove ad essere effettuate sono state quelle di rilascio a contatto con acqua.

La presenza all'interno delle miscele di fango proveniente dall'industria idrometallurgica dello zinco ha imposto questo tipo di indagine al fine di evitare che, una volta effettuata la posa in opera della piastrelle, possa esserci un eventuale rilascio di sostanze tossiche per la salute dell'uomo in seguito al prolungato contatto con l'acqua.

È stato effettuato un confronto delle concentrazioni tra le miscele contenenti percentuali variabili di fango (5, 7 e 10%) ed una miscela che ne è completamente priva: le

soluzioni sono state preparate mantenendo le piastrelle in 100 ml di acqua distillata per tre giorni consecutivi a temperatura ambiente. Le analisi sono state compiute sull'eluato attraverso la spettrofotometria ad assorbimento atomico ed hanno mostrato le concentrazioni di piombo, ferro, zinco e nichel, (espresse in mg/l) all'aumentare della percentuale di fango nella miscela iniziale.

Le tabelle 8.2.9, 8.2.10 e 8.2.11 riportano le concentrazioni delle miscele contenenti fango e della miscela di riferimento priva di fango.

Tabella 8.2.9 – Concentrazioni rilevate nel campione contenente il 5% di fango

<i>Miscela</i>	<i>Elementi</i>	<i>Concentrazione (mg/l)</i>	<i>Concentrazione di riferimento (mg/l)</i>
90% Argilla; 5% Sabbia; 5% Fango	Piombo	0,059	0
	Ferro	0,982	0,093
	Zinco	0,114	0
	Nichel	0,032	0

Tabella 8.2.10 – Concentrazioni rilevate nel campione contenente il 7% di fango

<i>Miscela</i>	<i>Elementi</i>	<i>Concentrazione (mg/l)</i>	<i>Concentrazione di riferimento (mg/l)</i>
88% Argilla; 5% Sabbia; 7% Fango	Piombo	0,089	0
	Ferro	1,787	0,093
	Zinco	0,183	0
	Nichel	0,045	0

Tabella 8.2.11 – Concentrazioni rilevate nel campione contenente il 10% di fango

<i>Miscela</i>	<i>Elementi</i>	<i>Concentrazione (mg/l)</i>	<i>Concentrazione di riferimento (mg/l)</i>
85% Argilla; 5% Sabbia; 10% Fango	Piombo	0,092	0
	Ferro	1,985	0,093
	Zinco	0,295	0
	Nichel	0,068	0

Le immagini presenti in figura 8.2.7 e 8.2.8 mostrano la piastrella contenente la ferrite di zinco al termine dell'intero ciclo ceramico. Il colore rosso scuro è dovuto alle elevate tracce di Fe_2O_3 presenti nello scarto industriale. A basse percentuali di fango (inferiori al 7%) sulla piastrella non si osservano fessure, rigonfiamenti e vulcanetti. Anche le deformazioni post cottura risultano essere molto contenute.

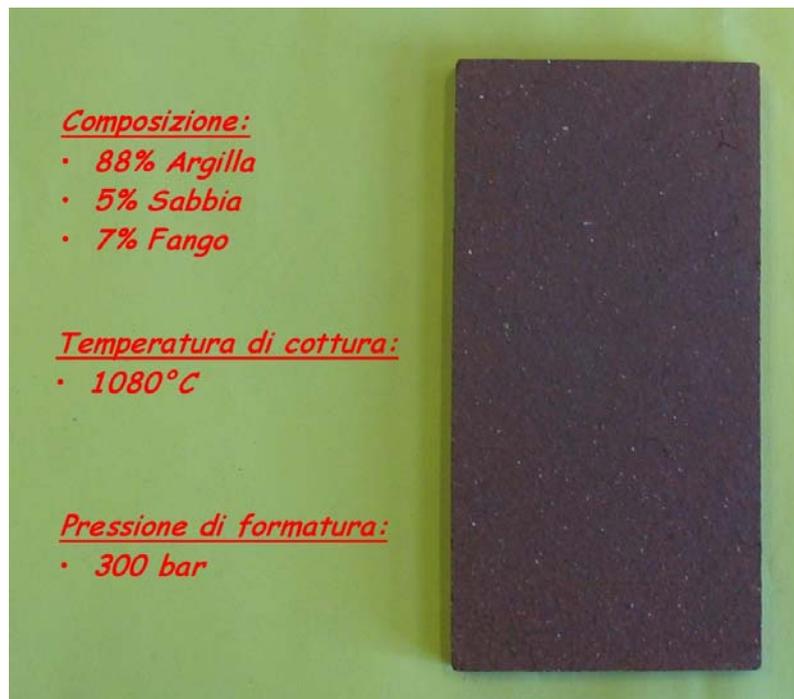


Fig. 8.2.7 – Piastrella composta da 88% Argilla; 5% Sabbia; 7% Fango



Fig. 8.2.8 – Spessore della piastrella contenente il 7% di Fango

8.3 MATERIALE DI SCARTO (CHAMOTTE) PROVENIENTE DALL'INDUSTRIA CERAMICA

Con il termine chamotte si indica il rottame di vitreus-china macinato e reintrodotta tal quale negli impasti ceramici. Il suo impiego è spesso giustificato da ragioni di ordine economico e, ogni giorno di più, anche ecologico; si tratta infatti di una riutilizzazione nel ciclo produttivo di uno scarto industriale che permette non solo di risparmiare i costi di smaltimento ma anche di rimpiazzare parzialmente nell'impasto alcuni dei materiali più costosi [72,73]. In realtà questi non sono i soli motivi che rendono interessante l'utilizzo di questo materiale; ne esistono altri di natura tecnologica e sono brevemente riassunti qui di seguito [74]:

- a) La chamotte non è un materiale completamente inerte in quanto essendo costituito da scarti macinati contiene anche lo smalto che rivestiva i pezzi; possiede quindi una leggera azione fondente che può consentire di diminuire il contenuto dei feldspati nell'impasto a parità di grado di vetrificazione.
- b) L'introduzione della chamotte nell'impasto, grazie al suo alto valore del contenuto di allumina (23-24% in media), permette di ottimizzare, se opportunamente sostituita al quarzo ed al feldspato, il rapporto sinterizzazione/deformazione.
- c) L'impiego di chamotte al posto di parte del quarzo permette di variare il coefficiente di dilatazione dell'impasto e soprattutto di attenuare l'effetto della trasformazione quarzo alfa – quarzo beta ed i relativi effetti negativi.
- d) La scelta delle adatte granulometrie e quantità di chamotte può consentire di regolare parzialmente le proprietà reologiche della barbotina.

La chamotte viene prodotta calcinando ad alta temperatura caolini o argille ricche in allumina in forni per lo più di tipo rotativo. La cottura determina soprattutto la porosità finale della chamotte che è molto importante perché con essa cambia, a parità di tutto il resto, la quantità d'acqua d'impasto, quindi il peso specifico della barbotina ed il ritiro della stessa.

La macinazione è necessario venga operata con macchine che diano luogo a particelle con spigoli il più possibile non arrotondati.

La setacciatura è poi molto importante perché da essa dipende la distribuzione granulometrica della chamotte che ha una influenza notevole sugli impasti; infatti particelle più fini comportano:

- La necessità di maggiore acqua di impasto e quindi un maggior ritiro in crudo ed in cotto;
- Una maggiore resistenza meccanica dell'impasto cotto;
- Un aumento della deformazione in cotto;
- Una riduzione della porosità della pasta cotta;
- Una minore resistenza agli sbalzi termici;
- Una migliore qualità della superficie del manufatto crudo, che quasi sempre rende superflua l'applicazione dell'ingobbio, e un aumento delle rese qualitative per la notevole riduzione di difetti come granelli e punti neri sul pezzo finito.

La chamotte all'interno di ogni impasto si comporta come un inerte non plastico ed in cottura costituisce lo "scheletro" del corpo ceramico che ne impedisce la deformazione. In alcuni casi le chamotte sono inquinate da composti di ferro e di rame che possono provocare la formazione di macchie nere o verdi sulla superficie del prodotto finito danneggiando irrimediabilmente la sua qualità.

In genere i criteri di scelta di una chamotte sono basati oltre che sulla granulometria, sul contenuto di allumina che deve essere alto (35 – 38%) e sul coefficiente di dilatazione.

8.3.1 Caratterizzazione della chamotte mediante analisi chimico-fisiche

Prima di essere inserito all'interno delle miscele lo scarto ceramico preso in considerazione in questo studio, proveniente dalla demolizione di fabbricati siti nel territorio calabrese, è stato sottoposto ad accurate analisi chimico-fisiche e di identificazione al fine di individuare le varie fasi che lo caratterizzano (mediante diffrazione a raggi X) ed il suo comportamento alle alte temperature (mediante analisi termogravimetriche TG-DTG-DSC).

Le analisi chimiche (tabella 8.3.1) mostrano una forte presenza di ossidi di silicio (SiO_2) ed Alluminio (Al_2O_3) in percentuali rispettivamente di 67,31 e 26,08. Basse invece le percentuali degli ossidi di Calcio (CaO), Potassio (K_2O) e Sodio (Na_2O): tutte inferiori al 3%.

Di seguito viene riportata la tabella relativa all'analisi chimica effettuata sul campione:

Tab. 8.3.1 – Analisi chimica della chamotte utilizzata

$\text{SiO}_2 = 67,31$	$\text{TiO}_2 = 0,67$	$\text{K}_2\text{O} = 1,20$
$\text{Al}_2\text{O}_3 = 26,08$	$\text{CaO} = 1,05$	$\text{Na}_2\text{O} = 2,88$
$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,71$	$\text{MgO} = 0,10$	$\text{P.F.} = 0,39$

In figura 8.3.1 viene riportata la diffrattometria a raggi X della chamotte. Questa indagine ha permesso di riscontrare la presenza delle singole fasi cristalline del campione, risalendo così alla sua composizione in minerali.

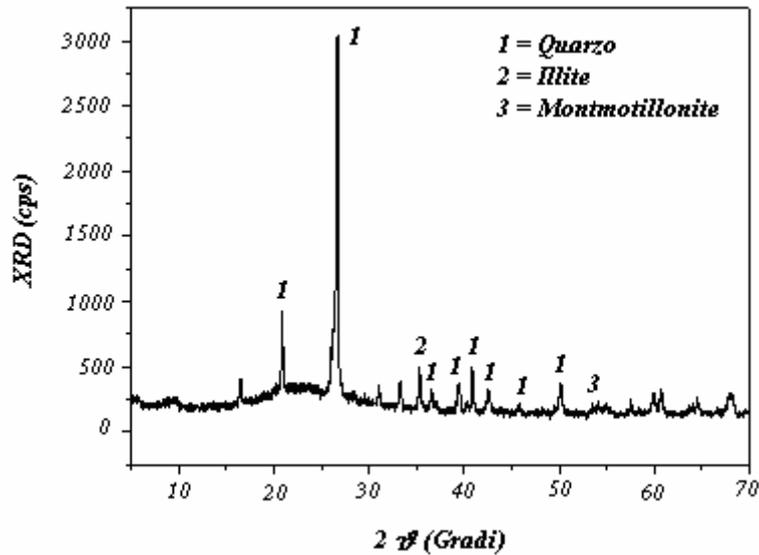


Fig. 8.3.1 – XRD dello scarto ceramico

Dall'osservazione dei piani basali si osserva che lo scarto risulta essere costituito prevalentemente da quarzo e da tracce di illite e montmorillonite.

La figura 8.3.2 è relativa alle curve TG e DTG. Mediante la prima curva, TG, è possibile misurare le variazioni di peso che si verificano quando una sostanza è sottoposta a riscaldamento programmato. La seconda curva, DTG, indica la derivata prima, in funzione del tempo, della curva TG. Il passaggio dalla TG alla DTG serve per determinare in modo quasi puntuale le temperature associate alle eventuali trasformazioni (perdite di peso) subite dal campione.

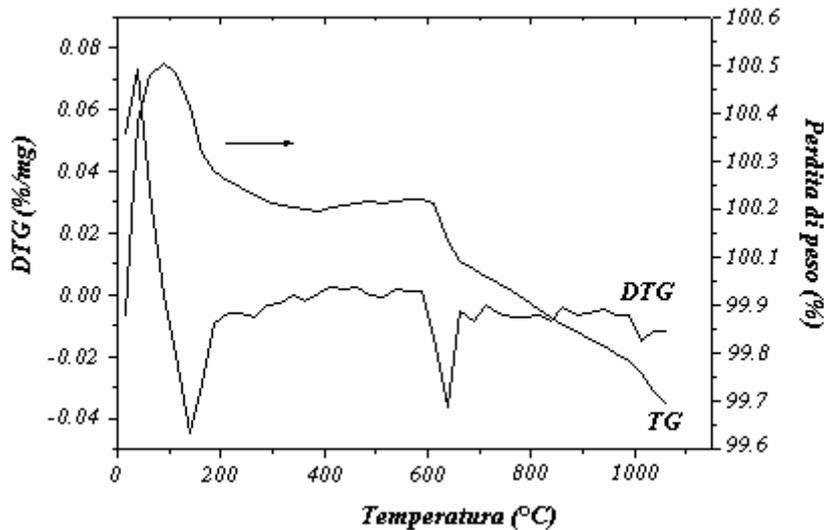


Fig. 8.3.2 – Curve TG e DTG dello scarto ceramico

La curva TG mostra una perdita di peso percentuale estremamente contenuta all'aumentare della temperatura. Dall'osservazione della curva DTG sono evidenti due punti di minimo: il primo si ha in corrispondenza della temperatura di circa 150°C, mentre il secondo a circa 650°C.

Attraverso la curva DSC (figura 8.3.3) è stato possibile calcolare la differenza di energia fornita dalla chamotte in seguito al confronto con uno standard inerte, quando sono entrambi sottoposti ad un campo variabile di temperature.

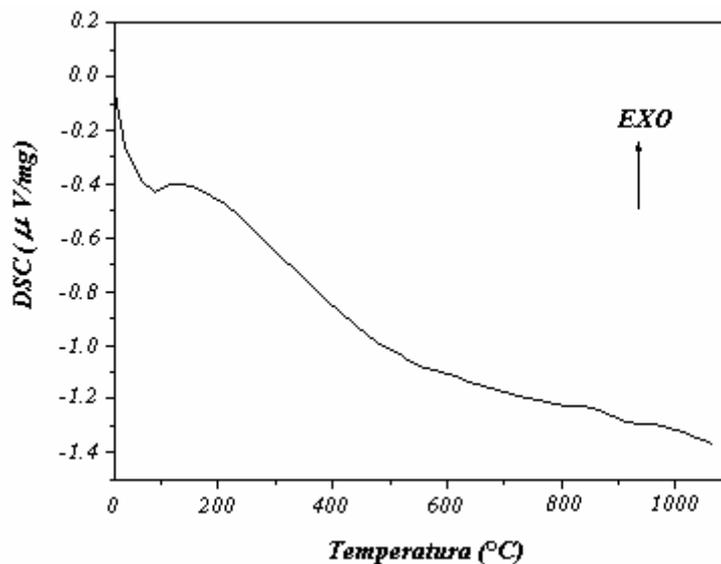


Fig. 8.3.3 – Curva DSC dello scarto ceramico

La figura 8.3.3 mostra la presenza di un picco endotermico alla temperatura di circa 100°C. All'aumentare della temperatura non si sono riscontrati altri picchi. L'analisi DSC è stata spinta fino alla temperatura di 1100°C.

Dalla caratterizzazione è emerso che lo scarto ha la tendenza a comportarsi come inerte alle temperature inferiori a 1080°C. Ciò ha permesso di utilizzarlo come sostituto della sabbia nell'impasto ceramico. Tale scelta ha il vantaggio di comportare un notevole risparmio sull'utilizzo della materia prima. Inoltre, poiché è costituito da materiali inerti, non necessita di eventuali pretrattamenti chimici o termici.

8.3.2 Realizzazione e classificazione delle piastrelle secondo le norme UNI-EN 99 (determinazione dell'assorbimento di acqua) e UNI-EN 100 (determinazione della resistenza a flessione).

A questo punto si è passati alla realizzazione delle piastrelle di forma rettangolare ottenute sostituendo completamente lo scarto ceramico (chamotte) alla sabbia.

Le miscele che sono state prese in considerazione sono state cinque:

- 95% Argilla ; 5% Chamotte
- 90% Argilla ; 10% Chamotte
- 85% Argilla ; 15% Chamotte
- 80% Argilla ; 10% Chamotte ; 10% Feldspato
- 85% Argilla ; 10% Chamotte ; 5% Feldspato

Le percentuali proposte risultano essere uguali a quelle realizzate durante la prima fase del lavoro con la sola eccezione della completa sostituzione della chamotte al posto della sabbia. Tale scelta permette di fare opportuni raffronti con i risultati ottenuti in precedenza. Inoltre studi preliminari hanno mostrato che inserire percentuali di scarto superiori al 15% provocano un peggioramento considerevole delle caratteristiche meccaniche ed estetiche del manufatto.

Tutti i parametri del processo ceramico come pressione di formatura, temperatura di essiccamento, temperatura di cottura e tempo di permanenza in forno sono rimasti inalterati.

I primi risultati che sono stati ottenuti sono quelli relativi alla fase di post pressatura. La tabella 8.3.2 evidenzia quanto ottenuto.

Tab. 8.3.2 – Miscele ottenute alla pressione di 300 bar –
Risultati relativi alla fase di pressatura

Miscele	Peso dopo pressatura (gr)	Resistenza a flessione dopo pressatura (N/mm ²)	Espansione post pressatura E%	
			Dimensione maggiore	Dimensione minore
95% Argilla ; 5% Chamotte	74,79	7,51	0,41	0,27
90% Argilla ; 10% Chamotte	74,83	6,94	0,36	0,23
85% Argilla ; 15% Chamotte	74,69	5,18	0,32	0,23
80% Argilla ; 10% Feldspato ; 10% Chamotte	74,82	5,03	0,41	0,23
85% Argilla ; 5% Feldspato ; 10% Chamotte	74,80	5,39	0,32	0,23

Dalla tabella 8.3.2 si osserva che il peso di ogni piastrella tende a mantenersi pressoché costante nonostante l'aumento della percentuale di chamotte. La resistenza a flessione in verde mostra dei risultati molto confortanti (superiori a quanto osservato nel capitolo precedente quando il ruolo dell'inerte veniva sostenuto dalla sabbia). Nessuna miscela ha fatto registrare, infatti, valori inferiori a 5 N/mm².

L'espansione post pressatura mostra tendenze differenti tra la dimensione minore e quella maggiore. La prima ha andamenti poco regolari al variare delle percentuali delle miscele, mentre la seconda denota una certa costanza della dimensione indipendentemente dalla percentuale di scarto utilizzato. Tutti le espansioni risultano essere inferiori allo 0,5%.

La tabella 8.3.3 mostra i risultati ottenuti durante la fase di essiccamento.

Tab. 8.3.3 – Miscele essiccate alla temperatura di 110°C per 24 ore –
Risultati relativi alla fase di essiccamento

Miscele	Peso dopo essiccazione (gr)	Umidità residua U(%)	Ritiro dopo essiccamento (Re%)	
			Dimensione maggiore	Dimensione minore
95% Argilla ; 5% Chamotte	65,80	12,02	1,00	0,93
90% Argilla ; 10% Chamotte	66,21	11,52	0,91	0,82
85% Argilla ; 15% Chamotte	66,04	11,48	0,91	0,79
80% Argilla ; 10% Feldspato ; 10% Chamotte	66,28	11,41	1,00	0,79
85% Argilla ; 5% Feldspato ; 10% Chamotte	66,24	11,44	0,91	0,77

Dalla tabella 8.3.3 si osserva che il peso delle piastrelle in verde mantiene lo stesso andamento di quanto osservato nella tabella 8.3.2. L'effetto dell'introduzione della chamotte si fa sentire in maniera molto decisa sulla percentuale dell'umidità residua: l'aumento dello scarto, infatti, porta ad una lenta ma progressiva diminuzione di

umidità. La presenza della chamotte induce una perdita d’acqua media dell’11.60%, mentre in presenza della sabbia la perdita d’acqua media durante l’essiccamento era dell’ordine del 10.8%. È estremamente indicativo, infine, il dato relativo al ritiro post essiccamento. I dati riportati mostrano, infatti, come il ritiro della piastrella lungo la dimensione maggiore tende a diminuire con l’aumentare dello scarto inserito. Si passa dallo 0.93% in corrispondenza di uno scarto pari al 5% allo 0.79% in corrispondenza di uno scarto del 15%. Tale andamento è in contrasto con quanto osservato nel capitolo precedente (piastrelle aventi come inerte soltanto sabbia) in cui all’aumentare della sabbia si registrava un forte aumento del ritiro. I dati sopra riportati inducono a dire, quindi, che l’introduzione della chamotte provoca un miglioramento nelle caratteristiche del crudo. Nella tabella 8.3.4 sono riportati i risultati relativi alla fase di cottura e le prove UNI-EN 99 e UNI-EN 100 necessarie per la classificazione del prodotto.

Tab. 8.3.4 – Miscele cotte alla temperatura di 1080°C e tempo di permanenza di 60 minuti – Risultati relativi alle prove post-cottura

<i>Miscela</i>	<i>Peso dopo cottura (gr)</i>	<i>Ritiro lineare dopo cottura (R%)</i>		<i>Assorbimento d’acqua (WA%)</i>	<i>Resistenza a flessione (N/mm²)</i>
		<i>Dimensione maggiore</i>	<i>Dimensione minore</i>		
95% Argilla ; 5% Chamotte	59,12	3,11	2,68	9,15	17.84
90% Argilla ; 10% Chamotte	60,07	3,43	3,38	9,24	16.15
85% Argilla ; 15% Chamotte	60,40	2,97	2,97	9,69	16.03
80% Argilla ; 10% Feldspato ; 10% Chamotte	59,76	2,42	2,35	12,25	15.49
85% Argilla ; 5% Feldspato ; 10% Chamotte	59,98	2,74	2,81	11,69	14.33

La diminuzione del quantitativo di argilla ed il conseguente aumento della chamotte inducono nella piastrella appena cotta una tendenza al ritiro in entrambe le dimensioni. L’unica eccezione si ha in corrispondenza della miscela composta dal 90% di argilla e dal 10% di scarto. Rispetto ai risultati ottenuti nel caso in cui il ruolo dell’inerte veniva giocato dalla sabbia si notano, a parità di temperatura, ritiri più contenuti. Ciò induce a pensare che lo scarto introdotto all’interno della piastrella realizzi uno “scheletro” migliore dal punto di vista meccanico rispetto a quello realizzato dalla sabbia utilizzata in precedenza.

La prova UNI-EN 99, relativa all’assorbimento percentuale di acqua (WA%), mette in evidenza come le piastrelle prive di feldspato ricadono all’interno del gruppo BIIIb poiché l’assorbimento di acqua percentuale risulta essere inferiore al 10%. La presenza

del feldspato induce, anche in questo caso, un peggioramento sia in termini di assorbimento (gruppo di appartenenza BIII) che in termini di resistenza meccanica del prodotto ma rende la superficie notevolmente più chiara.

