

## **Materie prime di origine naturale nel processo di geopolimerizzazione**

Cristina Leonelli, Elie Kamseu

Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e dell'Ambiente, Università di Modena e Reggio Emilia, Modena

Valentina Medri, Samanta Fabbri

ISTEC-CNR, Faenza (RA)

### **Sunto**

I materiali geopolimerici sono materiali inorganici ottenuti con consolidamento a bassa temperatura (25-120°C) mediante una reazione chimica in ambiente alcalino. Sono utilizzati per applicazioni ad alta temperatura e strutturali in edilizia, per il riciclo e /o l'inertizzazione di scorie industriali, per il restauro. L'opportuna selezione di materie prime alluminosilicatiche è alla base dell'ottimizzazione del ciclo produttivo e del prodotto finale. Vengono presentate materie prime di origine naturale, quali il metacaolino, derivato dalla calcinazione del caolino, e le ceneri vulcaniche. Il metacaolino è la materia prima più reattiva grazie alla struttura amorfa e alla coordinazione dell'alluminio: sulla reattività influiscono sia la morfologia e le caratteristiche del caolino di origine, sia la metodologia di calcinazione. Le ceneri vulcaniche hanno una minore reattività che può essere ovviata tramite un consolidamento a circa 400°C portando a prodotti geopolimerici con buone prestazioni meccaniche.

### **Abstract**

Geopolymers are inorganic materials prepared via a room temperature treatment (25-120°C) with alkali activation. The main applications of these materials is in the field of building materials, recycle and inertization of waste, restoration. The production and final product is optimised by a careful selection of starting materials, i.e. aluminosilicate powders. In this paper are presented aluminosilicates from natural source, as an example kaolin, clays or volcanic ash. Metakaolin is the most reactive due to its amorphous structure and aluminium coordination; its reactivity is also influenced by its mineralogical origin, morphology of grains, and calcinations method. Volcanic ash present lower reactivity and the better consolidation temperature to obtain mechanically strong materials appears to be around 400°C

### **Introduzione**

Negli ultimi 20 anni di storia della ceramica Sassolese, le materie prime naturali di provenienza nazionale sono state sostituite da materie prime di importazione, semilavorate o di sintesi (1). La tecnologia di produzione delle piastrelle ceramiche è oggi in grado di adattare il ciclo termico alle differenti caratteristiche delle materie prime usate, ottenendo comunque le proprietà desiderate nel prodotto finale.

Il lavoro di seguito presentato vuole proporre un differente utilizzo dei caolini tipicamente usati come materie prime nel ciclo ceramico delle piastrelle attraverso una tecnologia innovativa che prevede l'applicazione del trattamento termico all'inizio del ciclo produttivo, ovvero per la preparazione del metacaolino che funge da materia prima per l'impasto.

Si tratta della produzione di geopolimeri, materiali ottenuti a freddo per attivazione alcalina di metacaolini o altre materie prime alluminosilicatiche, preferibilmente amorfe (2-6). Assieme ai metodi di selezione di metacaolini idonei al processo di geopolimerizzazione presentati da ISTEC-CNR di Faenza, si propone anche l'utilizzo di ceneri vulcaniche ad attività pozzolanica non impiegate nell'industria cementizia per il basso contenuto di silice (7,8) frutto della ricerca pluriennale in questo campo del Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e dell'Ambiente dell'ateneo modenese.

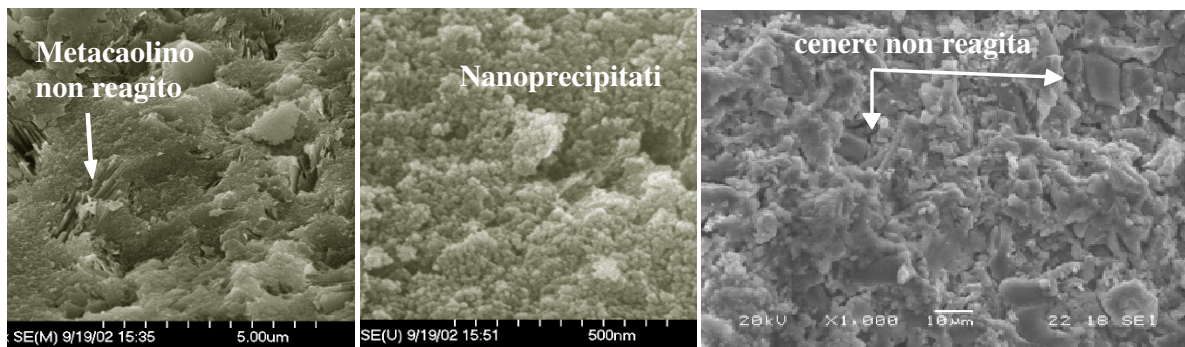
## Processo di geopolimerizzazione

Si ricorda in breve che i geopolimeri possono essere considerati come materiali compositi ottenuti dalla miscelazione di una polvere fine ed una soluzione alcalina (FIGURA 1).