I risultati della prova UNI-EN 100, relativa alla resistenza a flessione, evidenziano che tutte le miscele hanno valori superiori ai limiti imposti da normativa (16 N/mm² per le piastrelle ricadenti nel gruppo BIIb e 12 N/mm² per le piastrelle ricadenti nel gruppo BIII). L'inserimento dello scarto unitamente alla presenza del feldspato provoca nella piastrella, però, un leggero peggioramento dal punto di vista meccanico.

Nella figura 8.3.4 si riporta la microscopia elettronica a scansione della piastrella contenente il 10% in peso di chamotte .

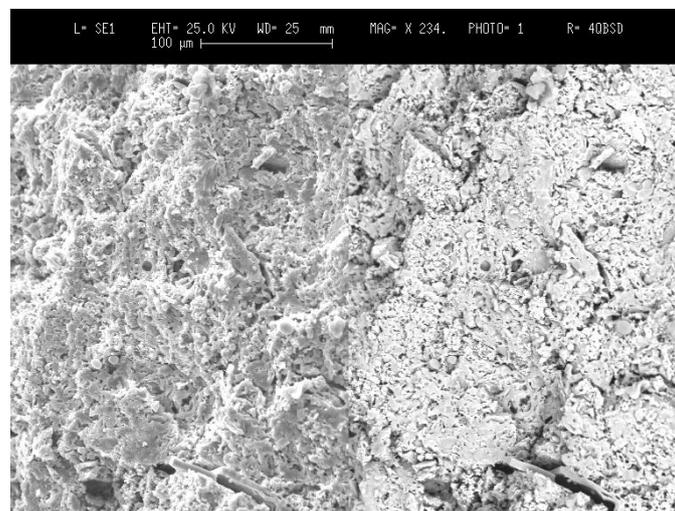


Fig. 8.3.4 - Spettrografia al SEM della miscela composta da 90% Argilla e 10% Sabbia

Dall'immagine SEM le micro-fratture osservabili sono quasi nulle. L'assenza di macchie di colore scuro nel back scattering (parte destra dell'immagine) suggerisce che la miscelazione tra argilla e chamotte è avvenuta in maniera uniforme.

8.3.4 Caratterizzazione delle piastrelle mediante le prove UNI-EN 98 (caratteristiche dimensionali e d'aspetto), UNI-EN 102 (resistenza all'abrasione profonda) e UNI-EN 106 (resistenza chimica).

La tabella 8.3.5 mostra le caratteristiche dimensionali e la deviazione ammissibile percentuale dalla dimensione di fabbricazione (W) delle piastrelle contenenti chamotte determinate al termine del processo di cottura (norma UNI-EN 98).

Tabella 8.3.5 – Deviazione ammissibile (%) della larghezza, lunghezza e spessore delle piastrelle cotte alla temperatura di 1080°C

<i>Miscela</i>	<i>Larghezza (cm)</i>	<i>Lunghezza (cm)</i>	<i>Spessore (cm)</i>	<i>Deviazione Larghezza</i>	<i>Deviazione Lunghezza</i>	<i>Deviazione Spessore</i>
95% Argilla ; 5% Chamotte	5,298	10,635	0,549	3,682	3,318	4,399
90% Argilla ; 10% Chamotte	5,283	10,565	0,555	3,955	3,955	3,310
85% Argilla ; 15% Chamotte	5,305	10,610	0,554	3,545	3,545	3,528
80% Argilla; 10% Feldspato; 10% Chamotte	5,335	10,6825	0,562	3,000	2,886	2,003
85% Argilla; 5% Feldspato; 10% Chamotte	5,317	10,6325	0,565	3,318	3,341	1,568

Dalla tabella 8.3.5 emerge che i risultati relativi alla deviazione della larghezza e della lunghezza mostrano andamenti indipendenti dalla percentuale di chamotte presente. La deviazione dello spessore, invece, risente in maniera molto decisa dalla percentuale di chamotte introdotta. I valori ad esso corrispondenti tendono infatti a diminuire con l'aumento del quantitativo di scarto introdotto.

Nella tabella 8.3.6 sono riportati i dati relativi alla determinazione della resistenza all'abrasione profonda per piastrelle non smaltate (norma UNI-EN 102).

Tabella 8.3.6 – Volume di materiale abraso

<i>Miscela (%Peso)</i>	<i>Lunghezza traccia (mm)</i>	<i>Volume di materiale abraso (mm³)</i>
95% Argilla ; 5% Chamotte	30.03	230
90% Argilla ; 10% Chamotte	30.65	250
85% Argilla ; 15% Chamotte	32.90	312
80% Argilla ; 10% Feldspato ; 10% Chamotte	37.22	445
85% Argilla ; 5% Feldspato ; 10% Chamotte	29.77	260

La tabella 8.3.6 mostra come all'aumentare della percentuale di chamotte il volume di materiale abraso subisce un leggero aumento (si passa da 230mm³ a 312 mm³). La presenza del feldspato (soprattutto quando raggiunge valori prossimi al 10%) provoca nel manufatto un netto peggioramento.

Ciò è perfettamente in linea con i risultati relativi alla resistenza meccanica mostrati in precedenza (tabella 8.3.4) mentre rispetto alla stessa prova registrata per le miscele contenenti sabbia si osserva una netta diminuzione nella quantità di materiale abraso. Questo dato è di fondamentale importanza perché dimostra come la presenza della chamotte provochi nella piastrella un aumento della durezza rispetto a quanto osservato con le piastrelle contenenti sabbia.

L'ultima prova effettuata sulle piastrelle contenenti chamotte è la UNI-EN 106, relativa alla determinazione della resistenza chimica per piastrelle non smaltate.

Al termine della prova si è osservato quanto segue:

95 % Argilla ; 5 % Chamotte

- ✓ Descrizione piastrelle: Colore rosso scuro, dimensioni circa 5,29 x 10,63 e spessore circa 0,54 cm forma rettangolare priva di incurvature.
- ✓ Soluzioni di prova usate: Prodotti chimici di uso domestico.
- ✓ Numero di campioni di prova : 5
- ✓ Numero di campioni di prova danneggiati dalla soluzione di prova : 0
- ✓ Cambiamenti visibili sulla superficie di esercizio come risultato della prova : nessuno
- ✓ Cambiamenti visibili sui bordi : nessuno

90 % Argilla ; 10% Chamotte

- ✓ Descrizione piastrelle: Colore rosso scuro, dimensioni circa 5,28 x 10,56 e spessore circa 0,55 cm forma rettangolare priva di incurvature.
- ✓ Soluzioni di prova usate: Prodotti chimici di uso domestico.
- ✓ Numero di campioni di prova : 5
- ✓ Numero di campioni di prova danneggiati dalla soluzione di prova : 1
- ✓ Cambiamenti visibili sulla superficie di esercizio come risultato della prova : Presenza di alone biancastro sul lati superiore della piastrella.
- ✓ Cambiamenti visibili sui bordi : nessuno

85 % Argilla ; 15 % Chamotte

- ✓ Descrizione piastrelle: Colore rosso scuro, dimensioni circa 5,30 x 10,61 e spessore circa 0,55 cm forma rettangolare priva di incurvature.
- ✓ Soluzioni di prova usate: Prodotti chimici di uso domestico.
- ✓ Numero di campioni di prova : 5
- ✓ Numero di campioni di prova danneggiati dalla soluzione di prova : 2
- ✓ Cambiamenti visibili sulla superficie di esercizio come risultato della prova : Notevoli tracce di alone biancastro sia sui lati superiore che inferiore delle piastrelle.
- ✓ Cambiamenti visibili sui bordi : Presenza di alone biancastro sul lato sia sinistro che destro delle 2 piastrelle danneggiate.

80 % Argilla ; 10% Feldspato ; 10 % Chamotte

- ✓ Descrizione piastrelle: Colore rosso chiaro, dimensioni circa 5,33 x 10,67 e spessore circa 0,56 cm forma rettangolare priva di incurvature.
- ✓ Soluzioni di prova usate: Prodotti chimici di uso domestico.

- ✓ Numero di campioni di prova : 5
- ✓ Numero di campioni di prova danneggiati dalla soluzione di prova : 1
- ✓ Cambiamenti visibili sulla superficie di esercizio come risultato della prova : Rare tracce di colore bianco presenti sulla superficie a contatto diretto con la soluzione utilizzata.
- ✓ Cambiamenti visibili sui bordi : nessuno

85 % Argilla ; 5% Feldspato ; 10 % Chamotte

- ✓ Descrizione piastrelle: Colore rosso scuro, dimensioni circa 5,31 x 10,63 e spessore circa 0,56 cm forma rettangolare priva di incurvature.
- ✓ Soluzioni di prova usate: Prodotti chimici di uso domestico.
- ✓ Numero di campioni di prova : 5
- ✓ Numero di campioni di prova danneggiati dalla soluzione di prova : 1
- ✓ Cambiamenti visibili sulla superficie di esercizio come risultato della prova : Tracce diffuse di alone biancastro sia sul lato superiore che inferiore della piastrella.
- ✓ Cambiamenti visibili sui bordi : Presenza di alone biancastro sul lato sia sinistro che destro della piastrella danneggiata.

Non è stato ritenuto necessario effettuare le prove di rilascio in acqua. La chamotte, infatti, risulta essere priva di sostanze che a contatto con acqua possano dare origine ad effetti dannosi sulla salute umana.

Al termine di tutti i dati raccolti e delle prove effettuate possono essere tratte importanti osservazioni soprattutto in merito alle differenze esistenti tra le piastrelle aventi come inerte la sabbia e quelli contenenti la chamotte:

- A. *Ritiro post pressatura*: in questa fase non si notano differenze tra le piastrelle realizzate con la sabbia e quelle realizzate con la chamotte.
- B. *Ritiro in essiccamento*: è stato possibile osservare che il ritiro in essiccamento diminuisce progressivamente con l'aumento della percentuale di sabbia introdotta. La chamotte ha un comportamento diverso da quello della sabbia. Se macinata finemente (circa 300 micron) e aggiunta in modeste percentuali, può provocare un aumento del ritiro; negli altri casi provoca una riduzione, che sarà maggiore nel caso di macinazione grossolana (circa 800 micron), minore nel caso di macinazione fine.
- C. *Acqua di impasto*: la chamotte, specie se di fine granulometria, rende necessaria un'alta percentuale d'acqua d'impasto, anche se aggiunta in quantitativi modesti;

aumentano quindi i consumi, anche se l'essiccazione avviene più facilmente. La sabbia diminuisce il tenore d'acqua necessario all'impasto, anche se tale azione è quantitativamente variabile con la granulometria.

- D. *Carico di rottura del post pressato*: viene ridotto sia dalla sabbia che dalla chamotte in varia misura in relazione alla diversa natura e granulometria.
- E. *Carico di rottura del cotto*: viene sempre ridotto dall'introduzione di sabbie; nel caso di chamotte finemente macinata è possibile notare un aumento della resistenza, fino all'aggiunta del 10%; con percentuali maggiori il carico torna a calare; ciò è probabilmente da mettere in relazione con la reattività della chamotte fino in cottura e con la sua conseguente integrazione nella struttura siliceo-alluminosa, entro certi limiti di quantità.

La figura 8.3.5 mostra la piastrella realizzata con il 90% di argilla ed il 10% di chamotte.



Fig. 8.3.5 – Foto della piastrella costituita da 90% Argilla e 10% Chamotte

8.4 RICICLO DI FLY ASH ALL'INTERNO DI PIASTRELLE CERAMICHE

Il nuovo concetto di gestire i rifiuti come risorse, introdotto dal decreto Ronchi, ha portato ad un incremento sostanziale della quota di raccolta differenziata e di recupero energetico. L'Italia cerca così di portarsi ai livelli di quelle nazioni europee che già da molti anni gestiscono il rifiuto in modo "integrato". La crescita del numero di impianti dedicati all'incenerimento o meglio alla valorizzazione energetica del rifiuto porterà anche a gestire i *residui* di questo processo industriale a cui sarebbe meglio far fronte in anticipo, guardando proprio a quei paesi come Danimarca, Francia, Germania, Giappone che riescono a chiudere il ciclo recuperando anche queste frazioni, limitando così l'uso della discarica solo alle frazioni non più valorizzabili.

Questo è anche lo scopo del Decreto Ronchi, che per l'Italia regola il modo di gestire i rifiuti, applicando le direttive europee ma non senza pochi problemi.

Le diverse norme degli stati membri, se pur applicando la stessa direttiva europea, consentono di recuperare i residui della combustione in vari modi con o senza ulteriori trattamenti. Ma è importante ricordare che la frazione recuperabile come aggregato o inerte è solo quella più piccola, cioè minore di circa 3 cm. Infatti le frazioni più grossolane sono rappresentate soprattutto da incombusti, che ritornano nel forno e da frazioni ferrose e non-ferrose che vengono rivendute ai consorzi che recuperano metalli, con un ritorno anche economico.

L'incenerimento dei rifiuti produce scorie solide pari circa al 10-12% in volume e 15-20% in peso dei rifiuti introdotti, e in più ceneri per il 5%. Le scorie sono generalmente smaltite in discarica e costituiscono una grossa voce di spesa. Tuttavia, possono rivelarsi produttive: un esempio di riciclaggio di una parte delle scorie dei termovalorizzatori è l'impianto BSB di Noceto, nato dalla collaborazione fra CIAI (Consorzio Imballaggi Alluminio) e Bsb Prefabbricati; qui si trattano le scorie provenienti dai termovalorizzatori gestiti dalle multiutili Silea S.p.A. (impianto di Lecco) e di Hera S.p.A. (impianti di Rimini, Ferrara, Forlì, Ravenna) con 30.000 tonnellate di scorie l'anno da cui si ricavano 25.000 tonnellate (83%) di materiale destinato alla produzione di calcestruzzo, 1.500 tonnellate (5%) di metalli ferrosi e 300 tonnellate (1%) di metalli non ferrosi di cui il 65% di alluminio. Le scorie e le ceneri vengono caricate su un nastro trasportatore; i rottami ferrosi più consistenti sono subito raccolti, quelli più piccoli vengono rimossi poi con un nastro magnetico. Appositi

macchinari separano dal resto i rimanenti metalli a-magnetici (prevalentemente alluminio); tutto il resto, miscelato con opportune dosi di acqua, inerti, cemento e additivi, e reso così inerte, va a formare calcestruzzo subito adoperato per la produzione di elementi per prefabbricati.

Una delle distinzioni classiche relativa alle ceneri è legata alla loro massa volumica [75] e alla loro conseguente capacità di accumularsi sul fondo della camera di combustione o di allontanarsi dalla stessa camera sfruttando il flusso dei fumi di combustione. In altre parole si tende a parlare di ceneri pesanti, raccolte al di sotto della griglia della camera di combustione, e di ceneri leggere o volatili, recuperate nella sezione di trattamento fumi.

Le ceneri pesanti (bottom ash): La maggior parte delle ceneri presenta una massa volumica tale da non poter essere allontanata con i fumi. Si parla allora di ceneri “pesanti” che vengono prelevate, con vari sistemi, al di sotto della camera di combustione e tramite sistemi convogliatori, giungono ad un silo o ad un cassone di deposito. Le ceneri pesanti hanno una massa volumica di circa $1,3 \text{ t/m}^3$, assumono l'aspetto di una sabbia granulosa, contengono cenere, sabbia e terra derivanti dalle impurità del combustibile e sono movimentabili tramite cassoni scarrabili.

Le ceneri leggere (fly ash): La massa volumica delle ceneri leggere è $0,8-0,9 \text{ t/m}^3$; aumenta, pur mantenendosi al disotto di $1,0 \text{ t/m}^3$, al diminuire della percentuale di incombusto, in quanto le ceneri hanno elevata capacità di compattazione; l'angolo di attrito interno è di 45° . Tendenzialmente i metalli pesanti presenti nella biomassa si concentrano in questa tipologia di cenere. Le ceneri leggere hanno un aspetto polverulento, con una consistenza simile al talco; devono essere movimentate per via pneumatica e stoccate in cisterne chiuse essendo volatili. Generalmente le ceneri leggere sono trasportate dai fumi di combustione lungo il camino e a causa della loro natura solida, si depositano ad ogni cambio di direzione delle tubazioni; in corrispondenza di questi cambi di direzione vi sono delle apposite tramogge di recupero fatte in lastre di acciaio coibentato con pendenze elevate che aiutano lo scorrere della cenere verso il fondo di tramogge stesse. La restante parte delle ceneri leggere viene fermata dai sistemi di filtrazione (a maniche, elettrostatici, ecc.) che si trovano a valle e in prossimità dell'uscita al camino dei fumi.

La cenere raccolta dalle tramogge e dai filtri viene convogliata per via pneumatica verso appositi silo di raccolta dotati di adeguati filtri per l'aria che fuoriesce dagli stessi in fase di caricamento.

La legislazione di ogni stato europeo definisce la pericolosità o meno di questi residui e le eventuali modalità di recupero/smaltimento. In Italia le *bottom ash* sono considerate “residui speciali non pericolosi” mentre le ceneri leggere, *fly ash*, sono definite “pericolose”.

Un inceneritore urbano di medie dimensioni produce diverse tonnellate di ceneri al giorno [75, 77]. Il loro impiego non richiede in genere un processo di macinazione e, dal momento che le particelle presentano una geometria approssimativamente sferica, conferiscono agli impasti ceramici una buona plasticità [78]. Le loro caratteristiche chimico-fisiche sono estremamente differenziate, funzione del tipo di rifiuto e del tipo di camera di combustione. Si tratta di materiali in gran parte amorfi, silice vetrosa, con una componente cristallina assai esigua, costituita da finissimi aghi di mullite [77]. Le ceneri volatili sono state impiegate sia come parziale sostituto dell'argilla che del quarzo [79], sia come materia prima in grado di ridurre il consumo energetico in fase di cottura, anche se quest'ultimo aspetto dipende da molteplici fattori [75]. L'aggiunta di ceneri volatili alle materie prime argillose determina un generale miglioramento del comportamento degli impasti sia in fase di formatura, sia di essiccamento [80]. In numerosi studi condotti su materiali prodotti con miscele di argilla-fly ash si è osservato un miglioramento delle proprietà meccaniche [75,76,81,83]. Il ritiro in cottura tende ad aumentare con il contenuto in fly ash, mentre la porosità non presenta, causa la diversa composizione chimica e la quantità utilizzata, un andamento univocamente definito. Sono stati rilevati inoltre forti diminuzioni dei fenomeni di efflorescenza [75,77].

8.4.1 Caratterizzazione delle ceneri mediante analisi chimico-fisiche

In questo studio sono state prese in considerazione le ceneri volatili (fly ash) provenienti dall'inceneritore urbano di Vibo Valentia. Prima di essere poste all'interno degli impasti ceramici si è provveduto alla loro caratterizzazione mediante tecniche di diffrazione a raggi X ed analisi chimiche.

La figura 8.4.1 mostra il diffrattogramma a raggi X che è stato ottenuto.

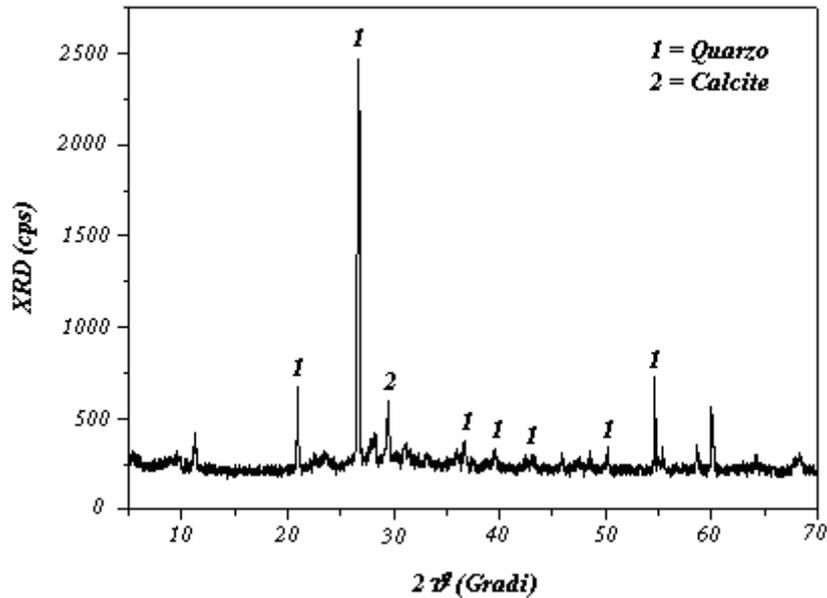


Fig. 8.4.1 – XRD delle ceneri volatili provenienti dall'inceneritore urbano di Vibo Valentia

Dall'osservazione della figura 8.4.1 appare evidente che la cenere volatile prelevata dall'inceneritore urbano di Vibo Valentia risulta essere costituita prevalentemente da silice, mentre la calcite è presente soltanto in tracce. Tale composizione mineralogica porta, in via del tutto teorica, ad utilizzare la cenere volatile come materiale inerte in parziale sostituzione della sabbia [79].

La caratterizzazione a livello termico mediante l'utilizzo di tecniche termogravimetriche non è stata effettuata poiché le ceneri provengono da un processo di combustione in cui le temperature che si sono raggiunte hanno superato gli 850°C. pertanto lo studio delle curve TG, DTG e DSC è apparso inutile.

La Tabella 8.4.1 mostra la composizione chimica delle ceneri da RSU studiate in questo lavoro e provenienti dall'inceneritore di Vibo Valentia.

Tab. 8.4.1 – Analisi chimica delle ceneri volatili, esclusi i cloruri, espressa in termini di ossidi

Ossido	Valore percentuale	Ossido	Valore percentuale
Al ₂ O ₃	9,01	Na ₂ O	2,02
K ₂ O	0,58	SO _x	1,40
CaO	14,98	Fe ₂ O ₃	8,42
MgO	2,16	MnO ₂	0,12
TiO ₂	0,61	SiO ₂	58,24

Dalla tabella 8.4.1 emerge che gli elementi che compongono le ceneri provenienti dall'inceneritore urbano di Vibo Valentia sono la silice, il calcio, il potassio, il manganese, il ferro, il magnesio, il sodio e l'alluminio. Questi elementi non si trovano in forma elementare ma sotto forma di ossidi, silicati e nitrati.

Nella maggior parte dei casi, per effetto della loro composizione, le ceneri sono fortemente basiche, con un pH intorno a 11.

La composizione chimica delle ceneri varia in funzione della temperatura di combustione: il contenuto di alcuni metalli sembrerebbe aumentare al crescere della temperatura; la concentrazione di K, Na e Zn invece decresce con l'aumentare della temperatura. Il contenuto di carbonio che si ritrova negli incombusti decresce con l'aumentare della temperatura e in corrispondenza decresce il quantitativo di ceneri [82].

8.4.2 Realizzazione e classificazione delle piastrelle secondo le norme UNI-EN 99 (determinazione dell'assorbimento di acqua) e UNI-EN 100 (determinazione della resistenza a flessione).