**FIGURA 1:** Schema di preparazione di un geopolimeri a partire da alluminosilicato,  $Al_2O_3 \cdot x(SiO_2)$  miscelato con soluzione alcalina,  $M_2O \cdot x(SiO_2)$  per ottenere un geopolimero (6).

Durante la geopolimerizzazione si forma un gel che agisce da collante per le particelle non reagite e le eventuali cariche aggiunte come rinforzo (fibre, particelle metalliche, polveri ceramiche e vetro, polimeri) come avviene con le resine organiche (FIGURA 2). Il processo avviene a temperature basse, tra 25 a 120°C, con un ritiro minimo ed un consolidamento rapido, dalle 5 alle 10 ore, pari a quello dei cementi a presa rapida.



**FIGURA 2:** Micrografie SEM della superficie di frattura di geopolimeri ottenuti da metacaolino (le due foto a sinistra, (6)) e da ceneri vulcaniche (foto a destra).

## Applicazioni dei geopolimeri

Le applicazioni dei geopolimeri sono molteplici (2-6) e si possono raggruppare brevemente nei seguenti gruppi:

- i) Applicazioni per alta temperatura e rivestimenti anti-fiamma
- ii) Pavimentazioni e d impieghi in edilizia
- iii) Inertizzazione di scorie tossiche
- iv) Restauro
- v) Prodotti artistici
- vi) Biomateriali

Nel caso delle applicazioni per alte temperature, i), si utilizza prevalentemente metacaolino ed altre materie prime sintetiche a basso contenuto di calcio e sodio, mentre nei casi dei sostituti per cementi e per matrici da inertizzazione oltre al metacaolino si possono usare anche ceneri volanti e pozzolane. Nel caso delle applicazioni dedicate al restauro, la materia prima è tipicamente

recuperata in sito in modo da imitare il manufatto realizzato in antico. Per i prodotti artistici si impiegano metacaolini miscelati a gesso o polimeri organici, nonché coloranti di diversa natura chimica (9).

### Materie prime per la preparazione di geopolimeri

I metacaolini sono le materie prime più utilizzate per la produzione di geopolimeri, seguono le ceneri di centrali elettriche a carbone e le scorie d'altoforno.

Di seguito si presenta la reattività delle polveri alluminosilicatiche in ambiente alcalino (10): metacaolino > zeolite > scorie d'alto forno > ceneri volanti > pozzolana > caolino.

Sebbene la reattività del metacaolino sia superiore alle altre materie prime, a causa della sua elevata superficie specifica necessita di molta acqua per realizzare impasti lavorabili, pertanto sono necessari tempi prolungati di consolidamento e temperature nell'intorno dei 60-80°C per la totale rimozione dell'acqua che non fa parte della struttura geopolimerica. Per quanto riguarda le materie prime provenienti da scarti industriali, la minor richiesta di acqua li rende più adatti ad una presa rapida anche a temperatura ambiente.

Di estrema importanza, come di seguito riportato, risulta il monitoraggio delle caratteristiche morfologiche, strutturali e fisiche delle materie prime, metacaolini e non, poiché le polveri alluminosilicatiche non reagiscono in maniera univoca durante il processo di geopolimerizzazione, influenzando così le prestazioni del prodotto finale.

### Metacaolino

Il metacaolino è la materia prima più reattiva durante il processo di geopolimerizzazione poiché a causa della sua particolare coordinazione cationica, è più facilmente aggredito da soluzioni alcaline. La sua reattività dipende sia dalle caratteristiche intrinseche del caolino di partenza sia dal grado di deidrossilazione, che è funzione della tecnologia di produzione, cioè del tipo di forno e della temperatura di calcinazione. Non tutti i metacaolini, pertanto, reagiscono allo stesso modo o portano a prodotti analoghi durante il processo di geopolimerizzazione.