Vista l'elevata temperatura di cottura dei manufatti ceramici (si raggiungono i 1080°C) e data la composizione chimico-mineralogica delle cenere volatili (prevalentemente a base di silicio) si è cercato di realizzare delle miscele ad elevato contenuto di argilla (dal 92 all'85% in peso) basso contenuto di sabbia (5% in peso) e percentuale di cenere volatile variabile (da 3 al 10% in peso).

Le miscele oggetto di studio sono di seguito proposte:

- 92% Argilla; 5% Sabbia; 3% Cenere
- 90% Argilla; 5% Sabbia; 5% Cenere
- 88% Argilla; 5% Sabbia; 7% Cenere
- 85% Argilla; 5% Sabbia; 10% Cenere

Si è deciso di non realizzare piastrelle contenenti cenere volatile superiore al 10% in peso poiché prove effettuate in merito hanno dimostrato come il superamento di tale valore provoca un eccessivo ritiro durante la fase di essiccamento con un elevato numero di lesioni superficiali che rendono la piastrella, al termine del processo di cottura, estremamente porosa e con bassa resistenza meccanica.

Anche in questo caso, così come in tutti i casi precedenti nei quali è stato inserito uno scarto nell'impasto iniziale, sono stati lasciati invariati i parametri di tutto l'intero processo di cottura.

I primi risultati che vengono proposti sono quelli relativi alla fase di post pressatura (tabella 8.4.2). Si ricorda che la pressione ottimale di formatura risulta essere pari a 300 bar.

**Tab. 8.4.2 – Miscele ottenute alla pressione di 300 bar –
Risultati relativi alla fase di pressatura**

<i>Miscela</i>	<i>Peso dopo pressatura (gr)</i>	<i>Resistenza a flessione dopo pressatura (N/mm²)</i>	<i>Espansione post pressatura E%</i>	
			<i>Dimensione maggiore</i>	<i>Dimensione minore</i>
92% Argilla; 5% Sabbia; 3% Cenere	74,85	7,73	0,36	0,27
90% Argilla; 5% Sabbia; 5% Cenere	74,89	7,02	0,36	0,23
88% Argilla; 5% Sabbia; 7% Cenere	74,91	6,54	0,36	0,27
85% Argilla; 5% Sabbia; 10% Cenere	74,96	5,87	0,36	0,27

Dalla tabella 8.4.2 si osserva che il peso della piastrella al termine della fase di pressatura ha la leggera tendenza ad aumentare con l'aumento della percentuale di cenere.

I risultati relativi alla resistenza a flessione del verde mostrano come il progressivo aumento di cenere provochi nel manufatto un deterioramento delle caratteristiche meccaniche. Tutti i valori ottenuti risultano essere compresi nel range consigliato dalla normativa (5–10 N/mm²) e di conseguenza le piastrelle risultano essere adatte ad essere avviate al processo ceramico senza il rischio di incorrere in eventuali rotture

L'espansione post-pressatura (E%) fa registrare, analogamente a quanto visto anche in altri casi, che la dimensione maggiore del manufatto subisce una espansione più rilevante rispetto alla dimensione minore. Si passa infatti dallo 0,36% allo 0,27% circa.

La tabella 8.4.3 è relativa ai risultati ottenuti al termine del processo di essiccamento. Tale fase è caratterizzata da un tempo di permanenza in forno del manufatto di circa 24 ore ad una temperatura di 110°C.

Tabella 8.4.3 – Miscele essiccate alla temperatura di 110°C per 24 ore – Risultati relativi alla fase di essiccamento

Miscele	Peso dopo essiccazione (gr)	Umidità residua U(%)	Ritiro dopo essiccamento (Re%)	
			Dimensione maggiore	Dimensione minore
92% Argilla; 5% Sabbia; 3% Cenere	66,13	11,65	0,91	0,63
90% Argilla; 5% Sabbia; 5% Cenere	66,43	11,30	0,92	0,58
88% Argilla; 5% Sabbia; 7% Cenere	66,55	11,16	0,83	0,36
85% Argilla; 5% Sabbia; 10% Cenere	66,99	10,63	0,91	0,18

Il primo valore ad essere stato determinato è il peso assunto da ogni piastrella dopo essiccazione. Anche in questo caso, così come osservato in tabella 8.4.2, il peso ha la tendenza a subire un leggero aumento con l'accrescimento della percentuale di cenere introdotta. Interessanti sono i risultati forniti dall'umidità residua (U%) che tende ad attestarsi su valori superiori all'11% quando la cenere presente nell'impasto non supera il valore del 7%, mentre subisce una leggera diminuzione quando il contenuto di cenere raggiunge valori prossimi al 10%. I dati relativi al ritiro dopo essiccamento (Re%) mostrano come le maggiori variazioni si abbiano in corrispondenza della dimensione maggiore arrivando in ben tre casi a sfiorare il valore dell'1%. Dall'osservazione dei valori relativi alla dimensione minore (ultima colonna) si nota come l'aumento della percentuale di cenere induce una progressiva diminuzione del ritiro. Questo andamento, invece, non è stato riscontrato lungo la dimensione maggiore.

Nella tabella 8.4.4 è riportato quanto è stato ottenuto al termine del processo di cottura. In questa fase si è fatto uso di forni operanti alla temperatura di 1080°C e tempo di permanenza di circa 60 minuti. Le ultime due colonne della tabella riguardano le prove UNI-EN 99 e UNI-EN 100 relative, rispettivamente, alla determinazione dell'assorbimento d'acqua percentuale (WA%) e alla resistenza a flessione sul cotto.

Tabella 8.4.4 – Miscele cotte alla temperatura di 1080°C e tempo di permanenza di 60 minuti – Risultati relativi alle prove post-cottura

Miscele	Peso dopo cottura (gr)	Ritiro lineare dopo cottura (R%)		Assorbimento d'acqua (WA%)	Resistenza a flessione (N/mm ²)
		Dimensione maggiore	Dimensione minore		
92% Argilla; 5% Sabbia; 3% Cenere	59,59	6,95	7,03	9,43	16,78
90% Argilla; 5% Sabbia; 5% Cenere	59,88	6,67	6,23	9,94	16,25
88% Argilla; 5% Sabbia; 7% Cenere	59,91	5,74	6,82	10,35	15,02
85% Argilla; 5% Sabbia; 10% Cenere	59,83	4,75	6,18	10,46	13,51

Dalla tabella sopra riportata si nota come il peso della piastrella cotta non subisce forti cambiamenti all'aumentare della percentuale di cenere. Decisa influenza, invece, viene assunta dalla cenere in seguito all'osservazione dei risultati relativi al ritiro lineare dopo cottura (R%). In questo caso, infatti, i ritiri hanno la tendenza a diminuire con il progressivo aumento della percentuale di cenere introdotta. Questo andamento si registra sia lungo la dimensione maggiore che lungo la dimensione minore della piastrella.

I risultati relativi all'assorbimento d'acqua mostrano che le prime due miscele (quelle cioè che contengono una percentuale di cenere inferiore al 5%) sono classificate all'interno del gruppo BIIb, mentre l'aumento della cenere (7 e 10% in peso) induce una maggiore porosità nel manufatto tale da farlo ricadere all'interno del gruppo BIII.

Tutti i valori relativi alla resistenza a flessione (ultima colonna) risultano essere al di sopra dei limiti imposti da normativa. Le piastrelle ricadenti nel gruppo BIIb hanno fatto registrare, infatti, valori superiori a 16 N/mm^2 mentre, quelli ricadenti nel gruppo BIII sono nettamente al di sopra dei 12 N/mm^2 .

La foto riportata in figura 8.4.2 è la spettrografia SEM del campione costituito da 90% argilla, 5% sabbia e 5% cenere.

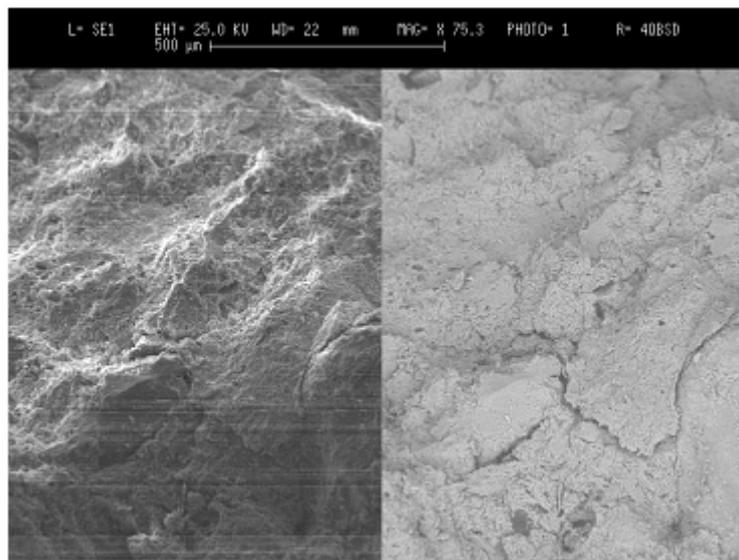


Fig. 8.4.2 - Spettrografia al SEM della miscela composta da 90% Argilla; 5% Sabbia; 5% Cenere

Dall'immagine appare subito evidente che la superficie della piastrella presenta numerose irregolarità. Si può osservare, infatti, come la piastrella sia caratterizzata, a livello microscopico, da una serie di piccole fratture e vulcanetti che hanno decretato in

maniera decisiva le caratteristiche porosimetriche del manufatto. Il back scattering (parte destra dell'immagine) mostra, invece, la quasi assenza di macchie scure indice che la miscelazione tra argilla, sabbia e cenere è avvenuta in maniera omogenea.

8.4.3 Caratterizzazione delle piastrelle mediante le prove UNI-EN 98 (caratteristiche dimensionali e d'aspetto), UNI-EN 102 (resistenza all'abrasione profonda) e UNI-EN 106 (resistenza chimica).

La tabella 8.4.5 mostra le caratteristiche dimensionali e la deviazione ammissibile percentuale dalla dimensione di fabbricazione (W) delle piastrelle contenenti fly ash determinate al termine del processo di cottura (norma UNI-EN 98).

Tab. 8.4.5 – Deviazione ammissibile (%) della larghezza, lunghezza e spessore delle piastrelle cotte alla temperatura di 1080°C

<i>Miscela</i>	<i>Larghezza (cm)</i>	<i>Lunghezza (cm)</i>	<i>Spessore (cm)</i>	<i>Deviazione Larghezza</i>	<i>Deviazione Lunghezza</i>	<i>Deviazione Spessore</i>
92 Argilla ; 5 Sabbia ; 3 Cenere	5,090	10,19	0,531	7,455	7,364	7,491
90 Argilla ; 5 Sabbia ; 5 Cenere	5,110	10,23	0,529	7,091	7,000	7,840
88 Argilla ; 5 Sabbia ; 7 Cenere	5,160	10,24	0,536	6,182	6,909	6,620
85 Argilla ; 5 Sabbia ; 10 Cenere	5,21	10,33	0,542	5,273	6,091	5,575

Dai dati sopra riportati si osserva come l'incremento della cenere provochi una lenta ma progressiva diminuzione delle deviazioni di larghezza, lunghezza e spessore.

Nella tabella 8.4.6 sono riportati i dati relativi alla determinazione della resistenza all'abrasione profonda (UNI-EN 102). Anche in questo caso, così come effettuato in precedenza, per ciascuna delle miscele analizzate sono stati presi in considerazione cinque campioni di prova ed alla fine si è mediato il risultato:

Tab. 8.4.6 – Volume di materiale abraso

<i>Miscela (%Peso)</i>	<i>Lunghezza traccia (mm)</i>	<i>Volume di materiale abraso (mm³)</i>
92% Argilla; 5% Sabbia; 3% Cenere	33,50	316
90% Argilla; 5% Sabbia; 5% Cenere	34,88	361
88% Argilla; 5% Sabbia; 7% Cenere	35,94	393
85% Argilla; 5% Sabbia; 10% Cenere	37,50	444

Dall'osservazione della tabella 8.4.6 emerge che nessuna miscela supera il limite imposto da normativa (540 mm³ per le piastrelle appartenenti al gruppo BIIb, mentre per

il gruppo BIII non esiste un limite preciso). C'è da segnalare, però, che con l'aumento della percentuale di cenere inserita nell'impasto il volume di materiale abraso ha la forte tendenza a crescere: si passa, infatti, da 316 mm³ per la miscela contenente il 3% di cenere a 444 mm³ per la miscela avente il 10% di cenere.

Dal confronto con le piastrelle ottenute non inserendo scarti nelle miscele iniziali i risultati qui proposti evidenziano come anche piccole percentuali di cenere introdotta provocano un leggero peggioramento in termini di volume di materiale abraso. Appare chiaro, dunque, come l'introduzione della cenere nella miscela iniziale non può superare il valore del 10% al fine non peggiorare ulteriormente la qualità delle piastrelle.

Ulteriore prova effettuata sulle piastrelle contenente cenere volatile è la UNI-EN 106, relativa alla determinazione della resistenza chimica per piastrelle non smaltate.

I manufatti sono stati parzialmente immersi nella soluzione di prova (anche in questo caso si è utilizzato un prodotto chimico di uso domestico) ed il grado di attacco è stato stimato visivamente dopo 28 giorni. Si ricorda inoltre che per ogni miscela sono stati presi in esame 5 campioni di prova.

Nel resoconto di prova si è riportato quanto segue:

92 % Argilla ; 5 % Sabbia; 3% Cenere

- ✓ Descrizione piastrelle: Colore rosso, dimensioni circa 5,09 x 10,19 e spessore circa 0,531 cm avente forma rettangolare priva di incurvatures e completamente priva di lesioni superficiali.
- ✓ Soluzioni di prova usate: Prodotti chimici di uso domestico.
- ✓ Numero di campioni di prova : 5
- ✓ Numero di campioni di prova danneggiati dalla soluzione di prova : 1
- ✓ Cambiamenti visibili sulla superficie di esercizio come risultato della prova : nessuno
- ✓ Cambiamenti visibili sui bordi : piccole tracce di colore bianco tendenti ad avere una risalita capillare lungo il bordo molto contenuta.

90 % Argilla ; 5% Sabbia; 5% Cenere

- ✓ Descrizione piastrelle: Colore rosso, dimensioni circa 5,11 x 10,23 e spessore circa 0,529 cm avente forma rettangolare priva di incurvatures e priva di lesioni superficiali.
- ✓ Soluzioni di prova usate: Prodotti chimici di uso domestico.
- ✓ Numero di campioni di prova : 5
- ✓ Numero di campioni di prova danneggiati dalla soluzione di prova : 1

- ✓ Cambiamenti visibili sulla superficie di esercizio come risultato della prova : Tracce di alone biancastro sul lato sia superiore che inferiore della piastrella.
- ✓ Cambiamenti visibili sui bordi : nessuno

88 % Argilla ; 5 % Sabbia; 7% Cenere

- ✓ Descrizione piastrelle: Colore rosso, dimensioni circa 5,16 x 10,24 e spessore circa 0,536 cm avente forma rettangolare priva di incurvatures e con poche lesioni superficiali.
- ✓ Soluzioni di prova usate: Prodotti chimici di uso domestico.
- ✓ Numero di campioni di prova : 5
- ✓ Numero di campioni di prova danneggiati dalla soluzione di prova : 2
- ✓ Cambiamenti visibili sulla superficie di esercizio come risultato della prova : Considerevoli tracce di alone biancastro sia sui lati superiore che inferiore delle piastrelle.
- ✓ Cambiamenti visibili sui bordi : Forte presenza di alone biancastro su entrambi i lati delle 2 piastrelle danneggiate.

85 % Argilla ; 5% Sabbia ; 10 % Cenere

- ✓ Descrizione piastrelle: Colore rosso, dimensioni circa 5,21 x 10,33 e spessore circa 0,542 cm avente forma rettangolare priva di incurvatures e con numerose lesioni superficiali.
- ✓ Soluzioni di prova usate: Prodotti chimici di uso domestico.
- ✓ Numero di campioni di prova : 5
- ✓ Numero di campioni di prova danneggiati dalla soluzione di prova : 2
- ✓ Cambiamenti visibili sulla superficie di esercizio come risultato della prova : Forti e diffuse tracce di colore bianco sulle superfici di esercizio di entrambe le piastrelle
- ✓ Cambiamenti visibili sui bordi : nessuno

8.4.4 Prove di cessione delle piastrelle

L'ultima analisi ad essere stata effettuata è quella relativa al possibile rilascio di elementi nocivi da parte delle piastrelle dopo un prolungato contatto con l'acqua.

Anche in questo caso il tempo di permanenza nel liquido è stato pari a tre giorni consecutivi ed il quantitativo totale di acqua non ha superato quota 100 ml.

Le tabelle 8.4.7, 8.4.8, 8.4.9 e 8.4.10 mostrano le concentrazioni di ferro, nichel e piombo, effettivamente rilasciate dalle piastrelle contenenti cenere e della miscela di riferimento priva di cenere.

Tab. 8.4.7 – Concentrazioni rilevate nel campione contenente il 3% di cenere

<i>Miscela</i>	<i>Elementi</i>	<i>Concentrazione (mg/l)</i>	<i>Concentrazione di riferimento (mg/l)</i>
92% Argilla; 5% Sabbia; 3% Cenere	Ferro	0,51	0,093
	Nichel	0,061	0
	Piombo	0,010	0

Tab. 8.4.8 – Concentrazioni rilevate nel campione contenente il 5% di cenere

<i>Miscela</i>	<i>Elementi</i>	<i>Concentrazione (mg/l)</i>	<i>Concentrazione di riferimento (mg/l)</i>
90% Argilla; 5% Sabbia; 5% Cenere	Ferro	0,62	0,093
	Nichel	0,073	0
	Piombo	0,012	0

Tab. 8.4.9 – Concentrazioni rilevate nel campione contenente il 7% di cenere

<i>Miscela</i>	<i>Elementi</i>	<i>Concentrazione (mg/l)</i>	<i>Concentrazione di riferimento (mg/l)</i>
88% Argilla; 5% Sabbia; 7% Cenere	Ferro	0,84	0,093
	Nichel	0,091	0
	Piombo	0,026	0

Tab. 8.4.10 – Concentrazioni rilevate nel campione contenente il 10% di cenere

<i>Miscela</i>	<i>Elementi</i>	<i>Concentrazione (mg/l)</i>	<i>Concentrazione di riferimento (mg/l)</i>
85% Argilla; 5% Sabbia; 10% Cenere	Ferro	0,98	0,093
	Nichel	0,098	0
	Piombo	0,034	0

La foto riportata in figura 8.4.3 mostra la piastrella ottenuta da una miscela composta da: 90% Argilla; 5% Sabbia; 5% Cenere.



Fig. 8.4.3 – Piastrella composta da 90% Argilla; 5% Sabbia; 5% Cenere

8.5 PRODUZIONE DI PIASTRELLE CERAMICHE CONTENENTI VETRO PROVENIENTE DALLA RACCOLTA DIFFERENZIATA

Interamente costituito da sostanze naturali, il vetro ha un'illimitata possibilità di riciclo, essendo uno dei pochi prodotti ad assoluta compatibilità ecologica. Recuperare e riciclare il vetro è fondamentale per ridurre il consumo delle materie prime necessarie [84]. A tale vantaggio, vanno aggiunti anche i benefici ambientali ed economici derivanti dalla minore quantità di energia utilizzata nella fusione [85,86,87].

Il risparmio energetico è quantificabile in una riduzione del 2,5% del combustibile impiegato per ogni 10% di rottame usato. Inoltre, con l'inserimento dei cocci di vetro nella miscela di base, si riducono anche le emissioni in atmosfera connesse all'attività produttiva. Le minori temperature di fusione del rottame vitreo implicano la riduzione del volume dei fumi di combustione, le emissioni di ossidi di azoto, polveri e anidride carbonica.

Con la raccolta differenziata del vetro si riduce sia il numero di rifiuti prodotti sia i costi del loro smaltimento. Minori accumuli in discarica comportano non solo un vantaggio ecologico, ma anche un risparmio economico per tutti, essendo i costi di smaltimento dei rifiuti solidi urbani un onere in forte crescita a carico della collettività. Il recupero del vetro dunque si paga da solo, riducendo significativamente anche l'impatto del processo produttivo sull'ambiente [88].

Numerosi e molto interessanti sono stati gli studi riguardanti la possibilità di inserimento del vetro riciclato all'interno di piastrelle da pavimento e/o rivestimento e porcellane [89,90,91]. I materiali a base di argilla, infatti, avendo delle temperatura di cottura superiore a 1000°C ben si prestano a racchiudere all'interno della propria matrice il vetro finemente macinato.

8.5.1 Caratterizzazione del vetro mediante analisi chimico-fisiche

In questo studio è stato preso in considerazione il vetro proveniente dalla raccolta differenziata operata all'interno della provincia di Cosenza. Prima di essere utilizzato all'interno degli impasti ceramici, il vetro è stato ridotto in polvere mediante il processo di macinazione e successivamente è stato oggetto di accurate analisi sia chimiche che termiche. Non è stata effettuata la diffrazione a raggi X (XRD) in quanto il materiale risulta essere completamente amorfo.

Il grafico riportato in figura 8.5.1 mostra la curva DSC ottenuta dopo un trattamento termico avvenuto fino alla temperatura di 1100°C.

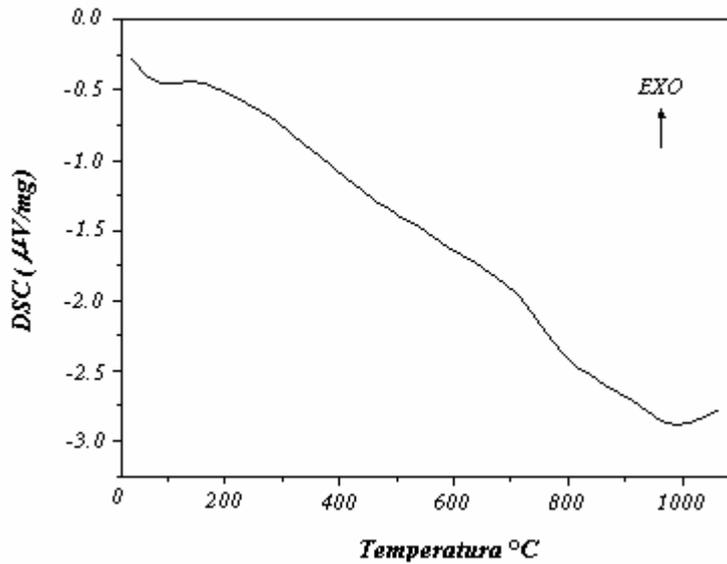


Fig. 8.5.1 – Curva DSC del vetro proveniente dalla raccolta differenziata

Dall'analisi riportata in figura 8.5.1 emergono chiaramente due picchi endotermici. Il primo è stato registrato intorno alla temperatura di circa 100°C (dovuto probabilmente alla presenza di umidità nel campione sottoposto ad analisi) mentre il secondo lo si è avuto intorno alla temperatura di circa 950°C (dovuto alle prime tracce di fusione del materiale).

Non sono state riportate la curva TG e la sua derivata DTG poiché le perdite di peso che si sono riscontrate all'aumentare della temperatura sono state nulle.

Risultati importanti sono venuti alla luce al termine dell'analisi chimica condotta sul vetro finemente macinato. La tabella 8.5.1 evidenzia quanto ottenuto.

Tab. 8.5.1 – Composizione chimica del vetro

Ossido	Valore percentuale
SiO ₂	75,97
Al ₂ O ₃	2,98
Na ₂ O	7,62
K ₂ O	5,46
CaO	5,12
MgO	1,39
Fe ₂ O ₃	0,10
ZnO	0,19
PbO ₂	0,01

La miscela vetrosa è prevalentemente formata da silice, carbonato di calcio e carbonato di sodio a cui poi si aggiungono il solfato sodico, la dolomite, il rottame vitreo, il marmo e una scoria d'alto forno detta loppa. La materia prima vetrificante è la silice (SiO_2) fondamentale nel dar luogo, per fusione, al liquido vetrogeno che nella composizione base della pasta è presente per il 70% circa. Il carbonato di calcio (CaCO_3) ha un'azione "stabilizzante", in quanto regola la condizione della superficie vetrosa rispetto al grado di umidità e di anidride carbonica presenti nell'atmosfera. Il carbonato di sodio (Na_2CO_3) insieme alla dolomite (carbonato doppio di calcio e magnesio $\text{MgCa}[\text{CO}_3]_2$) e alla loppa, è utilizzato per diminuire la temperatura di fusione, agendo come elemento "fondente" per consentire l'abbassamento del punto di scioglimento della silice.

8.5.2 Realizzazione e classificazione delle piastrelle secondo le norme UNI-EN 99 (determinazione dell'assorbimento di acqua) e UNI-EN 100 (determinazione della resistenza a flessione).

Il rottame di vetro è stato introdotto nel ciclo produttivo ceramico in una percentuale che va dal 5 al 20% del peso totale dell'impasto [92,93]. Le miscele che vengono prese in considerazione sono costituite da argilla, sabbia e vetro. In un'unica occasione il vetro va a sostituire completamente la sabbia svolgendo interamente il ruolo di inerte. Studi preliminari, inoltre, hanno messo in evidenza come sia svantaggioso inserire quantitativi di vetro superiori al 20% in peso poiché i manufatti realizzati hanno fornito una resistenza a flessione dopo pressatura molto bassa impedendo alle piastrelle di compiere l'intero ciclo ceramico senza rotture [94].

Non sono state realizzate miscele contenenti feldspato poiché è stato osservato come la presenza del vetro unitamente a quella del feldspato dava origine a piastrelle con resistenza meccanica post cottura nettamente inferiore a quella richiesta da normativa.

Si precisa, inoltre, che tutti i parametri relativi all'intero ciclo produttivo sono stati mantenuti inalterati.

La tabella 8.5.2 mostra le miscele oggetto di studio e i risultati relativi alla fase di pressatura avvenuta alla pressione di 300 bar.

Tab. 8.5.2 – Miscele ottenute alla pressione di 300 bar – Risultati relativi alla fase di pressatura

Miscele	Peso dopo pressatura (gr)	Resistenza a flessione dopo pressatura (N/mm ²)	Espansione post pressatura E%	
			Dimensione maggiore	Dimensione minore
90% Argilla; 5% Sabbia; 5% Vetro	74,93	6,52	0.36	0.32
85% Argilla; 5% Sabbia; 10% Vetro	74,81	6,03	0.36	0.23
75% Argilla; 5% Sabbia; 20% Vetro	74,49	4,75	0.27	0.18
90% Argilla; 10% Vetro	74,99	6,67	0.18	0.23

Dalla tabella 8.5.2 si osserva come la resistenza a flessione dopo pressatura sia fortemente influenzata dalla percentuale di vetro inserita. Il progressivo aumento del vetro provoca nelle miscele oggetto di studio un lieve peggioramento delle caratteristiche meccaniche. Tutti i valori rientrano in quelli “consigliati” dalla normativa (5 – 10 N/mm²) ad eccezione della miscela contenente il 20% in peso di vetro. Tale valore, però, pari a 4,75 N/mm² non risulta essere eccessivamente basso e garantisce quindi alla piastrella la possibilità di affrontare l'intero ciclo ceramico senza subire rotture. I risultati relativi all'espansione post pressatura indicano come il progressivo aumento della percentuale di vetro provochi una leggera diminuzione dell'espansione sia lungo la dimensione maggiore che lungo quella minore di quasi tutte le piastrelle analizzate. Nella piastrella composta esclusivamente da argilla e vetro, invece, si registra la minore espansione e si osserva altresì come sia l'unica miscela in corrispondenza della quale l'espansione della dimensione maggiore sia inferiore rispetto a quella della dimensione minore.

La tabella 8.5.3 è relativa ai risultati ottenuti al termine della fase di essiccamento, condotto alla temperatura di 110°C per un tempo di permanenza in forno pari a 24 ore.

Tab. 8.5.3 – Miscele essiccate alla temperatura di 110°C per 24 ore – Risultati relativi alla fase di essiccamento

Miscele	Peso dopo essiccazione (gr)	Umidità residua U(%)	Ritiro dopo essiccamento (Re%)	
			Dimensione maggiore	Dimensione minore
90% Argilla; 5% Sabbia; 5% Vetro	66,32	11,49	0,91	0,91
85% Argilla; 5% Sabbia; 10% Vetro	66,16	11,56	0,82	0,82
75% Argilla; 5% Sabbia; 20% Vetro	66,68	10,48	0,45	0,64
90% Argilla; 10% Vetro	66,35	11,52	0,91	0,86

I risultati riportati in tabella 8.5.3 evidenziano come il peso della piastrella al termine della fase di essiccazione sia poco influenzato dalla percentuale di vetro introdotta nell'impasto. Significativo è, invece, il dato che emerge dall'umidità residua (U%) in cui si osserva come il valore più basso si abbia in corrispondenza proprio della miscela contenente la più alta quantità di vetro. I ritiri dopo essiccamento risultano essere molto contenuti ed in nessun caso viene superato il valore dell'1%. Anche in questo caso il miglior risultato si registra in corrispondenza della miscela contenente la maggior percentuale di vetro.

La tabella 8.5.4 mostra i risultati ottenuti al termine della fase di cottura. Le piastrelle sono state fatte cuocere alla temperatura di 1080°C per un tempo di permanenza in forno di 60 minuti.

Tab. 8.5.4 – Miscele cotte alla temperatura di 1080°C e tempo di permanenza di 60 minuti – Risultati relativi alle prove post-cottura

<i>Miscele</i>	<i>Peso dopo cottura (gr)</i>	<i>Ritiro lineare dopo cottura (R%)</i>		<i>Assorbimento d'acqua (WA%)</i>	<i>Resistenza a flessione (N/mm²)</i>
		<i>Dimensione maggiore</i>	<i>Dimensione minore</i>		
90% Argilla; 5% Sabbia; 5% Vetro	59,8	3,47	3,27	9,30	17,93
85% Argilla; 5% Sabbia; 10% Vetro	60,33	2,37	2,08	11,25	15,09
75% Argilla; 5% Sabbia; 20% Vetro	61,73	1,55	1,35	10,85	8,17
90% Argilla; 10% Vetro	59,85	3,43	3,20	8,81	17,11

Dalla tabella 8.5.4 si nota subito come la miscela contenente il 20% di vetro faccia registrare il maggior peso (espresso in grammi) al termine della cottura. Ciò provoca nel manufatto una notevole diminuzione nel ritiro (R%): sia lungo la dimensione maggiore che lungo la dimensione minore, infatti, il valore che si registra risulta essere di gran lunga inferiore al 2% [95].

La prova relativa all'assorbimento d'acqua (UNI-EN 99) mostra come soltanto le miscele aventi il 90% in peso di argilla ricadono all'interno del gruppo BIIB, mentre tutte le altre appartengono al gruppo BIII. È evidente quindi come l'incremento del quantitativo di vetro provochi nel manufatto un leggero peggioramento in termini di porosità.

La prova di resistenza a flessione (UNI-EN 100) mette in evidenza come soltanto la miscela contenente il 20% in peso di vetro abbia un valore inferiore rispetto a quello imposto dalla normativa. Tutte le piastrelle ricadenti nel gruppo BIIB hanno valori di

resistenza a flessione superiori a 16 N/mm^2 , mentre l'altra miscela, ricadente nel gruppo BIII, ha un valore di resistenza meccanica superiore a 12 N/mm^2 .

Nella figura 8.5.2 si riporta la microscopia elettronica a scansione della piastrella contenente il 10% in peso di vetro.

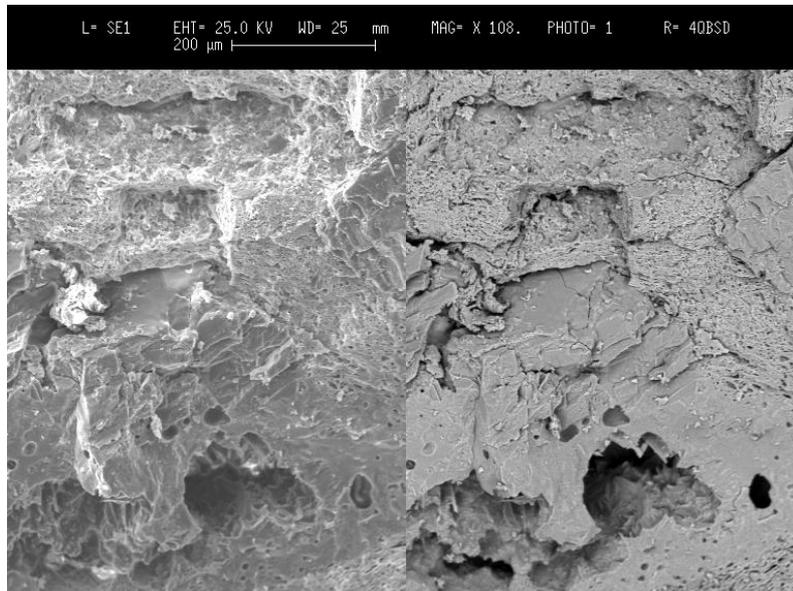


Fig. 8.5.2 - Spettrografia al SEM della miscela composta da 85% Argilla; 5% Sabbia e 10% Vetro

Dall'immagine SEM si nota come la piastrella risulta essere caratterizzata da un elevato numero di imperfezioni superficiali. In particolare sono presenti alcuni vulcanetti dovuti alla non omogenea temperatura di fusione dei diversi componenti l'impasto iniziale [96]. La presenza del vetro ha inoltre favorito l'insorgenza sull'intera superficie di numerosissime rugosità che hanno conferito al manufatto interessanti proprietà antiscivolo.

8.5.3 Caratterizzazione delle piastrelle mediante le prove UNI-EN 98 (caratteristiche dimensionali e d'aspetto), UNI-EN 102 (resistenza all'abrasione profonda) e UNI-EN 106 (resistenza chimica).

La tabella 8.5.5 mostra le caratteristiche dimensionali e la deviazione ammissibile percentuale dalla dimensione di fabbricazione (W) delle piastrelle contenenti vetro determinate al termine del processo di cottura (norma UNI-EN 98).

Tab. 8.5.5 – Deviazione ammissibile (%) della larghezza, lunghezza e spessore delle piastrelle cotte alla temperatura di 1080°C

<i>Miscela</i>	<i>Larghezza (cm)</i>	<i>Lunghezza (cm)</i>	<i>Spessore (cm)</i>	<i>Deviazione Larghezza</i>	<i>Deviazione Lunghezza</i>	<i>Deviazione Spessore</i>
90% Argilla; 5% Sabbia; 5% Vetro	5,280	10,577	0,565	4,000	3,841	1,568
85% Argilla; 5% Sabbia; 10% Vetro	5,354	10,707	0,571	4,145	3,818	2,091
75% Argilla; 5% Sabbia; 20% Vetro	5,405	10,802	0,566	1,727	1,800	1,394
90% Argilla; 10% Vetro	5,272	10,580	0,562	4,145	3,818	2,091

I risultati della deviazione ammissibile evidenziano come la miscela contenente la maggior percentuale di vetro (20% in peso) dia luogo a dei valori estremamente bassi rispetto a tutti le altre combinazioni. Anche questo dato conferma come il vetro introdotto nell'impasto iniziale, a parità di sabbia, tendi a conferire al manufatto una migliore stabilità dimensionale post-cottura.

Nella tabella 8.5.6 sono riportati i dati relativi alla determinazione della resistenza all'abrasione profonda per piastrelle non smaltate (norma UNI-EN 102).

Tabella 8.5.6 – Volume di materiale abraso

<i>Miscela (%Peso)</i>	<i>Lunghezza traccia (mm)</i>	<i>Volume di materiale abraso (mm³)</i>
90% Argilla; 5% Sabbia; 5% Vetro	32,00	275
85% Argilla; 5% Sabbia; 10% Vetro	32,57	288
75% Argilla; 5% Sabbia; 20% Vetro	37,97	462
90% Argilla; 10% Vetro	30,10	227

Il volume di materiale abraso ha la tendenza ad aumentare con l'aumento della percentuale di vetro introdotto. Il valore più alto registrato, infatti, si ha in corrispondenza della piastrella contenente il 20% in peso. Nessuno dei valori sopra riportati, inoltre, supera il limite previsto da normativa (si ricorda che per le piastrelle ricadenti nel gruppo BIIb è pari a 540 mm³ mentre per le piastrelle ricadenti nel gruppo BIII non esiste un limite preciso).

Anche per le piastrelle contenenti vetro l'ultima prova è consistita nella determinazione della resistenza chimica per piastrelle non smaltate (norma UNI-EN 106).

Al termine della prova si è osservato quanto segue:

90 % Argilla ; 5 % Sabbia ; 5% Vetro

- ✓ Descrizione piastrelle: Colore rosso, dimensioni circa 5,28 x 10,57 e spessore circa 0,56 cm avente forma rettangolare e superficie caratterizzata da una leggera rugosità.

- ✓ Soluzioni di prova usate: Prodotti chimici di uso domestico.
- ✓ Numero di campioni di prova : 5
- ✓ Numero di campioni di prova danneggiati dalla soluzione di prova : 0
- ✓ Cambiamenti visibili sulla superficie di esercizio come risultato della prova : nessuno
- ✓ Cambiamenti visibili sui bordi : nessuno

85 % Argilla ; 5% Sabbia ; 10% Vetro

- ✓ Descrizione piastrelle: Colore rosso, dimensioni circa 5,34 x 10,70 e spessore circa 0,57 cm avente forma rettangolare priva di incurvatures e superficie caratterizzata da una leggera rugosità.
- ✓ Soluzioni di prova usate: Prodotti chimici di uso domestico.
- ✓ Numero di campioni di prova : 5
- ✓ Numero di campioni di prova danneggiati dalla soluzione di prova : 1
- ✓ Cambiamenti visibili sulla superficie di esercizio come risultato della prova : Treccie di alone biancastro sul lato sia superiore che inferiore della piastrella.
- ✓ Cambiamenti visibili sui bordi : nessuno

75 % Argilla ; 5 % Sabbia ; 20% Vetro

- ✓ Descrizione piastrelle: Colore rosso scuro, dimensioni circa 5,40 x 10,80 e spessore circa 0,56 cm avente forma rettangolare priva di incurvatures e caratterizzata da una elevata rugosità superficiale.
- ✓ Soluzioni di prova usate: Prodotti chimici di uso domestico.
- ✓ Numero di campioni di prova : 5
- ✓ Numero di campioni di prova danneggiati dalla soluzione di prova : 1
- ✓ Cambiamenti visibili sulla superficie di esercizio come risultato della prova : Notevoli tracce di alone biancastro sulla superficie
- ✓ Cambiamenti visibili sui bordi : Presenza di alone biancastro sul lato sia sinistro che destro della piastrella danneggiata.

90 % Argilla ; 10% Vetro

- ✓ Descrizione piastrelle: Colore rosso, dimensioni circa 5,27 x 10,58 e spessore circa 0,56 cm avente forma rettangolare priva di incurvatures.
- ✓ Soluzioni di prova usate: Prodotti chimici di uso domestico.
- ✓ Numero di campioni di prova : 5
- ✓ Numero di campioni di prova danneggiati dalla soluzione di prova : 1

- ✓ Cambiamenti visibili sulla superficie di esercizio come risultato della prova: Nessuno
- ✓ Cambiamenti visibili sui bordi: Tracce di colore bianco presenti su entrambi i bordi a contatto diretto con la soluzione utilizzata.

Non sono state effettuate prove di rilascio in acqua. Il vetro finemente macinato, infatti, risulta essere privo di sostanze che a contatto con acqua possano dare origine ad effetti dannosi sulla salute umana.

La figura 8.5.3 mostra la piastrella realizzata con il 85% di argilla, 5% di sabbia e 10% di vetro.

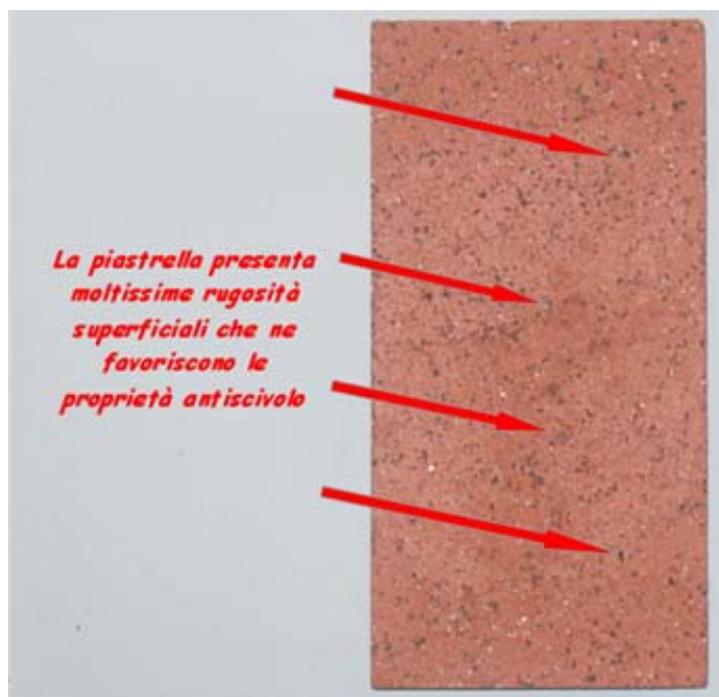


Fig. 8.5.3 - Foto della piastrella composta da 85% Argilla; 5% Sabbia e 10% Vetro composta da

Al termine di tutte le prove effettuate è emerso che il vetro proveniente dalla raccolta differenziata urbana può trovare largo impiego nella produzione delle piastrelle ceramiche. Gli studi condotti in merito hanno dimostrato come sia poco conveniente introdurre quantità di vetro superiori al 20% mentre se introdotto in percentuali inferiori al 10% le piastrelle che si ottengono hanno buone caratteristiche porosimetriche e meccaniche. Un aspetto molto importante che è emerso durante la caratterizzazione delle piastrelle è la spiccata rugosità superficiale di tutti i manufatti.

Il vetro finemente polverizzato, infatti, non raggiungendo la sua temperatura di fusione tende a portarsi sulla superficie del manufatto assumendo una caratteristica forma a

goccia. In questo modo l'intera superficie è ricoperta da piccole “escrescenze” sferiche che conferiscono alla piastrella interessanti proprietà antiscivolo.

SINTESI DEI RISULTATI OTTENUTI

Lo studio inerente la possibilità di produzione di materiali ceramici partendo da materie prime e scarti industriali calabresi ha portato alla determinazione dei seguenti risultati.

Materie prime provenienti dal comprensorio di Rosarno (Rc):

➤ *Argilla*: le analisi chimiche hanno messo in evidenza come l'argilla utilizzata per la produzione dei materiali ceramici risulti essere costituita prevalentemente da SiO_2 e Al_2O_3 (la cui somma costituisce il 73 % circa degli ossidi totali). È emerso, inoltre, come la percentuale di Fe_2O_3 sia particolarmente elevata (superiore all'8%). Ciò determina nelle piastrelle un colore rosso scuro al termine del processo di cottura. Dall'analisi mineralogica si è osservato come la miscela argillosa sia costituita prevalentemente da illite, quarzo ed oligoclase. Le analisi termiche effettuate hanno portato alla luce l'assenza di effetti esotermici vistosi suggerendo così la mancanza di ossidazione delle sostanze organiche e dei solfuri.

➤ *Feldspato*: il feldspato giunto dalla zona di Rosarno risulta avere una percentuale di SiO_2 di poco inferiore al 70%. Sono presenti in quantità decisamente minori gli ossidi di alluminio, sodio e calcio. Dalle analisi diffrattometriche ai raggi X è emerso che il materiale è costituito in larga misura da illite, quarzo e calcite mentre presenta soltanto piccole tracce di caolinite ed oligoclase. Le analisi termiche hanno evidenziato un netto picco endotermico in corrispondenza della temperatura di circa 760°C dovuto alla presenza del carbonato di calcio. Ciò ha costretto ad utilizzare il feldspato in quantità non superiori ad un certo valore al fine di evitare che il manufatto finito avesse porosità estremamente elevata.

➤ *Sabbia*: le analisi chimiche hanno evidenziato come la sabbia sia costituita prevalentemente da SiO_2 ed Al_2O_3 (la somma dei due ossidi sfiora quasi il 90%). L'analisi diffrattometrica condotta sul materiale mostra una decisa prevalenza di quarzo mentre illite ed albite risultano essere presenti soltanto in tracce. Le analisi termiche hanno fornito dei grafici ad andamento completamente piatto indice che la sabbia risulta essere priva di impurezze.

In base a quanto sopra esposto è stato possibile affermare che le materie prime (miscela argillosa, feldspato e sabbia) risultano essere idonee per un potenziale utilizzo semi-

industriale nel campo della produzione di piastrelle ceramiche da pavimento e/o rivestimento.

Produzione di piastrelle ceramiche 11 x 5,5 cm:

Allo scopo di attuare un processo ceramico che garantisca da un lato, un risparmio di materie prime e di energia e dall'altro, l'ottenimento di prodotti in grado di avere buone caratteristiche meccaniche, porosimetriche e di aspetto, è stata posta molta attenzione nell'individuazione dei parametri ottimali, sia tecnici che tecnologici, dell'intero processo.

➤ *Parametri ottimali di processo individuati:*

- ✓ Percentuale acqua di impasto: 10% del peso totale;
- ✓ Granulometria delle polveri al termine della fase di macinazione: 500 µm;
- ✓ Quantitativo di barbottina da avviare alla fase di pressatura: 75 grammi;
- ✓ Pressione di formatura: 300 bar;
- ✓ Tempo di contatto tra lo stampo della pressa e le polveri: 5 minuti;
- ✓ Temperatura del forno durante la fase di essiccazione: 110°C;
- ✓ Tempo di permanenza in forno durante la fase di essiccazione: 24 ore;
- ✓ Temperatura del forno durante la fase di cottura: 1080°C
- ✓ Tempo di permanenza in forno durante la fase di cottura: 60 minuti.

Dopo aver individuato i parametri ottimali del processo si è passati alla determinazione delle miscele a base di argilla, feldspato e sabbia in grado di fornire buoni risultati in termini di caratteristiche dimensionali e d'aspetto (norma UNI-EN 98), di assorbimento d'acqua percentuale (norma UNI-EN 99), di resistenza a flessione (UNI-EN 100), di resistenza all'abrasione profonda (norma UNI-EN 102) e di resistenza agli attacchi chimici (norma UNI-EN 106).

Al termine di numerose combinazioni operate tra le tre materie prime a disposizione è stato possibile individuare le miscele che hanno fornito i migliori risultati.

➤ *Miscela adatte alla produzione industriale:*

- ✓ 100% Argilla;
- ✓ 95% Argilla, 5% Sabbia;
- ✓ 90% Argilla, 10% Sabbia;
- ✓ 85% Argilla, 15% Sabbia;
- ✓ 80% Argilla, 20% Sabbia;
- ✓ 90% Argilla, 5% Feldspato, 5% Sabbia;

- ✓ 85% Argilla, 10% Feldspato, 5% Sabbia;
- ✓ 85% Argilla, 5% Feldspato, 10% Sabbia;
- ✓ 80% Argilla, 10% Feldspato, 10% Sabbia;

Le prove condotte sulle miscele sopra elencate hanno evidenziato come quelle ricche di argilla (contenenti un quantitativo superiore all'85%) hanno un assorbimento percentuale d'acqua al di sotto del 10% (e quindi ricadenti nel gruppo BIIb) e una resistenza meccanica superiore a 16 N/mm^2 (limite imposto da normativa per le piastrelle ricadenti nel gruppo BIIb). Presentano, inoltre, minime deformazioni e i manufatti al termine del processo di cottura sono caratterizzati da un colore rosso scuro. L'aumento del quantitativo di sabbia unitamente alla presenza del feldspato provoca nelle piastrelle un leggero peggioramento sia in termini porosimetrici che di resistenza meccanica. Le piastrelle contenenti argilla in quantità inferiori all'85%, infatti, ricadono nel gruppo BIII (assorbimento percentuale d'acqua superiore al 10%) e hanno resistenze meccaniche superiori a 12 N/mm^2 (limite imposto dalla normativa per le piastrelle ricadenti nel gruppo BIII). L'elevata presenza di sabbia, però, annulla nel manufatto le deformazioni post-cottura, facendo migliorare la piastrella dal punto di vista estetico. L'introduzione del feldspato (in quantità mai superiori al 15%) provoca, invece, un deciso cambiamento di colore in tutte le piastrelle in cui è presente: si passa, infatti, dal rosso scuro al rosso chiaro.

Le prove di resistenza all'abrasione profonda hanno messo in evidenza come tutte le piastrelle ricadono nei range previsti da normativa (540 mm^3 di volume di materiale asportato per le piastrelle ricadenti nel gruppo BIIb) e come il progressivo aumento di sabbia provochi una maggiore friabilità nei manufatti.

La prova di resistenza agli attacchi chimici (condotta su cinque campioni per ogni miscela) ha mostrato come soltanto un numero esiguo di piastrelle venga danneggiato presentando alterazioni superficiali e appena visibili ad occhio nudo.

Produzione di piastrelle mediante l'aggiunta di scarti industriali:

La riutilizzazione dei prodotti di scarto è finalizzata prevalentemente alla soluzione di tre problemi fondamentali: riduzione delle sostanze destinate alla discarica, risparmio sull'impiego di materie prime e realizzazione di manufatti idonei con materiali di recupero (e conseguente risparmio sui costi).

In questo studio gli scarti di natura industriale oggetto di indagine sono stati quattro: la ferrite di zinco (proveniente della ex Pertusola Sud di Crotone del Gruppo Enirisorse),

la chamotte (scarto ceramico proveniente dalla demolizione di fabbricati siti nel territorio calabrese), la fly ash o ceneri volatili (provenienti dall'inceneritore urbano di Vibo Valentia) e il vetro (proveniente dalla raccolta differenziata operata all'interno della provincia di Cosenza).

Tutti i parametri ottimali del processo ceramico sono stati mantenuti inalterati e, per favorire l'introduzione degli scarti industriali, sono state prese in considerazione soltanto le miscele prive di feldspato e particolarmente ricche di argilla in modo da dare origine ad una matrice ceramica molto compatta.

➤ *Produzione di piastrelle contenenti fango proveniente dai processi di lavorazione dello zinco:* le percentuali di fango introdotto nelle miscele di partenza sono state inferiori al 10% del peso totale. Tale scelta è stata dettata da una duplice motivazione: percentuali elevate avrebbero comportato, da un lato, il peggioramento delle caratteristiche meccaniche e porosimetriche del manufatto e, dall'altro, avrebbero aumentato il rischio di cessione di metalli pesanti nel caso di elevata permanenza in acqua della piastrella stessa.

Le miscele prese in considerazione sono state le seguenti:

- ✓ 90% Argilla, 5% Sabbia, 5% Fango;
- ✓ 88% Argilla, 5% Sabbia, 7% Fango;
- ✓ 85% Argilla, 5% Sabbia, 10% Fango;

Le prove di assorbimento (UNI-EN 99) condotte sulle piastrelle hanno messo in evidenza come le prime due miscele ricadano all'interno del gruppo BIIb mentre soltanto l'ultima appartiene al gruppo BIII. Le prove di resistenza meccanica (UNI-EN 100) hanno mostrato, inoltre, come nessuna miscela superi i valori imposti da normativa. La prova relativa alla determinazione dell'abrasione profonda (UNI-EN 102) ha fornito risultati rientranti tutti all'interno di range previsti dalla normativa mentre la prova di resistenza agli attacchi chimici (UNI-EN 106) ha provocato l'insorgenza di aloni dal colore bianco – giallo sulla superficie di numerose piastrelle.

Le prove di rilascio a contatto prolungato con acqua (3 giorni) hanno mostrato come le concentrazioni di piombo, ferro, zinco e nichel, (espresse in mg/l) all'aumentare della percentuale di fango, abbiano sempre dei valori estremamente contenuti.

➤ *Produzione di piastrelle contenenti chamotte:* l'introduzione della chamotte, in completa sostituzione del quarzo e in parziale sostituzione del feldspato, ha consentito di migliorare il rapporto greificazione/deformazione, grazie al suo alto valore del contenuto di allumina. L'impiego di chamotte al posto del quarzo ha permesso, inoltre,

di variare il coefficiente di dilatazione dell'impasto e soprattutto di attenuare l'effetto della trasformazione quarzo alfa – quarzo beta ed i relativi effetti negativi.

Dalle analisi chimiche effettuate è emerso che la chamotte è costituita prevalentemente da SiO_2 e Al_2O_3 (la cui somma risulta essere di poco inferiore al 94%) mentre dall'osservazione dei piani basali è emerso che lo scarto ceramico è costituito prevalentemente da quarzo con tracce residue di illite e montmorillonite. Dalla caratterizzazione termica è emerso che lo scarto ha la tendenza a comportarsi come inerte alle temperature inferiori a 1080°C . Ciò, unitamente a quanto osservato in precedenza, ha permesso di utilizzare la chamotte come sostituto della sabbia nell'impasto ceramico.

Le miscele che sono state prese in considerazione sono state cinque:

- ✓ 95% Argilla, 5% Chamotte;
- ✓ 90% Argilla, 10% Chamotte;
- ✓ 85% Argilla, 15% Chamotte;
- ✓ 80% Argilla, 10% Chamotte, 10% Feldspato;
- ✓ 85% Argilla, 10% Chamotte, 5% Feldspato;

Le prove di assorbimento percentuale d'acqua (UNI-EN 99) e di resistenza a flessione (UNI-EN-100) hanno fornito risultati nettamente migliori rispetto alle miscele contenenti come inerte sabbia. Miglioramenti sono stati ottenuti anche al termine delle prove relative alla resistenza all'abrasione profonda (UNI-EN 102) e alla resistenza agli attacchi chimici (UNI-EN 106). Ciò induce a pensare che lo scarto introdotto all'interno delle piastrelle realizzi uno "scheletro" migliore dal punto di vista meccanico rispetto a quello realizzato dalla sabbia. Tutto ciò si traduce in un duplice vantaggio: il primo è di natura ambientale poiché viene reintrodotta nel ciclo produttivo un materiale che avrebbe trovato posto in discarica; il secondo è di natura economica dal momento che l'utilizzo della chamotte al posto della sabbia induce un notevole risparmio in termini di materie prime.

➤ *Produzione di piastrelle contenenti fly ash (ceneri volatili):* dalle analisi chimiche effettuate è emerso che le ceneri provenienti dall'inceneritore urbano di Vibo Valentia sono la silice, il calcio, il potassio, il manganese, il ferro, il magnesio, il sodio e l'alluminio. Questi elementi non si trovano in forma elementare ma sotto forma di ossidi, silicati e nitrati. La presenza di elementi "potenzialmente" dannosi ha spinto la ricerca a non introdurre negli impasti di base quantitativi di cenere superiori al 10%. Le miscele prese in considerazione sono state:

- ✓ 92% Argilla, 5% Sabbia, 3% Cenere;
- ✓ 90% Argilla, 5% Sabbia, 5% Cenere;
- ✓ 88% Argilla, 5% Sabbia, 7% Cenere;
- ✓ 85% Argilla, 5% Sabbia, 10% Cenere;

Le prove condotte hanno mostrato come durante le fasi di pressatura ed essiccamento la cenere volatile non ha prodotto grosse variazioni nei manufatti ottenuti. La presenza della cenere ha giocato un ruolo molto importante durante il processo di cottura. Si è osservato, infatti, che piastrelle contenenti quantitativi di cenere inferiori al 5% sono ricadute all'interno del gruppo BIIb, mentre le miscele che ne contengono in quantità superiore ricadono nel gruppo BIII (norma UNI-EN 99). È importante osservare, inoltre, come l'aumento della cenere comporti un progressivo aumento delle lesioni superficiali con un conseguente abbassamento dei valori di resistenza meccanica (norma UNI-EN 100). Tutti i risultati ottenuti, comunque, rientrano nei range previsti dalla normativa. Buoni risultati si sono avuti anche in seguito alla determinazione dell'abrasione profonda (norma UNI-EN 102) in cui è emerso che il quantitativo di materiale abraso, per ogni miscela sottoposta alla prova, risulta essere contenuto all'interno dei valori limite. La prova di resistenza agli attacchi chimici (norma UNI-EN 106) ha evidenziato che solo le miscele ad elevato contenuto di cenere (7-10%) hanno dato origine all'insorgenza di aloni biancastri sui lati sia superiore che inferiore di alcune piastrelle. Le prove di cessione in seguito a contatto prolungato con acqua (3 giorni) hanno messo in evidenza che elementi come Ferro, Nichel e Piombo hanno la tendenza ad aumentare con l'incremento del quantitativo di cenere. Anche in questo caso i valori risultano essere estremamente contenuti.

➤ *Produzione di piastrelle contenenti vetro*: il vetro introdotto nelle miscele a base di argilla e proveniente dalla raccolta differenziata operata all'interno della provincia di Cosenza risulta essere costituito prevalentemente da ossido di silicio (76% circa) e da altri ossidi (come sodio, potassio e calcio) presenti in quantità nettamente inferiori. Anche in questo caso le miscele che sono prese in considerazione hanno visto la prevalenza della materia prima argillosa mentre sabbia e vetro sono state introdotte in quantità minori:

- ✓ 90% Argilla, 5% Sabbia, 5% Vetro;
- ✓ 85% Argilla, 5% Sabbia, 10% Vetro;
- ✓ 75% Argilla, 5% Sabbia, 20% Vetro;
- ✓ 90% Argilla, 10% Vetro;

Dalle prove effettuate è emerso che gli assorbimenti più bassi (norma UNI-EN 99) si registrano in corrispondenza delle miscele ad elevato tenore di argilla (95 – 90%) e basse percentuali di vetro (5 –10%). L'incremento del quantitativo del vetro (superiore al 10%) induce una maggiore porosità nel manufatto decretando il passaggio dal gruppo BIIb al gruppo BIII. Le prove di resistenza meccanica (norma UNI-EN 100) hanno fornito, per ogni miscela analizzata, valori nettamente superiori a quelli previsti dalla normativa, ad eccezione della miscela contenente il 20% di vetro. Risultati positivi si sono registrati anche nella prova relativa alla determinazione dell'abrasione profonda (norma UNI-EN 102) e nella prova relativa alla determinazione della resistenza chimica (norma UNI-EN 106) durante la quale i campioni danneggiati sono stati pochi.

Un aspetto molto importante venuto fuori durante la caratterizzazione delle piastrelle è la spiccata rugosità superficiale di tutti i manufatti. L'intera superficie, infatti, è ricoperta da piccole "escrescenze" sferiche che conferiscono alla piastrella interessanti proprietà antiscivolo.

CONCLUSIONI

L'insieme dei dati ottenuti e precedentemente riassunti, permettono di trarre le seguenti conclusioni:

- Le materie prime studiate, provenienti dalla cava di Rosarno (RC), risultano essere idonee per la produzione di piastrelle ceramiche.
- In relazione alle caratteristiche chimico-fisiche delle materie prime sono stati definiti i migliori sistemi composizionali ed ottimizzate le variabili di processo.
- In relazione alle caratteristiche chimico-fisiche degli scarti sono state individuate le migliori condizioni di processo tali da conciliare possibilità di ricollocazione dello scarto stesso e qualità del prodotto finito.

In fine, grazie alla ricerca effettuata è stato possibile consegnare alla ditta finanziatrice le particolari specifiche, apprezzate e approvate, per la produzione di piastrelle utilizzando materie prime provenienti dalla cava di Rosarno e scarti industriali di origine calabrese.

BIBLIOGRAFIA

- [1] E.T. Stepkowska, A. Pozzuoli. *Microstructure and Properties of Clays*. Miner. Petrogr. Acta 33 (1990) 101-106.
- [2] C. Fiori, B. Fabbri. *Technological evolution of the Italian ceramic floor and wall tile industry*. Interceram 1 (5) 1985 38–43.
- [3] M. Bertolani, B. Fabbri, C. Fiori, A.G. Loschi Ghiottoni. *Influenza dell'evoluzione impiantistica sull'uso delle materie prime per la fabbricazione di piastrelle*. Ceramica Inf. 243, 1986 333–336.
- [4] B. Fabbri, C. Fiori. *Clays and complementary raw materials for stoneware tiles*. Miner. Petrogr. Acta 29A, 1985 535–545.
- [5] C. Fiori, B. Fabbri, G. Donati, I. Venturi. *Mineralogical composition of the clay bodies used in the Italian tile industry*. Applied Clay Science 4, 1989 461–473.
- [6] B. Fabbri, M. Dondi. *Developments and tendencies in the Italian heavy-clay industry*. Tile Brick Int. 10 (3) 1994 159–166.
- [7] P. Mazzoleni e V. Summa. *Compositional characteristics of Plio – Pleistocene clays from Tricarico (Potenza, Southern Italy) and their utilization by the Italian tile industry*. Applied Clay Science 11 (1996) 251 – 268.
- [8] B. Strazzera, M. Dondi, M. Marsigli. *Composition and ceramic properties of Tertiary clays from southern Sardinia (Italy)*. Applied Clay Sci. 12 (1997) 247 – 266.
- [9] Miner. Petrogr. Acta 35 (1992) 111-119. *Mineralogical characterization of sericite-chlorite clays from Davoli (Calabria, South Italy): a proposal for ceramic products*. Miner. Petrogr. Acta 35 (1992) 111-119.
- [10] D. Naimo, M. Imperato, V. Monetti, L. Ponzana, D. Stanzione. *Caratterizzazione geochimica e mineralogica delle argille caoliniche di Donietzk (Ucraina) e loro impiego nella produzione di grès fine porcellanato*. Ceramurgia Anno XXX (2000) 173-176.
- [11] B. Mirtic, M. Bole, J. Strasek. *The selection of raw materials for fast single firing of red body floor tiles*. Cer. Acta 6, n. 6 (1994) 65-70.
- [12] G. De Grandis, V. Venturi, C. Fiori. *Technological characterization of clayey raw materials from Transvaal (South Africa)*. Cer. Acta 6, n. 6 (1994) 29-42.
- [13] L. Magnaghi, V. Venturi, C. Fiori. *Development of a mix composition for single-fired floor tile using raw materials from Venezuela*. Cer. Acta 7, n. 3 (1995) 13-30.

- [14] M. Dondi, M. Passerini, C. Vaccaro. *Possibile impiego ceramico di rocce granitoidi del Massiccio di Cima d'Asta, Valsugana (Trento)*. Ceramurgia. Anno XXX 3/2000. 177 – 182.
- [15] G. Bedoni, C. Carbonchi, P. Danasino. *Studio su feldspati e sabbie feldspatiche per grès porcellanato*. Cer. Acta, 11, n. 5-6 (1999) 33 – 43.
- [16] M. Ghiani, M. Oi, R. Peretti, A. Zucca. *Production of raw materials for the ceramic floor and wall tile industry using waste from granite quarries: case of material from Sarule*. Cer. Acta, 9, n. 2-3 (1997) 5 – 17.
- [17] J. Brugidon. *La fragmentation des solides*. L'industrie cèramique. Le broyage n° 626, febbraio 1970.
- [18] E. Cavazzuti. *La preparazione degli impasti, aspetti tecnologici e soluzioni impiantistiche: confronto tra i mulini continui cilindrico e conico*. Ceramica Informazione 406 (2001) 383.
- [19] M. Caffagni. *Problemi di gestione degli impianti di macinazione*. Ceramica informazione. 12/1980 n°177.
- [20] G. Mazza. *Cenni storici sui problemi della macinazione*. Ceramica informazione. 12/1980 n°177.
- [21] G. Nasseti, G. Timellini. *La macinazione ad umido in continuo*. Centro Ceramico. 1988.
- [22] C. M. Van Ginneken. *An alternative to Spray Drying of Ceramic Bodies for the Production of Tiles*. Interbrick vol. 2 n. 5/1986.
- [23] G. Mazza. *Determinazione delle condizioni ottimali per l'essiccazione a spruzzo di barbotine ceramiche*. Ceramurgia n. 1/1972.
- [24] G. Mazza, M. Morini. *L'essiccamento a spruzzo dei prodotti ceramici e metodi per l'ottimizzazione della resa degli impianti*. Ceramurgia n. 1/1972.
- [25] V. Venturi, P. Ferrari. *Influenza dell'umidità di formatura sulle caratteristiche tecnologiche di provini crudi e cotti pressati ottenuti da argille appenniniche*. Cer. Informazione speciale Tecnargilla. 1987.
- [26] A. Garcia Verduch. *Comportamento in essiccamento degli impasti argillosi*. Ceramurgia n. 2/1979.
- [27] G. W. Scherer. *Theory of Drying*. J. Am. Ceram. Soc. Vol. 73 n. 1/1990.
- [28] L. Padoa. *La cottura dei prodotti ceramici*. Faenza editrice. 1975.
- [29] X. Elias. *The advantages of single firing in tunnel kilns*. Interceram n. 2/1982

- [30] M. Mori. *I forni a rulli della seconda generazione*. Ceramica informazione n. 196 (1982).
- [31] H. Kugler. Rollers for rollers kilns. *Interceram* n.6 (1989).
- [32] Norme europee adottate dal CEN il 17 luglio 1991. *Ceramic floor and wall tiles*. CEN: Comitato Europeo di Normazione.
- [33] G.W.Ewing. *Instrumental methods of chemical analysis*. McGraw Hill, New York 1985.
- [34] G.Ciantelli. *Analisi tecniche con metodi chimici e strumentali*. Istituto italiano Edizioni Atlas.
- [35] www.gab-tec.com
- [36] L. Amodio-Morelli, G. Bonardi, V. Colonna, D. Dietrich, G. Giunta, F. Ippolito, V. Liguori, S. Lorenzoni, A. Paglionico, V. Perrone, G. Piccarreta, M. Russo, P. Scandone, E. Zanetti-Lorenzoni, A. Zuppetta. *L'Arco Calabro-Peloritano nell'orogene appenninico-maghrebide*. Mem. Soc. Geol. It., 17, (1976) 1-60.
- [37] G. Bonardi, G. Giunta, V. Perrone, M. Russo, A. Zuppetta, G. Ciampo. *Osservazioni sull'evoluzione dell'arco Calabro Peloritano nel Miocene inferiore: la formazione di Stilo Capo d'Orlando*. Boll. Soc. Geol. It., 99: (1980) 365-393.
- [38] L. Tortorici. *Analisi delle deformazioni fragili dei sedimenti postorogeni della Calabria settentrionale*. Boll. Soc. Geol. It., 100 (1982), 291-308.
- [39] G. Tortorici, M. Bianca, C. Monaco, L. Tortorici, C. Tansi, G. De Guidi and S. Catalano. *Studi geologici*. Camerti nuova serie 1 (2002) 155–172.
- [40] D.Caloiero. *Idrologia del Bacino del Crati*. CNR. 1975.
- [41] V. Beltran, C. Ferrer, V. Bagan, E. Sanchez, J. Garcia, S. Mestre. *Influence of pressing powder characteristics and firing temperature on the porous microstructure and stain resistance of porcelain tile*. Cer. Acta, 8, n. 4-5 (1996) 37 – 51.
- [42] D.G.S. Davies. *The statistical approach to engineering design in ceramics*. British Ceramic Society (1973) 429 – 451.
- [43] R.W. Davidge. *The texture of special ceramics with particular reference to mechanical properties*. British Ceramic Society (1972) 364 – 378.
- [44] W.O. Williamson. *The strength of dried clay*. Am. Ceram. Soc. Bull. (1971) 620 – 625
- [45] H. Rumpf. *The strength of granules*. Interscience (1962) 379 – 418.
- [46] A.A. Griffith. *The phenomena of rupture and flow in solids*. Phil. Trans. R. Soc. (1920) 163 – 198.

- [47] G. Tarì, J.M.F. Ferriera, A.T. Fonseca. *Influence of relative amount and particle size of the inert material on the rheology and drying characteristics of ceramic mixes*. Ceramica Acta 13, n. 1-2 (2001) 18 – 25.
- [48] G. Tarì, J.M.F. Ferriera. *Influence of solid loading on drying-Shrinkage behaviour of slip cast bodies*. J. of European Ceramic Society 18 (1998) 487 – 493.
- [49] G.W. Scherer. *Theory of Drying*. J. Am. Ceram. Soc. 73 (1990) 3 – 14.
- [50] J.L. Amoros, C. Feliu, G. Gines, J.V. Agramunt. *Mechanical strength and microstructure of green ceramic bodies*. Ceramica Acta 8, n. 6 (1996) 5 – 19.
- [51] Società ceramica italiana. *Difetti superficiali delle piastrelle ceramiche*. Faenza (Gruppo Editoriale) 2001.
- [52] G. Timellini. *Caratteristiche prestazionali delle piastrelle ceramiche*. Centro ceramico Bologna Vol. XVII n. 5 (1987) 165 – 170.
- [53] M.M. Jordàn, A. Boix, T. Sanfeliu, C. de la Fuente. *Firing transformations of cretaceous clays used in the manufacturing of ceramic tiles*. Applied Clay Science 14 (1999) 225 – 234.
- [54] M. Hajjaji, S. Kacim, M. Boulmane. *Mineralogy and firing characteristics of a clay from the valley of Ourika (Marocco)*. Applied Clay Science 21 (2002) 203 – 212.
- [55] M.S. Oral, E.M.H. Sallam, P.F. Messer. *Fracture-initiating flaws in whitewares containing quartz*. Trans. J. Br. Ceram. Soc. 82 (1983) 31 – 36.
- [56] E. Rambaldi, A. Tucci, L. Esposito. *Use of recycled materials in the traditional ceramic industry*. C+CA anno XXXIV 1-2 (2004) 13 – 23.
- [57] G. Carnimeo, F. Iraldo. *LCA and environmental policy from the product perspective*. Ceramica Acta. 13, 3 (2001) 40 – 47.
- [58] A. Canonico, S. Cavaliere, A. Dinoi, S. Galvagno, S. Portofino. *Invert: inertizzazione di fanghi industriali ad alto contenuto di metalli pesanti per sinterizzazione. Una valida opportunità di smaltimento*. Varirei 2001.
- [59] E. Martelon, J. Jarrige, M.J. Ribeiro, J.M. Ferriera, J.A. Labrincha. *New clay-based ceramic formulations containing different solid wastes*. Industrial Ceramics. 20 (2000) 71 – 75.
- [60] N.I. Warpechowski da Silva, O. Zwonok, F. Chies. *Use of solid waste in clay mixtures to prepare building ceramic materials*. Tile & Brick Int. 14, 4 (1998) 310.
- [61] M.I.A. Almeida, M.R. Amaral, A.M. Sousa Corriera, M. Fonseca Almeida. *Ceramic building materials: an alternative in disposal of sewage sludge*. Key Engineering Materials. 2280 (1997) 132 – 136.

- [62] J.A. Perez, R. Terradas, M.R. Manent, M. Seijas, M. Martinez. Inertization of industrial wastes in ceramic materials. *Industrial Ceramics* 16, 1 (1996) 7.
- [63] D.M.S. Couto, R.F. Silva, F. Castro, J.A. Labrincha. Inertization of metallurgical sludges in clay-based ceramics. *Proceeding of the 2nd Mediterranean Clay Meeting*, 2, C.S. Gomes ed., Aveiro, 16, 1 (1998) 208.
- [64] M.M. Jordan, M.B. Almendro-Candel, M. Romero, J.Ma. Rincon. *Application of sewage sludge in the manufacturing of ceramic tile bodies*. *Applied Clay Science* 30 (2005) 219– 224.
- [65] T.W. Cheng. *Effect of additional materials on the properties of glass-ceramic produced from incinerator fly ashes*. *Chemosphere* 56 (2004) 127–131
- [66] T. Basegio, F. Berutti, A. Bernardes, C. Bergmann. *Environmental and technical aspects of the utilisation of tannery sludge as a raw material for clay products*. *Journal of the European Ceramic Society* 22 (2002) 2251–2259.
- [67] M.T. Vieira L. Catarino, M. Oliveira, J. Sousa, J.M. Torralba, L.E.G. Cambroner, F.L. Gonzalez-Mesones, A. Victoria. *Optimization of the sintering process of raw material wastes*. *Journal of Materials Processing Technology* 92±93 (1999) 97±101.
- [68] N. Leclerc, E. Meux, J.M. Lecuire. *Hydrometallurgical extraction of zinc from zinc ferrites*. *Hydrometallurgy* 70 (2003) 175–183.
- [69] R. Orru` , M. Sannia, A. Cincotti, G. Cao. *Treatment and recycling of zinc hydrometallurgical wastes by self-propagating reactions*. *Chemical Engineering Science* 54 (1999) 3053}3061.
- [70] R. Sansosti, A. Nastro. *Evaluation of environmental impact utilizing raw materials and industrial waste for production of bricks*. *International Multi – Conference on System, Signals & Devices*. 2007 p. 403
- [71] J.S. Jiang, X.L. Yang, L. Gao, J.K. Guo, J.Z. Jiang. *Synthesis and characterization of nanocrystalline zinc ferrite*. *Acta Metallurgica Inc*. Vol. 12 (1999) 143 – 146.
- [72] I. Rozenstrauha, D. Bajare, R. Cimdins, L. Berzina, J. Bossert, A.R. Beccaccini. *The influence of various additions on a glass-ceramic matrix composition based on industrial waste*. *Ceramics International* 32 (2006) 115–119.
- [73] I. Rozenstrauha, R. Cimdins, L. Berzina, D. Bajare, J. Bossert, A.R. Beccaccini. *Sintered glass-ceramic matrix composites made from industrial waste*. *Glass Sci. Technol.* 75 (3) (2002) 132–139.
- [74] D. Fortuna. *Tecnologia Ceramica – I Sanitari*. Faenza editrice 1990.

- [75] M. Dondi, M. Marsigli, F. Fabbri. *Recycling of industrial and urban waste brick production: a review*. *Tile & Brick Int.* 13 (3-4) 1997, 302.
- [76] C.T. Liaw, H.L. Chang, W.C. Hsu, C.R. Huang. *A novel method to reuse paper sludge and co-generation ashes from paper mill*. *Journal of Hazardous Materials*, 58, (1998) 93-102.
- [77] U. Barbieri. *Analisi delle possibilità d'impiego delle ceneri volanti di carbone nella produzione dei laterizi*. *Ceramurgia*, Anno XVII 17 numero 6, 1987, 246 – 250.
- [78] F. Gambero, M. Giordani, G. Ferraiolo. *L'impiego delle cenere volatili in utilizzazioni industriali*. *La ceramica*, 1 (1977) 7 – 10.
- [79] K. Dana, S. Das, S. K. Das. *Effect of substitution of fly ash for quartz in triaxial kaolin–quartz–feldspar system*. *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 3169–3175.
- [80] M. Temimi, M.A. Rahal, M. Yahiaoui, R. Jauberthie. *Recycling of fly ash in the consolidation of clay soils*. *Resources, Conservation and Recycling* 24 (1998) 1-6.
- [81] S. Kumar, K. K. Singh, and P.R. Rao. *Effect of fly ash additions on the mechanical and other properties of porcelainised stoneware tiles*. *J.Mat.Sci.*, 2001, 36, 5917–5922.
- [82] Z. Haiying, Z. Youcai, Q. Jingyu. *Study on use of MSWI fly ash in ceramic tile*. *Journal of Hazardous Materials* 141 (2007) 106–114.
- [83] S. Kumar, K. K. Singh, P. Ramachandrarao. *Effects of fly ash additions on the mechanical and other properties of porcelainised stoneware tiles*. *Journal of Materials Science* 36 (2001) 5917 – 5922.
- [84] N. Menad. *Cathode ray tube recycling*. *Resources, Conservation and Recycling* 26 (1999) 143–154.
- [85] K. Yanagisawa, N. Bao, L. Shen, A. Onda, K. Kajiyoshi, Z. Matamoros-Veloza, J. C. Rendòn-Angeles. *Development of a technique to prepare porous materials from glasses*. *Journal of the European Ceramic Society* 26 (2006) 761–765.
- [86] Y. Saeki. *Development of eco tile using waste glass*. *Bull. Ceram. Soc. Jpn.*, 1999, 34(5), 344–348.
- [87] J.M. Hermans, J.G. Peelen, J.R. Bei. *Recycling of TV glass: profits or doom?* *Ceram. Eng. Proc.* 2 (2001) 27–37.
- [88] W. Pannhorst. *Glass ceramics: State of the art*. *Journal of Non Crystalline Solids*. 219 (1997) 198 – 204.
- [89] F. Matteucci, M. Dondi, G. Guarini. *Effect of soda–lime glass on sintering and technological properties of porcelain stoneware tiles*. *Ceram. Int.* 28 (2002) 873–880.

- [90] A. Tucci, L. Esposito, E. Rastelli, C. Palmonari, E. Rambaldi. *Use of soda–lime scrap-glass as a fluxing agent in a porcelain stoneware mix*. J. Eur. Ceram. Soc. 24 (2004) 83–92.
- [91] E. Rambaldi, A. Tucci, L. Esposito. *Glass recycling in porcelain stoneware tiles: firing behaviour*. Process Eng. 81 (3) (2004) 32–36.
- [92] K. Lemmens. *The effect of clay on the dissolution of nuclear waste glass*. Journal of Nuclear Materials 298 (2001) 11 – 18.
- [93] Y. Lingart. *Imitation of natural material tiling using waste glass*. Glass Technol. 39 (2) (1998) 42–43.
- [94] M. Raimondo, C. Zanelli, F. Matteucci, G. Guarini, M. Dondi, J.A. Labrincha. *Effect of waste glass (TV/PC cathodic tube and screen) on technological properties and sintering behaviour of porcelain stoneware tiles*. Ceramics International 33 (2007) 615–623.
- [95] A.A. El-Kheshen, M.F. Zawrah. *Sinterability, microstructure and properties of glass/ceramic composites*. Ceramics International 29 (2003) 251–257.
- [96] Y. Pontikes, L. Esposito, A. Tucci, G.N. Angelopoulos. *Thermal behaviour of clays for traditional ceramics with soda–lime–silica waste glass admixture*. Journal of the European Ceramic Society 27 (2007) 1657–1663.

Tab. 1 – Miscele a base di feldspato (fino al 50%) e sabbia cotte alla temperatura di 1000°C e tempo di permanenza di 60 minuti – Risultati relativi alle principali prove effettuate

Miscele	Espansione post pressatura (E)%		Ritiro percentuale in essiccamento (Re %)		Ritiro lineare dopo cottura (R%)		Assorbimento d'acqua (WA%)	Resistenza a flessione (N/mm ²)
	Dimensione maggiore	Dimensione minore	Dimensione maggiore	Dimensione minore	Dimensione maggiore	Dimensione minore		
30% Feldspato ; 70% Sabbia	0,27	0,41	0,26	0,23	-0,91*	-0,95	16,82	1,11
40% Feldspato ; 60% Sabbia	0,27	0,41	0,29	0,27	-0,63	-0,68	18,11	1,55
50% Feldspato ; 50% Sabbia	0,27	0,36	0,25	0,23	-0,36	-0,41	19,97	2,68

* il segno meno indica che si è avuta espansione

Tab. 1a – Miscele a base di feldspato (fino al 50%) e sabbia cotte alla temperatura di 1000°C e tempo di permanenza di 60 minuti – Deviazione ammissibile (%) della larghezza, lunghezza e spessore

Miscele	Larghezza media (cm)	Lunghezza media (cm)	Spessore medio (cm)	Deviazione Larghezza	Deviazione Lunghezza	Deviazione Spessore
30% Feldspato ; 70% Sabbia	5,565	11,125	0,578	-1,182*	-1,136	-0,610
40% Feldspato ; 60% Sabbia	5,550	11,090	0,570	-0,909	-0,818	0,697
50% Feldspato ; 50% Sabbia	5,530	11,060	0,573	-0,545	-0,545	0,261

* il segno meno indica che si è avuta espansione

Tab. 2 – Miscele a base di feldspato (fino al 50%) e sabbia cotte alla temperatura di 1100°C e tempo di permanenza di 60 minuti – Risultati relativi alle principali prove effettuate

Miscele	Espansione post pressatura (E)%		Ritiro percentuale in essiccamento (Re %)		Ritiro lineare dopo cottura (R%)		Assorbimento d'acqua (WA%)	Resistenza a flessione (N/mm ²)
	Dimensione maggiore	Dimensione minore	Dimensione maggiore	Dimensione minore	Dimensione maggiore	Dimensione minore		
30% Feldspato ; 70% Sabbia	0,45	0,55	0,36	0,32	-1,00	-1,04	16,73	1,84
40% Feldspato ; 60% Sabbia	0,36	0,55	0,27	0,45	-0,54	-0,86	18,71	2,44
50% Feldspato ; 50% Sabbia	0,55	0,41	0,45	0,32	-0,54	-0,64	19,84	2,78

* il segno meno indica che si è avuta espansione

Tab. 2a– Miscela a base di feldspato (fino al 50%) e sabbia cotte alla temperatura di 1100°C e tempo di permanenza di 60 minuti – Deviazione ammissibile (%) della larghezza, lunghezza e spessore

<i>Miscela</i>	<i>Larghezza media (cm)</i>	<i>Lunghezza media (cm)</i>	<i>Spessore medio (cm)</i>	<i>Deviazione Larghezza</i>	<i>Deviazione Lunghezza</i>	<i>Deviazione Spessore</i>
30% Feldspato ; 70% Sabbia	5,560	11,140	0,500	-1,091	-1,273	12,892
40% Feldspato ; 60% Sabbia	5,535	11,105	0,545	-0,636	-0,955	5,052
50% Feldspato ; 50% Sabbia	5,535	11,080	0,555	-0,636	-0,727	3,310

* il segno meno indica che si è avuta espansione

Tab. 3 – Miscela a base di feldspato (fino al 50%) e sabbia cotte alla temperatura di 1150°C e tempo di permanenza di 60 minuti – Risultati relativi alle principali prove effettuate

<i>Miscela</i>	<i>Espansione post pressatura (E)%</i>		<i>Ritiro percentuale in essiccamento (Re %)</i>		<i>Ritiro lineare dopo cottura (R%)</i>		<i>Assorbimento d'acqua (WA%)</i>	<i>Resistenza a flessione (N/mm²)</i>
	<i>Dimensione maggiore</i>	<i>Dimensione minore</i>	<i>Dimensione maggiore</i>	<i>Dimensione minore</i>	<i>Dimensione maggiore</i>	<i>Dimensione minore</i>		
	30% Feldspato ; 70% Sabbia	0,36	0,41	0,18	0,27	0,14		
40% Feldspato ; 60% Sabbia	0,36	0,41	0,27	0,23	0,68	0,36	14,78	6,10
50% Feldspato ; 50% Sabbia	0,36	0,36	0,18	0,27	0,68	0,52	16,94	6,32

Tab. 3a– Miscela a base di feldspato (fino al 50%) e sabbia cotte alla temperatura di 1150°C e tempo di permanenza di 60 minuti – Deviazione ammissibile (%) della larghezza, lunghezza e spessore

<i>Miscela</i>	<i>Larghezza media (cm)</i>	<i>Lunghezza media (cm)</i>	<i>Spessore medio (cm)</i>	<i>Deviazione Larghezza</i>	<i>Deviazione Lunghezza</i>	<i>Deviazione Spessore</i>
30% Feldspato ; 70% Sabbia	5,503	11,000	0,550	-0,045	0,000	4,181
40% Feldspato ; 60% Sabbia	5,468	10,980	0,550	0,591	0,182	4,181
50% Feldspato ; 50% Sabbia	5,473	10,953	0,550	0,500	0,432	4,181

* il segno meno indica che si è avuta espansione

Tab. 4 – Miscele a base di feldspato (fino al 50%) e sabbia cotte alla temperatura di 1180°C e tempo di permanenza di 60 minuti – Risultati relativi alle principali prove effettuate

Miscele	Espansione post pressatura (E)%		Ritiro percentuale in essiccamento (Re %)		Ritiro lineare dopo cottura (R%)		Assorbimento d'acqua (WA%)	Resistenza a flessione (N/mm ²)
	Dimensione maggiore	Dimensione minore	Dimensione maggiore	Dimensione minore	Dimensione maggiore	Dimensione minore		
30% Feldspato ; 70% Sabbia	0,36	0,45	0,14	0,27	4,58	3,13	1,26	12,20
40% Feldspato ; 60% Sabbia	0,45	0,45	0,27	0,32	5,90	3,65	1,19	11,00
50% Feldspato ; 50% Sabbia	0,36	0,36	0,18	0,27	4,49	3,25	0,85	13,08

Tab. 4a – Miscele a base di feldspato (fino al 50%) e sabbia cotte alla temperatura di 1180°C e tempo di permanenza di 60 minuti – Deviazione ammissibile (%) della larghezza, lunghezza e spessore

Miscele	Larghezza media (cm)	Lunghezza media (cm)	Spessore medio (cm)	Deviazione Larghezza	Deviazione Lunghezza	Deviazione Spessore
30% Feldspato ; 70% Sabbia	5,260	10,675	0,523	4,364	2,955	8,972
40% Feldspato ; 60% Sabbia	5,185	10,613	0,560	5,727	3,523	2,439
50% Feldspato ; 50% Sabbia	5,263	10,653	0,535	4,318	3,159	6,794

* il segno meno indica che si è avuta espansione

Tab. 5 – Miscele a base di feldspato (fino al 90%) e sabbia cotte alla temperatura di 1120°C e tempo di permanenza di 60 minuti – Risultati relativi alle principali prove effettuate

Miscele	Espansione post pressatura (E)%		Ritiro percentuale in essiccamento (Re %)		Ritiro lineare dopo cottura (R%)		Assorbimento d'acqua (WA%)	Resistenza a flessione (N/mm ²)
	Dimensione maggiore	Dimensione minore	Dimensione maggiore	Dimensione minore	Dimensione maggiore	Dimensione minore		
90% Feldspato ; 10% Sabbia	0,45	0,45	0,27	0,36	2,31	1,82	27,02	10,56
80% Feldspato ; 20% Sabbia	0,55	0,41	0,27	0,22	1,81	1,98	24,34	9,54
70% Feldspato ; 30% Sabbia	0,41	0,36	0,23	0,27	0,82	0,54	22,56	7,05

Tab. 5a – Miscela a base di feldspato (fino al 90%) e sabbia cotte alla temperatura di 1120°C e tempo di permanenza di 60 minuti – Deviazione ammissibile (%) della larghezza, lunghezza e spessore

<i>Miscela</i>	<i>Larghezza media (cm)</i>	<i>Lunghezza media (cm)</i>	<i>Spessore medio (cm)</i>	<i>Deviazione Larghezza</i>	<i>Deviazione Lunghezza</i>	<i>Deviazione Spessore</i>
90% Feldspato ; 10% Sabbia	5,383	10,810	0,623	2,136	1,727	-8,449
80% Feldspato ; 20% Sabbia	5,415	10,880	0,610	1,545	1,091	-6,272
70% Feldspato ; 30% Sabbia	5,465	10,950	0,605	0,636	0,455	-5,401

* il segno meno indica che si è avuta espansione

Tab. 6 – Miscela a base di feldspato (fino al 90%) e sabbia cotte alla temperatura di 1135°C e tempo di permanenza di 60 minuti – Risultati relativi alle principali prove effettuate

<i>Miscela</i>	<i>Espansione post pressatura (E)%</i>		<i>Ritiro percentuale in essiccamento (Re %)</i>		<i>Ritiro lineare dopo cottura (R%)</i>		<i>Assorbimento d'acqua (WA%)</i>	<i>Resistenza a flessione (N/mm²)</i>
	<i>Dimensione maggiore</i>	<i>Dimensione minore</i>	<i>Dimensione maggiore</i>	<i>Dimensione minore</i>	<i>Dimensione maggiore</i>	<i>Dimensione minore</i>		
90% Feldspato ; 10% Sabbia	0,45	0,45	0,23	0,34	2,36	1,98	23,92	9,43
80% Feldspato ; 20% Sabbia	0,45	0,41	0,32	0,36	1,95	1,59	22,46	8,43
70% Feldspato ; 30% Sabbia	0,36	0,32	0,23	0,32	0,68	0,98	21,01	6,70

Tab. 6a – Miscela a base di feldspato (fino al 90%) e sabbia cotte alla temperatura di 1135°C e tempo di permanenza di 60 minuti – Deviazione ammissibile (%) della larghezza, lunghezza e spessore

<i>Miscela</i>	<i>Larghezza media (cm)</i>	<i>Lunghezza media (cm)</i>	<i>Spessore medio (cm)</i>	<i>Deviazione Larghezza</i>	<i>Deviazione Lunghezza</i>	<i>Deviazione Spessore</i>
90% Feldspato ; 10% Sabbia	5,383	10,795	0,588	2,136	1,864	-2,352
80% Feldspato ; 20% Sabbia	5,400	10,830	0,594	1,818	1,545	-3,441
70% Feldspato ; 30% Sabbia	5,470	10,893	0,588	0,545	0,977	-2,352

* il segno meno indica che si è avuta espansione

Tab. 7 – Miscele a base di feldspato (fino al 90%) e sabbia cotte alla temperatura di 1150°C e tempo di permanenza di 60 minuti – Risultati relativi alle principali prove effettuate

Miscele	Espansione post pressatura (E)%		Ritiro percentuale in essiccamento (Re %)		Ritiro lineare dopo cottura (R%)		Assorbimento d'acqua (WA%)	Resistenza a flessione (N/mm ²)
	Dimensione maggiore	Dimensione minore	Dimensione maggiore	Dimensione minore	Dimensione maggiore	Dimensione minore		
	90% Feldspato ; 10% Sabbia	0,36	0,32	0,23	0,29	5,27		
80% Feldspato ; 20% Sabbia	0,36	0,36	0,23	0,29	3,50	2,86	14,12	11,64
70% Feldspato ; 30% Sabbia	0,41	0,36	0,23	0,27	1,86	1,39	17,81	9,47

Tab. 7a– Miscele a base di feldspato (fino al 90%) e sabbia cotte alla temperatura di 1150°C e tempo di permanenza di 60 minuti – Deviazione ammissibile (%) della larghezza, lunghezza e spessore

Miscele	Larghezza media (cm)	Lunghezza media (cm)	Spessore medio (cm)	Deviazione Larghezza	Deviazione Lunghezza	Deviazione Spessore
90% Feldspato ; 10% Sabbia	5,218	10,410	0,608	5,136	5,364	-5,836
80% Feldspato ; 20% Sabbia	5,315	10,693	0,585	3,364	2,795	-1,916
70% Feldspato ; 30% Sabbia	5,408	10,858	0,579	1,682	1,295	-0,828

* il segno meno indica che si è avuta espansione

Tab. 8 – Miscele a base di Argilla e Sabbia cotte alla temperatura di 1000°C e tempo di permanenza di 60 minuti – Risultati relativi alle principali prove effettuate

Miscele	Espansione post pressatura (E)%		Ritiro percentuale in essiccamento (Re %)		Ritiro lineare dopo cottura (R%)		Assorbimento d'acqua (WA%)	Resistenza a flessione (N/mm ²)
	Dimensione maggiore	Dimensione minore	Dimensione maggiore	Dimensione minore	Dimensione maggiore	Dimensione minore		
	30% Argilla ; 70% Sabbia	0,36	0,59	0,32	0,50	-0,82*		
40% Argilla ; 60% Sabbia	0,36	0,41	0,50	0,54	-0,59	-0,68	9,37	1,92
50% Argilla ; 50% Sabbia	0,27	0,18	0,50	0,50	-0,41	-0,43	13,93	3,01

* il segno meno indica che si è avuta espansione

**Tab. 8a– Miscela a base di Argilla e Sabbia cotte alla temperatura di 1000°C e tempo di permanenza di 60 minuti–
Deviazione ammissibile (%) della larghezza, lunghezza e spessore**

<i>Miscela</i>	<i>Larghezza media (cm)</i>	<i>Lunghezza media (cm)</i>	<i>Spessore medio (cm)</i>	<i>Deviazione Larghezza</i>	<i>Deviazione Lunghezza</i>	<i>Deviazione Spessore</i>
30% Argilla ; 70% Sabbia	5,548	11,105	0,540	-0,864	-0,955	5,923
40% Argilla ; 60% Sabbia	5,525	11,060	0,535	-0,455	-0,545	6,794
50% Argilla ; 50% Sabbia	5,510	11,013	0,535	-0,182	-0,114	6,794

* il segno meno indica che si è avuta espansione

Tab. 9 – Miscela a base di Argilla e Sabbia cotte alla temperatura di 1100°C e tempo di permanenza di 60 minuti– Risultati relativi alle principali prove effettuate

<i>Miscela</i>	<i>Espansione post pressatura (E)%</i>		<i>Ritiro percentuale in essiccamento (Re %)</i>		<i>Ritiro lineare dopo cottura (R%)</i>		<i>Assorbimento d'acqua (WA%)</i>	<i>Resistenza a flessione (N/mm²)</i>
	<i>Dimensione maggiore</i>	<i>Dimensione minore</i>	<i>Dimensione maggiore</i>	<i>Dimensione minore</i>	<i>Dimensione maggiore</i>	<i>Dimensione minore</i>		
30% Argilla ; 70% Sabbia	0,50	0,55	0,50	0,50	-0,59*	-0,48	11,12	1,56
40% Argilla ; 60% Sabbia	0,32	0,32	0,59	0,54	0,23	0,02	11,42	2,60
50% Argilla ; 50% Sabbia	0,32	0,23	0,77	0,57	0,82	0,68	10,40	2,71

* il segno meno indica che si è avuta espansione

**Tab. 9a – Miscela a base di Argilla e Sabbia cotte alla temperatura di 1100°C e tempo di permanenza di 60 minuti–
Deviazione ammissibile (%) della larghezza, lunghezza e spessore**

<i>Miscela</i>	<i>Larghezza media (cm)</i>	<i>Lunghezza media (cm)</i>	<i>Spessore medio (cm)</i>	<i>Deviazione Larghezza</i>	<i>Deviazione Lunghezza</i>	<i>Deviazione Spessore</i>
30% Argilla ; 70% Sabbia	5,533	11,063	0,558	-0,591	-0,568	2,875
40% Argilla ; 60% Sabbia	5,473	10,978	0,555	0,500	0,205	3,310
50% Argilla ; 50% Sabbia	5,430	10,893	0,568	1,273	0,977	1,132

* il segno meno indica che si è avuta espansione

Tab. 10 – Miscela a base di Argilla e Sabbia cotte alla temperatura di 1150°C e tempo di permanenza di 60 minuti – Risultati relativi alle principali prove effettuate

<i>Miscela</i>	<i>Espansione post pressatura (E)%</i>		<i>Ritiro percentuale in essiccamento (Re %)</i>		<i>Ritiro lineare dopo cottura (R%)</i>		<i>Assorbimento d'acqua (WA%)</i>	<i>Resistenza a flessione (N/mm²)</i>
	<i>Dimensione maggiore</i>	<i>Dimensione minore</i>	<i>Dimensione maggiore</i>	<i>Dimensione minore</i>	<i>Dimensione maggiore</i>	<i>Dimensione minore</i>		
30% Argilla ; 70% Sabbia	0,73	0,45	2,44	0,45	-0,93*	-0,68	-0,93	4,20
40% Argilla ; 60% Sabbia	0,45	0,45	0,45	0,59	1,91	1,37	1,91	4,93
50% Argilla ; 50% Sabbia	0,18	0,27	0,54	0,54	2,28	2,92	2,28	5,70

* il segno meno indica che si è avuta espansione

Tab. 10a – Miscela a base di Argilla e Sabbia cotte alla temperatura di 1150°C e tempo di permanenza di 60 minuti– Deviazione ammissibile (%) della larghezza, lunghezza e spessore

<i>Miscela</i>	<i>Larghezza media (cm)</i>	<i>Lunghezza media (cm)</i>	<i>Spessore medio (cm)</i>	<i>Deviazione Larghezza</i>	<i>Deviazione Lunghezza</i>	<i>Deviazione Spessore</i>
30% Argilla ; 70% Sabbia	5,455	10,925	0,555	0,818	0,682	3,310
40% Argilla ; 60% Sabbia	5,395	10,835	0,554	1,909	1,500	3,528
50% Argilla ; 50% Sabbia	5,355	10,650	0,558	2,636	3,182	2,875

* il segno meno indica che si è avuta espansione

Tab. 11 – Miscela a base di Argilla e Sabbia cotte alla temperatura di 1165°C e tempo di permanenza di 60 minuti – Risultati relativi alle principali prove effettuate

<i>Miscela</i>	<i>Espansione post pressatura (E)%</i>		<i>Ritiro percentuale in essiccamento (Re %)</i>		<i>Ritiro lineare dopo cottura (R%)</i>		<i>Assorbimento d'acqua (WA%)</i>	<i>Resistenza a flessione (N/mm²)</i>
	<i>Dimensione maggiore</i>	<i>Dimensione minore</i>	<i>Dimensione maggiore</i>	<i>Dimensione minore</i>	<i>Dimensione maggiore</i>	<i>Dimensione minore</i>		
30% Argilla ; 70% Sabbia	0,36	0,27	0,72	0,50	2,69	2,48	5,83	7,76
40% Argilla ; 60% Sabbia	0,55	0,41	0,45	0,59	2,13	1,64	6,30	6,82
50% Argilla ; 50% Sabbia	0,45	0,59	0,54	0,50	1,91	1,59	7,29	6,04

**Tab. 11a– Miscele a base di Argilla e Sabbia cotte alla temperatura di 1165°C e tempo di permanenza di 60 minuti–
Deviazione ammissibile (%) della larghezza, lunghezza e spessore**

<i>Miscele</i>	<i>Larghezza media (cm)</i>	<i>Lunghezza media (cm)</i>	<i>Spessore medio (cm)</i>	<i>Deviazione Larghezza</i>	<i>Deviazione Lunghezza</i>	<i>Deviazione Spessore</i>
30% Argilla ; 70% Sabbia	5,333	10,703	0,548	3,045	2,705	4,617
40% Argilla ; 60% Sabbia	5,388	10,800	0,555	2,045	1,818	3,310
50% Argilla ; 50% Sabbia	5,390	10,835	0,554	2,000	1,500	3,528

* il segno meno indica che si è avuta espansione

**Tab. 12 – Miscele a base di Argilla e Sabbia cotte alla temperatura di 1185°C e tempo di permanenza di 60 minuti –
Risultati relativi alle principali prove effettuate**

<i>Miscele</i>	<i>Espansione post pressatura (E)%</i>		<i>Ritiro percentuale in essiccamento (Re %)</i>		<i>Ritiro lineare dopo cottura (R%)</i>		<i>Assorbimento d'acqua (WA%)</i>	<i>Resistenza a flessione (N/mm²)</i>
	<i>Dimensione maggiore</i>	<i>Dimensione minore</i>	<i>Dimensione maggiore</i>	<i>Dimensione minore</i>	<i>Dimensione maggiore</i>	<i>Dimensione minore</i>		
	30% Argilla ; 70% Sabbia	0,64	0,59	0,72	0,59	3,28		
40% Argilla ; 60% Sabbia	0,18	0,14	0,82	0,59	3,84	3,36	1,82	10,11
50% Argilla ; 50% Sabbia	0,27	0,23	0,63	0,59	4,56	3,31	2,46	12,19

**Tab. 12a – Miscele a base di Argilla e Sabbia cotte alla temperatura di 1185°C e tempo di permanenza di 60 minuti–
Deviazione ammissibile (%) della larghezza, lunghezza e spessore**

<i>Miscele</i>	<i>Larghezza media (cm)</i>	<i>Lunghezza media (cm)</i>	<i>Spessore medio (cm)</i>	<i>Deviazione Larghezza</i>	<i>Deviazione Lunghezza</i>	<i>Deviazione Spessore</i>
30% Argilla ; 70% Sabbia	5,315	10,763	0,551	3,364	2,159	3,963
40% Argilla ; 60% Sabbia	5,255	10,583	0,518	4,455	3,795	9,843
50% Argilla ; 50% Sabbia	5,230	10,598	0,544	4,909	3,659	5,270

* il segno meno indica che si è avuta espansione

Tab. 13 – Miscela a base di argilla e sabbia cotte alla temperatura di 1200°C e tempo di permanenza di 60 minuti – Risultati relativi alle principali prove effettuate

<i>Miscela</i>	<i>Espansione post pressatura (E)%</i>		<i>Ritiro percentuale in essiccamento (Re %)</i>		<i>Ritiro lineare dopo cottura (R%)</i>		<i>Assorbimento d'acqua (WA%)</i>	<i>Resistenza a flessione (N/mm²)</i>
	<i>Dimensione maggiore</i>	<i>Dimensione minore</i>	<i>Dimensione maggiore</i>	<i>Dimensione minore</i>	<i>Dimensione maggiore</i>	<i>Dimensione minore</i>		
	30% Argilla ; 70% Sabbia	0,55	0,45	0,54	0,54	3,50		
40% Argilla ; 60% Sabbia	0,36	0,55	0,54	0,59	4,23	2,93	0,94	11,64
50% Argilla ; 50% Sabbia	0,27	0,23	0,63	0,50	4,06	2,92	0,82	12,07

Tab. 13a – Miscela a base di Argilla e Sabbia cotte alla temperatura di 1200°C e tempo di permanenza di 60 minuti– Deviazione ammissibile (%) della larghezza, lunghezza e spessore

<i>Miscela</i>	<i>Larghezza media (cm)</i>	<i>Lunghezza media (cm)</i>	<i>Spessore medio (cm)</i>	<i>Deviazione Larghezza</i>	<i>Deviazione Lunghezza</i>	<i>Deviazione Spessore</i>
30% Argilla ; 70% Sabbia	5,308	10,728	0,539	3,500	2,477	6,141
40% Argilla ; 60% Sabbia	5,258	10,673	0,535	4,409	2,977	6,794
50% Argilla ; 50% Sabbia	5,258	10,650	0,545	4,409	3,182	5,052

* il segno meno indica che si è avuta espansione

Tab. 14 – Miscele composte da argilla, feldspato e sabbia cotte alla temperatura di 1010°C e tempo di permanenza di 60 minuti – Risultati relativi alle principali prove effettuate

<i>Miscele</i>	<i>Espansione post pressatura (E)%</i>		<i>Ritiro percentuale in essiccamento (Re %)</i>		<i>Ritiro lineare dopo cottura (R%)</i>		<i>Assorbimento d'acqua (WA%)</i>	<i>Resistenza a flessione (N/mm²)</i>
	<i>Dimensione maggiore</i>	<i>Dimensione minore</i>	<i>Dimensione maggiore</i>	<i>Dimensione minore</i>	<i>Dimensione maggiore</i>	<i>Dimensione minore</i>		
	10% Argilla ; 50% Feldspato ; 40% Sabbia	0,364	0,409	0,181	0,272	-0,272*		
20% Argilla ; 30% Feldspato ; 50% Sabbia	0,364	0,455	0,317	0,407	-0,454	-0,454	18,899	4,20
30% Argilla ; 40% Feldspato ; 30% Sabbia	0,455	0,455	0,452	0,475	-0,181	-0,169	18,963	5,26
40% Argilla ; 20% Feldspato ; 40% Sabbia	0,409	0,318	0,634	0,657	-0,182	-0,205	16,433	5,48
50% Argilla ; 10% Feldspato ; 40% Sabbia	0,364	0,455	0,679	0,837	-0,123	-0,046	15,952	4,25

* il segno meno indica che si è avuta espansione

Tab. 14a – Miscele composte da argilla, feldspato e sabbia cotte alla temperatura di 1010°C e tempo di permanenza di 60 minuti – Deviazione ammissibile (%) della larghezza, lunghezza e spessore

<i>Miscele</i>	<i>Larghezza media (cm)</i>	<i>Lunghezza media (cm)</i>	<i>Spessore medio (cm)</i>	<i>Deviazione Larghezza</i>	<i>Deviazione Lunghezza</i>	<i>Deviazione Spessore</i>
10% Argilla ; 50% Feldspato ; 40% Sabbia	5,525	11,040	0,578	-0,455	-0,364	-0,610
20% Argilla ; 30% Feldspato ; 50% Sabbia	5,525	11,045	0,570	-0,455	-0,409	0,697
30% Argilla ; 40% Feldspato ; 30% Sabbia	5,500	10,998	0,573	0,000	0,023	0,261
40% Argilla ; 20% Feldspato ; 40% Sabbia	5,498	10,995	0,561	0,045	0,045	2,221
50% Argilla ; 10% Feldspato ; 40% Sabbia	5,480	10,955	0,569	0,364	0,409	0,915

* il segno meno indica che si è avuta espansione

Tab. 15 – Miscela composta da argilla feldspato e sabbia cotte alla temperatura di 1020°C e tempo di permanenza di 60 minuti – Risultati relativi alle principali prove effettuate

Miscela	Espansione post pressatura (E)%		Ritiro percentuale in essiccamento (Re %)		Ritiro lineare dopo cottura (R%)		Assorbimento d'acqua (WA%)	Resistenza a flessione (N/mm ²)
	Dimensione maggiore	Dimensione minore	Dimensione maggiore	Dimensione minore	Dimensione maggiore	Dimensione minore		
	10% Argilla ; 50% Feldspato ; 40% Sabbia	0,500	0,364	0,452	0,385	-0,091*		
20% Argilla ; 30% Feldspato ; 50% Sabbia	0,273	0,364	0,508	0,657	-0,146	-0,137	18,065	3,22
30% Argilla ; 40% Feldspato ; 30% Sabbia	0,182	0,045	0,363	0,363	0,091	0,182	20,132	6,03
40% Argilla ; 20% Feldspato ; 40% Sabbia	0,273	0,364	0,499	0,657	-0,137	-0,137	18,065	3,18
50% Argilla ; 10% Feldspato ; 40% Sabbia	0,455	0,409	0,588	0,634	0,137	0,159	16,251	4,93

* il segno meno indica che si è avuta espansione

Tab. 15a – Miscela composta da argilla, feldspato e sabbia cotte alla temperatura di 1020°C e tempo di permanenza di 60 minuti – Deviazione ammissibile (%) della larghezza, lunghezza e spessore

Miscela	Larghezza media (cm)	Lunghezza media (cm)	Spessore medio (cm)	Deviazione Larghezza	Deviazione Lunghezza	Deviazione Spessore
10% Argilla ; 50% Feldspato ; 40% Sabbia	5,515	11,025	0,596	-0,273	-0,227	-3,803
20% Argilla ; 30% Feldspato ; 50% Sabbia	5,530	11,050	0,573	-0,545	-0,455	0,256
30% Argilla ; 40% Feldspato ; 30% Sabbia	5,485	10,958	0,579	0,273	0,386	-0,812
40% Argilla ; 20% Feldspato ; 40% Sabbia	5,508	10,985	0,571	-0,136	0,136	0,470
50% Argilla ; 10% Feldspato ; 40% Sabbia	5,478	10,953	0,578	0,409	0,432	-0,598

* il segno meno indica che si è avuta espansione

Tab. 16 – Miscela composta da argilla feldspato e sabbia cotte alla temperatura di 1030°C e tempo di permanenza di 60 minuti – Risultati relativi alle principali prove effettuate

Miscela	Espansione post pressatura (E)%		Ritiro percentuale in essiccamento (Re %)		Ritiro lineare dopo cottura (R%)		Assorbimento d'acqua (WA%)	Resistenza a flessione (N/mm ²)
	Dimensione maggiore	Dimensione minore	Dimensione maggiore	Dimensione minore	Dimensione maggiore	Dimensione minore		
	10% Argilla ; 50% Feldspato ; 40% Sabbia	0,409	0,409	0,317	0,317	-0,136*		
20% Argilla ; 30% Feldspato ; 50% Sabbia	0,455	0,455	0,362	0,407	-0,590	-0,454	17,669	4,12
30% Argilla ; 40% Feldspato ; 30% Sabbia	0,455	0,455	0,498	0,566	0,227	0,205	21,141	6,38
40% Argilla ; 20% Feldspato ; 40% Sabbia	0,364	0,318	0,725	0,634	-0,274	-0,068	18,204	3,22
50% Argilla ; 10% Feldspato ; 40% Sabbia	0,273	0,273	0,589	0,635	0,182	0,228	16,304	3,57

* il segno meno indica che si è avuta espansione

Tab. 16a– Miscela composta da argilla, feldspato e sabbia cotte alla temperatura di 1030°C e tempo di permanenza di 60 minuti – Deviazione ammissibile (%) della larghezza, lunghezza e spessore

Miscela	Larghezza media (cm)	Lunghezza media (cm)	Spessore medio (cm)	Deviazione Larghezza	Deviazione Lunghezza	Deviazione Spessore
10% Argilla ; 50% Feldspato ; 40% Sabbia	5,520	11,033	0,588	-0,364	-0,295	-2,312
20% Argilla ; 30% Feldspato ; 50% Sabbia	5,530	11,043	0,566	-0,545	-0,386	1,327
30% Argilla ; 40% Feldspato ; 30% Sabbia	5,498	10,963	0,595	0,045	0,341	-3,596
40% Argilla ; 20% Feldspato ; 40% Sabbia	5,493	10,968	0,569	0,136	0,295	0,899
50% Argilla ; 10% Feldspato ; 40% Sabbia	5,475	10,948	0,569	0,455	0,477	0,899

* il segno meno indica che si è avuta espansione

Tab. 17 – Miscela composta da argilla feldspato e sabbia cotte alla temperatura di 1040°C e tempo di permanenza di 60 minuti – Risultati relativi alle principali prove effettuate

Miscela	Espansione post pressatura (E)%		Ritiro percentuale in essiccamento (Re %)		Ritiro lineare dopo cottura (R%)		Assorbimento d'acqua (WA%)	Resistenza a flessione (N/mm ²)
	Dimensione maggiore	Dimensione minore	Dimensione maggiore	Dimensione minore	Dimensione maggiore	Dimensione minore		
	10% Argilla ; 50% Feldspato ; 40% Sabbia	0,409	0,364	0,272	0,317	-0,272*		
20% Argilla ; 30% Feldspato ; 50% Sabbia	0,455	0,455	0,317	0,430	-0,499	-0,477	17,285	3,54
30% Argilla ; 40% Feldspato ; 30% Sabbia	0,455	0,455	0,407	0,543	0,182	0,273	20,120	6,46
40% Argilla ; 20% Feldspato ; 40% Sabbia	0,455	0,364	0,543	0,521	-0,182	-0,023	17,610	4,65
50% Argilla ; 10% Feldspato ; 40% Sabbia	0,091	0,273	0,681	0,748	0,274	0,388	11,638	3,38

* il segno meno indica che si è avuta espansione

Tab. 17a– Miscela composta da argilla, feldspato e sabbia cotte alla temperatura di 1040°C e tempo di permanenza di 60 minuti – Deviazione ammissibile (%) della larghezza, lunghezza e spessore

Miscela	Larghezza media (cm)	Lunghezza media (cm)	Spessore medio (cm)	Deviazione Larghezza	Deviazione Lunghezza	Deviazione Spessore
10% Argilla ; 50% Feldspato ; 40% Sabbia	5,510	11,015	0,591	-0,182	-0,136	-2,964
20% Argilla ; 30% Feldspato ; 50% Sabbia	5,535	11,053	0,574	-0,636	-0,477	0,043
30% Argilla ; 40% Feldspato ; 30% Sabbia	5,495	10,963	0,583	0,091	0,341	-1,460
40% Argilla ; 20% Feldspato ; 40% Sabbia	5,488	10,978	0,578	0,227	0,205	-0,601
50% Argilla ; 10% Feldspato ; 40% Sabbia	5,460	10,910	0,545	0,727	0,818	4,983

* il segno meno indica che si è avuta espansione

Tab. 18– Miscela composta da argilla, feldspato (valore massimo 10%) e sabbia cotte alla temperatura di 1000°C e tempo di permanenza di 120 minuti – Risultati relativi alle principali prove effettuate

Miscela	Espansione post pressatura (E%)*		Ritiro percentuale in essiccamento (Re %)*		Ritiro lineare dopo cottura (R%)		Assorbimento d'acqua (WA%)	Resistenza a flessione (N/mm ²)
	Dimensione maggiore	Dimensione minore	Dimensione maggiore	Dimensione minore	Dimensione maggiore	Dimensione minore		
	100% Argilla	0,35	0,33	1,00	0,95	5,43		
95% Argilla ; 5% Sabbia	0,38	0,31	1,00	0,93	4,91	4,80	12,19	12,76
90% Argilla ; 10% Sabbia	0,39	0,25	0,95	0,86	3,43	3,40	12,88	12,02
85% Argilla ; 15% Sabbia	0,31	0,25	1,01	0,95	2,64	2,61	13,92	9,91
80% Argilla ; 20% Sabbia	0,31	0,30	1,03	0,96	2,49	2,44	14,78	9,21
90% Argilla ; 5% Feldspato ; 5% Sabbia	0,34	0,27	0,91	0,84	2,73	2,71	12,91	11,53
85% Argilla ; 10% Feldspato ; 5% Sabbia	0,32	0,25	0,86	0,82	3,21	3,11	13,45	9,32
85% Argilla ; 5% Feldspato ; 10% Sabbia	0,27	0,20	0,86	0,79	4,45	4,41	13,32	9,43
80% Argilla ; 10% Feldspato ; 10% Sabbia	0,24	0,21	0,83	0,81	4,01	3,89	15,06	9,20

* I valori dell'espansione post pressatura (E%) e del ritiro percentuale in essiccamento (Re%) sono uguali per le tabelle 18, 19, 20, 21, 22 e 23 poiché mediati

Tab. 19 – Miscela composta da argilla, feldspato (valore massimo 10%) e sabbia cotte alla temperatura di 1050°C e tempo di permanenza di 120 minuti – Risultati relativi alle principali prove effettuate

Miscela	Espansione post pressatura (E%)*		Ritiro percentuale in essiccamento (Re %)*		Ritiro lineare dopo cottura (R%)		Assorbimento d'acqua (WA%)	Resistenza a flessione (N/mm ²)
	Dimensione maggiore	Dimensione minore	Dimensione maggiore	Dimensione minore	Dimensione maggiore	Dimensione minore		
	100% Argilla	0,35	0,33	1,00	0,95	5,71		
95% Argilla ; 5% Sabbia	0,38	0,31	1,00	0,93	5,01	4,92	10,29	14,11
90% Argilla ; 10% Sabbia	0,39	0,25	0,95	0,86	4,56	4,50	12,28	12,78
85% Argilla ; 15% Sabbia	0,31	0,25	1,01	0,95	4,40	4,38	12,90	11,13
80% Argilla ; 20% Sabbia	0,31	0,30	1,03	0,96	3,88	3,82	13,88	10,22
90% Argilla ; 5% Feldspato ; 5% Sabbia	0,34	0,27	0,91	0,84	4,51	4,47	10,41	12,69
85% Argilla ; 10% Feldspato ; 5% Sabbia	0,32	0,25	0,86	0,82	4,32	4,21	11,85	10,91
85% Argilla ; 5% Feldspato ; 10% Sabbia	0,27	0,20	0,86	0,79	4,29	4,23	11,32	10,76
80% Argilla ; 10% Feldspato ; 10% Sabbia	0,24	0,21	0,83	0,81	4,21	4,09	13,09	10,05

* I valori dell'espansione post pressatura (E%) e del ritiro percentuale in essiccamento (Re%) sono uguali per le tabelle 18, 19, 20, 21, 22 e 23 poiché mediati

Tab. 20 – Miscela composta da argilla, feldspato (valore massimo 10%) e sabbia cotte alla temperatura di 1070°C e tempo di permanenza di 120 minuti – Risultati relativi alle principali prove effettuate

Miscela	Espansione post pressatura (E%)*		Ritiro percentuale in essiccamento (Re %)*		Ritiro lineare dopo cottura (R%)		Assorbimento d'acqua (WA%)	Resistenza a flessione (N/mm ²)
	Dimensione maggiore	Dimensione minore	Dimensione maggiore	Dimensione minore	Dimensione maggiore	Dimensione minore		
	100% Argilla	0,35	0,33	1,00	0,95	5,98		
95% Argilla ; 5% Sabbia	0,38	0,31	1,00	0,93	5,03	4,84	9,87	15,89
90% Argilla ; 10% Sabbia	0,39	0,25	0,95	0,86	2,19	2,17	12,01	13,33
85% Argilla ; 15% Sabbia	0,31	0,25	1,01	0,95	2,74	2,72	11,33	13,41
80% Argilla ; 20% Sabbia	0,31	0,30	1,03	0,96	2,70	2,65	12,63	13,26
90% Argilla ; 5% Feldspato ; 5% Sabbia	0,34	0,27	0,91	0,84	2,83	2,81	11,57	13,61
85% Argilla ; 10% Feldspato ; 5% Sabbia	0,32	0,25	0,86	0,82	3,02	3,11	10,56	13,44
85% Argilla ; 5% Feldspato ; 10% Sabbia	0,27	0,20	0,86	0,79	5,98	5,97	12,45	13,81
80% Argilla ; 10% Feldspato ; 10% Sabbia	0,24	0,21	0,83	0,81	5,03	4,84	12,87	13,46

* I valori dell'espansione post pressatura (E%) e del ritiro percentuale in essiccamento (Re%) sono uguali per le tabelle 18, 19, 20, 21, 22 e 23 poiché mediati

Tab. 21 – Miscela composta da argilla, feldspato (valore massimo 10%) e sabbia cotte alla temperatura di 1080°C e tempo di permanenza di 120 minuti – Risultati relativi alle principali prove effettuate

Miscela	Espansione post pressatura (E%)*		Ritiro percentuale in essiccamento (Re %)*		Ritiro lineare dopo cottura (R%)		Assorbimento d'acqua (WA%)	Resistenza a flessione (N/mm ²)
	Dimensione maggiore	Dimensione minore	Dimensione maggiore	Dimensione minore	Dimensione maggiore	Dimensione minore		
	100% Argilla	0,35	0,33	1,00	0,95	5,03		
95% Argilla ; 5% Sabbia	0,38	0,31	1,00	0,93	4,40	4,43	9,80	16,89
90% Argilla ; 10% Sabbia	0,39	0,25	0,95	0,86	3,85	3,78	10,25	16,59
85% Argilla ; 15% Sabbia	0,31	0,25	1,01	0,95	3,30	3,21	10,31	16,02
80% Argilla ; 20% Sabbia	0,31	0,30	1,03	0,96	3,53	3,37	11,32	13,02
90% Argilla ; 5% Feldspato ; 5% Sabbia	0,34	0,27	0,91	0,84	2,93	2,93	12,77	13,58
85% Argilla ; 10% Feldspato ; 5% Sabbia	0,32	0,25	0,86	0,82	3,07	2,93	11,17	13,71
85% Argilla ; 5% Feldspato ; 10% Sabbia	0,27	0,20	0,86	0,79	2,42	2,29	10,20	13,88
80% Argilla ; 10% Feldspato ; 10% Sabbia	0,24	0,21	0,83	0,81	3,03	3,92	10,07	13,53

* I valori dell'espansione post pressatura (E%) e del ritiro percentuale in essiccamento (Re%) sono uguali per le tabelle 18, 19, 20, 21, 22 e 23 poiché mediati

Tab. 22 – Miscela composta da argilla, feldspato (valore massimo 10%) e sabbia cotte alla temperatura di 1090°C e tempo di permanenza di 120 minuti – Risultati relativi alle principali prove effettuate

Miscela	Espansione post pressatura (E%)*		Ritiro percentuale in essiccamento (Re %)*		Ritiro lineare dopo cottura (R%)		Assorbimento d'acqua (WA%)	Resistenza a flessione (N/mm ²)
	Dimensione maggiore	Dimensione minore	Dimensione maggiore	Dimensione minore	Dimensione maggiore	Dimensione minore		
	100% Argilla	0,35	0,33	1,00	0,95	5,42		
95% Argilla ; 5% Sabbia	0,38	0,31	1,00	0,93	5,27	5,15	7,56	17,08
90% Argilla ; 10% Sabbia	0,39	0,25	0,95	0,86	5,14	5,01	8,22	16,11
85% Argilla ; 15% Sabbia	0,31	0,25	1,01	0,95	4,81	4,60	8,59	15,40
80% Argilla ; 20% Sabbia	0,31	0,30	1,03	0,96	3,89	3,74	8,43	15,62
90% Argilla ; 5% Feldspato ; 5% Sabbia	0,34	0,27	0,91	0,84	4,21	3,99	9,87	16,02
85% Argilla ; 10% Feldspato ; 5% Sabbia	0,32	0,25	0,86	0,82	3,82	3,78	10,19	15,23
85% Argilla ; 5% Feldspato ; 10% Sabbia	0,27	0,20	0,86	0,79	3,86	3,71	10,89	15,57
80% Argilla ; 10% Feldspato ; 10% Sabbia	0,24	0,21	0,83	0,81	3,61	3,52	10,92	15,69

* I valori dell'espansione post pressatura (E%) e del ritiro percentuale in essiccamento (Re%) sono uguali per le tabelle 18, 19, 20, 21, 22 e 23 poiché mediati

Tab. 23 – Miscela composta da argilla, feldspato (valore massimo 10%) e sabbia cotte alla temperatura di 1100°C e tempo di permanenza di 120 minuti – Risultati relativi alle principali prove effettuate

Miscela	Espansione post pressatura (E%)*		Ritiro percentuale in essiccamento (Re %)*		Ritiro lineare dopo cottura (R%)		Assorbimento d'acqua (WA%)	Resistenza a flessione (N/mm ²)
	Dimensione maggiore	Dimensione minore	Dimensione maggiore	Dimensione minore	Dimensione maggiore	Dimensione minore		
	100% Argilla	0,35	0,33	1,00	0,95	6,54		
95% Argilla ; 5% Sabbia	0,38	0,31	1,00	0,93	6,77	6,36	6,3	18,98
90% Argilla ; 10% Sabbia	0,39	0,25	0,95	0,86	5,54	5,47	6,6	16,53
85% Argilla ; 15% Sabbia	0,31	0,25	1,01	0,95	5,77	5,75	6,72	15,61
80% Argilla ; 20% Sabbia	0,31	0,30	1,03	0,96	5,61	5,59	6,59	15,58
90% Argilla ; 5% Feldspato ; 5% Sabbia	0,34	0,27	0,91	0,84	5,70	5,65	6,91	16,41
85% Argilla ; 10% Feldspato ; 5% Sabbia	0,32	0,25	0,86	0,82	5,83	5,81	7,23	15,63
85% Argilla ; 5% Feldspato ; 10% Sabbia	0,27	0,20	0,86	0,79	5,12	5,11	7,11	15,32
80% Argilla ; 10% Feldspato ; 10% Sabbia	0,24	0,21	0,83	0,81	5,02	4,98	7,32	15,01

* I valori dell'espansione post pressatura (E%) e del ritiro percentuale in essiccamento (Re%) sono uguali per le tabelle 18, 19, 20, 21, 22 e 23 poiché mediati

Tab. 24 – Miscele composte da argilla, feldspato e sabbia cotte alla temperatura di 1080°C e tempo di permanenza di 120 minuti – Deviazione ammissibile (%) della larghezza, lunghezza e spessore

<i>Miscele</i>	<i>Larghezza media (cm)</i>	<i>Lunghezza media (cm)</i>	<i>Spessore medio (cm)</i>	<i>Deviazione Larghezza</i>	<i>Deviazione Lunghezza</i>	<i>Deviazione Spessore</i>
100% Argilla	5,190	10,3825	0,550	5,636	5,614	4,181
95% Argilla ; 5% Sabbia	5,215	10,420	0,556	5,182	5,273	3,092
90% Argilla ; 10% Sabbia	5,250	10,497	0,560	4,545	4,568	2,439
85% Argilla ; 15% Sabbia	5,278	10,570	0,563	4,045	3,909	2,003
80% Argilla ; 20% Sabbia	5,280	10,575	0,560	4,000	3,863	2,439
90% Argilla ; 5% Feldspato ; 5% Sabbia	5,257	10,527	0,546	4,409	4,295	4,834
85% Argilla ; 10% Feldspato ; 5% Sabbia	5,292	10,587	0,562	3,773	3,750	2,003
85% Argilla ; 5% Feldspato ; 10% Sabbia	5,292	10,600	0,562	3,773	3,636	2,003
80% Argilla ; 10% Feldspato ; 10% Sabbia	5,340	10,687	0,562	2,909	2,841	2,003

* il segno meno indica che si è avuta espansione

Tab. 25 – Miscele composte da argilla, feldspato e sabbia cotte alla temperatura di 1080°C e tempo di permanenza di 30 minuti – Deviazione ammissibile (%) della larghezza, lunghezza e spessore

<i>Miscele</i>	<i>Larghezza media (cm)</i>	<i>Lunghezza media (cm)</i>	<i>Spessore medio (cm)</i>	<i>Deviazione Larghezza</i>	<i>Deviazione Lunghezza</i>	<i>Deviazione Spessore</i>
100% Argilla	5,240	5,240	0,549	4,727	52,364	4,399
95% Argilla ; 5% Sabbia	5,238	5,237	0,549	4,773	52,386	4,399
90% Argilla ; 10% Sabbia	5,293	5,292	0,565	3,773	51,886	1,568
85% Argilla ; 15% Sabbia	5,308	5,307	0,555	3,500	51,750	3,310
80% Argilla ; 20% Sabbia	5,305	5,310	0,556	3,545	51,727	3,135
90% Argilla ; 5% Feldspato ; 5% Sabbia	5,282	5,282	0,557	3,955	51,977	2,875
85% Argilla ; 10% Feldspato ; 5% Sabbia	5,2975	5,297	0,562	3,682	51,841	2,003
85% Argilla ; 5% Feldspato ; 10% Sabbia	5,325	5,325	0,566	3,182	51,591	1,350
80% Argilla ; 10% Feldspato ; 10% Sabbia	5,345	5,345	0,562	2,818	51,409	2,003

* il segno meno indica che si è avuta espansione

Tab. 26 – Miscela composta da argilla, feldspato e sabbia cotte alla temperatura di 1080°C e tempo di permanenza di 15 minuti – Deviazione ammissibile (%) della larghezza, lunghezza e spessore

<i>Miscela</i>	<i>Larghezza media (cm)</i>	<i>Lunghezza media (cm)</i>	<i>Spessore medio (cm)</i>	<i>Deviazione Larghezza</i>	<i>Deviazione Lunghezza</i>	<i>Deviazione Spessore</i>
100% Argilla	5,218	10,448	0,558	5,136	5,023	2,875
95% Argilla ; 5% Sabbia	5,238	10,473	0,555	4,773	4,795	3,310
90% Argilla ; 10% Sabbia	5,275	10,558	0,554	4,091	4,023	3,528
85% Argilla ; 15% Sabbia	5,295	10,600	0,564	3,727	3,636	1,786
80% Argilla ; 20% Sabbia	5,300	10,550	0,560	3,636	4,091	2,439
90% Argilla ; 5% Feldspato ; 5% Sabbia	5,265	10,555	0,551	4,273	4,045	3,963
85% Argilla ; 10% Feldspato ; 5% Sabbia	5,285	10,570	0,558	3,909	3,909	2,875
85% Argilla ; 5% Feldspato ; 10% Sabbia	5,280	10,550	0,563	4,000	4,091	2,003
80% Argilla ; 10% Feldspato ; 10% Sabbia	5,308	10,608	0,561	3,500	3,568	2,221

Tab. 27– Miscele composte da argilla, sabbia e fango cotte alla temperatura di 1100°C e tempo di permanenza di 60 minuti –

Risultati relativi alle principali prove effettuate

<i>Miscela</i>	<i>Espansione post pressatura (E%)*</i>		<i>Ritiro percentuale in essiccamento (Re %)*</i>		<i>Ritiro lineare dopo cottura (R%)</i>		<i>Assorbimento d'acqua (WA%)</i>	<i>Resistenza a flessione (N/mm²)</i>
	<i>Dimensione maggiore</i>	<i>Dimensione minore</i>	<i>Dimensione maggiore</i>	<i>Dimensione minore</i>	<i>Dimensione maggiore</i>	<i>Dimensione minore</i>		
	90% Argilla ; 5% Sabbia ; 5% Fango	0,37	0,32	0,82	0,86	5,83		
88% Argilla ; 5% Sabbia ; 7% Fango	0,36	0,32	0,86	0,88	4,91	4,78	8,51	13,96
85% Argilla ; 5% Sabbia ; 10% Fango	0,32	0,30	0,93	0,91	4,45	4,39	9,30	13,04

* I valori dell'espansione post pressatura (E%) e del ritiro percentuale in essiccamento (Re%) sono uguali per le tabelle 27 e 28 poiché mediati

Tab. 28 – Miscele composte da argilla, sabbia e fango cotte alla temperatura di 1070°C e tempo di permanenza di 60 minuti –

Risultati relativi alle principali prove effettuate

<i>Miscela</i>	<i>Espansione post pressatura (E%)*</i>		<i>Ritiro percentuale in essiccamento (Re %)*</i>		<i>Ritiro lineare dopo cottura (R%)</i>		<i>Assorbimento d'acqua (WA%)</i>	<i>Resistenza a flessione (N/mm²)</i>
	<i>Dimensione maggiore</i>	<i>Dimensione minore</i>	<i>Dimensione maggiore</i>	<i>Dimensione minore</i>	<i>Dimensione maggiore</i>	<i>Dimensione minore</i>		
	90% Argilla ; 5% Sabbia ; 5% Fango	0,37	0,32	0,82	0,86	4,94		
88% Argilla ; 5% Sabbia ; 7% Fango	0,36	0,32	0,86	0,88	4,10	4,06	10,10	12,02
85% Argilla ; 5% Sabbia ; 10% Fango	0,32	0,30	0,93	0,91	3,87	3,83	10,92	11,21

* I valori dell'espansione post pressatura (E%) e del ritiro percentuale in essiccamento (Re%) sono uguali per le tabelle 27 e 28 poiché mediati

Tab. 29– Miscele composte da argilla, chamotte e feldspato cotte alla temperatura di 1100°C e tempo di permanenza di 60 minuti – Risultati relativi alle principali prove effettuate

Miscele	Espansione post pressatura (E%)*		Ritiro percentuale in essiccamento (Re %)*		Ritiro lineare dopo cottura (R%)		Assorbimento d'acqua (WA %)	Resistenza a flessione (N/mm ²)
	Dimensione maggiore	Dimensione minore	Dimensione maggiore	Dimensione minore	Dimensione maggiore	Dimensione minore		
	95% Argilla ; 5% Chamotte	0,41	0,27	1,00	0,93	5,53		
90% Argilla ; 10% Chamotte	0,36	0,23	0,91	0,82	5,93	5,68	5,20	22,38
85% Argilla ; 15% Chamotte	0,32	0,23	0,91	0,79	4,93	5,19	6,48	18,86
80% Argilla ; 10% Feldspato ; 10% Chamotte	0,41	0,23	1,00	0,79	3,56	3,49	10,65	16,96
85% Argilla ; 5% Feldspato ; 10% Chamotte	0,32	0,23	0,91	0,77	5,13	5,27	7,92	16,51

* I valori dell'espansione post pressatura (E%) e del ritiro percentuale in essiccamento (Re%) sono uguali per le tabelle 29 e 30 poiché mediati

Tab. 30– Miscele composte da argilla, chamotte e feldspato cotte alla temperatura di 1070°C e tempo di permanenza di 60 minuti – Risultati relativi alle principali prove effettuate

Miscele	Espansione post pressatura (E%)*		Ritiro percentuale in essiccamento (Re %)*		Ritiro lineare dopo cottura (R%)		Assorbimento d'acqua (WA %)	Resistenza a flessione (N/mm ²)
	Dimensione maggiore	Dimensione minore	Dimensione maggiore	Dimensione minore	Dimensione maggiore	Dimensione minore		
	95% Argilla ; 5% Chamotte	0,41	0,27	1,00	0,93	2,91		
90% Argilla ; 10% Chamotte	0,36	0,23	0,91	0,82	3,11	3,03	10,12	15,88
85% Argilla ; 15% Chamotte	0,32	0,23	0,91	0,79	2,79	2,76	11,45	14,72
80% Argilla ; 10% Feldspato ; 10% Chamotte	0,41	0,23	1,00	0,79	2,04	1,98	13,65	13,65
85% Argilla ; 5% Feldspato ; 10% Chamotte	0,32	0,23	0,91	0,77	2,43	2,30	12,17	14,21

* I valori dell'espansione post pressatura (E%) e del ritiro percentuale in essiccamento (Re%) sono uguali per le tabelle 29 e 30 poiché mediati

Tab. 31– Miscele composte da argilla, sabbia e cenere cotte alla temperatura di 1100°C e tempo di permanenza di 60 minuti – Risultati relativi alle principali prove effettuate

<i>Miscele</i>	<i>Espansione post pressatura (E%)*</i>		<i>Ritiro percentuale in essiccamento (Re %)*</i>		<i>Ritiro lineare dopo cottura (R%)</i>		<i>Assorbimento d'acqua (WA%)</i>	<i>Resistenza a flessione (N/mm²)</i>
	<i>Dimensione maggiore</i>	<i>Dimensione minore</i>	<i>Dimensione maggiore</i>	<i>Dimensione minore</i>	<i>Dimensione maggiore</i>	<i>Dimensione minore</i>		
	92% Argilla; 5% Sabbia; 3% Cenere	0,36	0,27	0,91	0,63	7,79		
90% Argilla; 5% Sabbia; 5% Cenere	0,36	0,23	0,92	0,58	7,69	7,70	9,30	16,59
88% Argilla; 5% Sabbia; 7% Cenere	0,36	0,27	0,83	0,36	6,34	6,26	9,87	15,87
85% Argilla; 5% Sabbia; 10% Cenere	0,36	0,27	0,91	0,18	5,92	5,83	10,90	14,78

* I valori dell'espansione post pressatura (E%) e del ritiro percentuale in essiccamento (Re%) sono uguali per le tabelle 31 e 32 poiché mediati

Tab. 32 – Miscele composte da argilla, sabbia e cenere cotte alla temperatura di 1070°C e tempo di permanenza di 60 minuti – Risultati relativi alle principali prove effettuate

<i>Miscele</i>	<i>Espansione post pressatura (E%)*</i>		<i>Ritiro percentuale in essiccamento (Re %)*</i>		<i>Ritiro lineare dopo cottura (R%)</i>		<i>Assorbimento d'acqua (WA%)</i>	<i>Resistenza a flessione (N/mm²)</i>
	<i>Dimensione maggiore</i>	<i>Dimensione minore</i>	<i>Dimensione maggiore</i>	<i>Dimensione minore</i>	<i>Dimensione maggiore</i>	<i>Dimensione minore</i>		
	92% Argilla; 5% Sabbia; 3% Cenere	0,36	0,27	0,91	0,63	6,05		
90% Argilla; 5% Sabbia; 5% Cenere	0,36	0,23	0,92	0,58	5,98	5,87	10,34	15,21
88% Argilla; 5% Sabbia; 7% Cenere	0,36	0,27	0,83	0,36	5,91	5,72	11,01	13,43
85% Argilla; 5% Sabbia; 10% Cenere	0,36	0,27	0,91	0,18	5,04	5,02	11,10	12,98

* I valori dell'espansione post pressatura (E%) e del ritiro percentuale in essiccamento (Re%) sono uguali per le tabelle 31 e 32 poiché mediati

Tab. 33 – Miscele composte da argilla, sabbia e vetro cotte alla temperatura di 1100°C e tempo di permanenza di 60 minuti – Risultati relativi alle principali prove effettuate

<i>Miscele</i>	<i>Espansione post pressatura (E%)*</i>		<i>Ritiro percentuale in essiccamento (Re %)*</i>		<i>Ritiro lineare dopo cottura (R%)</i>		<i>Assorbimento d'acqua (WA %)</i>	<i>Resistenza a flessione (N/mm²)</i>
	<i>Dimensione maggiore</i>	<i>Dimensione minore</i>	<i>Dimensione maggiore</i>	<i>Dimensione minore</i>	<i>Dimensione maggiore</i>	<i>Dimensione minore</i>		
90% Argilla; 5% Sabbia; 5% Vetro	0.36	0.32	0,91	0,91	3,56	3,31	8,56	19,06
85% Argilla; 5% Sabbia; 10% Vetro	0.36	0.23	0,82	0,82	2,49	2,23	9,45	16,22
75% Argilla; 5% Sabbia; 20% Vetro	0.27	0.18	0,45	0,64	1,71	1,48	9,91	15,03
90% Argilla; 10% Vetro	0.18	0.23	0,91	0,86	3,46	3,28	8,03	19,30

* I valori dell'espansione post pressatura (E%) e del ritiro percentuale in essiccamento (Re%) sono uguali per le tabelle 33 e 34 poiché mediati

Tab. 34 – Miscele composte da argilla, sabbia e vetro cotte alla temperatura di 1070°C e tempo di permanenza di 60 minuti – Risultati relativi alle principali prove effettuate

<i>Miscele</i>	<i>Espansione post pressatura (E%)*</i>		<i>Ritiro percentuale in essiccamento (Re %)*</i>		<i>Ritiro lineare dopo cottura (R%)</i>		<i>Assorbimento d'acqua (WA %)</i>	<i>Resistenza a flessione (N/mm²)</i>
	<i>Dimensione maggiore</i>	<i>Dimensione minore</i>	<i>Dimensione maggiore</i>	<i>Dimensione minore</i>	<i>Dimensione maggiore</i>	<i>Dimensione minore</i>		
90% Argilla; 5% Sabbia; 5% Vetro	0.36	0.32	0,91	0,91	3,27	3,13	10,11	16,84
85% Argilla; 5% Sabbia; 10% Vetro	0.36	0.23	0,82	0,82	2,30	2,10	11,31	13,93
75% Argilla; 5% Sabbia; 20% Vetro	0.27	0.18	0,45	0,64	1,47	1,31	10,67	8,03
90% Argilla; 10% Vetro	0.18	0.23	0,91	0,86	3,35	3,21	9,20	17,05

* I valori dell'espansione post pressatura (E%) e del ritiro percentuale in essiccamento (Re%) sono uguali per le tabelle 33 e 34 poiché mediati