La deidrossilazione del caolino inizia sopra i 500°C formando il metacaolino, che ha un intervallo di stabilità compreso tra i 600°C e i 900°C. La deidrossilazione può avvenire in due modi (FIGURA 3):

1. con la intra-deidrossilazione si forma un metacaolino con alluminio prevalentemente in coordinazione pentacoordinata (Al(V)). La coordinazione V è la più reattiva ai fini della geopolimerizzazione.
2. La inter-deidrossilazione porta alla formazione di alluminio prevalentemente in coordinazione tetraivalente (Al(IV)). Spesso la inter-deidrossilazione è incompleta e pertanto restano ossidrili legati all'alluminio in coordinazione VI come nel caolino di partenza.

Le condizioni ideali per la intra-deidrossilazione sono una temperatura di 750°C e una bassa tensione di vapore che generalmente si verifica in forni verticali o flash (11, 12).

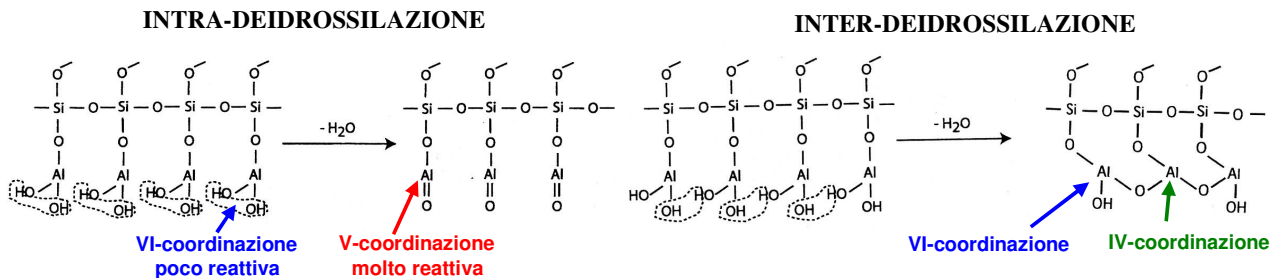
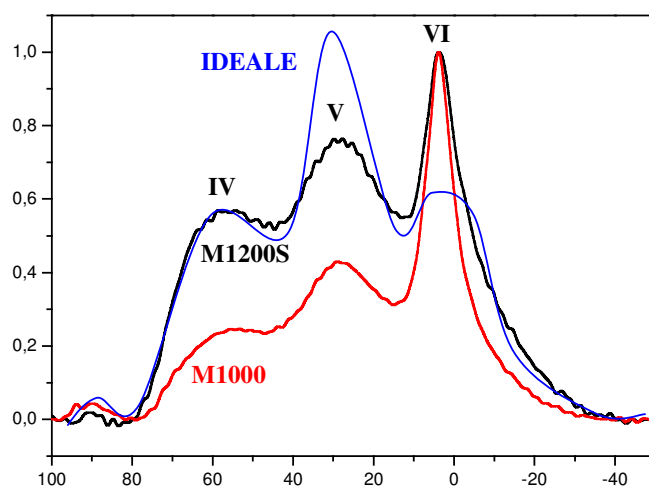


FIGURA 3: Meccanismi di deidrossilazione durante la calcinazione del caolino.

Il grado e il tipo di deidrossilazione può essere identificato tramite la risonanza magnetica nucleare, NMR, determinando di fatto la coordinazione dell'alluminio. In FIGURA 4 sono riportati gli spettri NMR relativi al picco dell'alluminio di due metacaolini commerciali (TABELLA 1) confrontati con lo spettro ideale di un metacaolino che presenta la massima reattività durante il processo di geopolimerizzazione, ovvero con il picco dell'alluminio in coordinazione V prevalente sugli altri. Entrambi i metacaolini non hanno completato la deidrossilazione. In particolare il metacaolino M1000 calcinato in forno rotativo ha l'alluminio prevalentemente in coordinazione VI tipica del caolino di partenza, come confermato dalla diffrattometria dei raggi x che indica la presenza di caolinite in tracce.

La reattività dei due metacaolini è stata testata in una soluzione di silicato di potassio con rapporto molare  $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}=2$  (13). Poiché una miscelazione energica e prolungata favorisce la geopolimerizzazione (14), si è utilizzata una miscelazione manuale blanda per non portare a completamento la reazione e verificare così la reattività superficiale delle polveri. La temperatura a cui avviene il consolidamento è di  $80^\circ\text{C}$ .

I due metacaolini commerciali hanno superfici specifiche analoghe (TABELLA 1), ma dimensione media dei grani e morfologia (FIGURA 5) molto diverse. Pertanto, benchè il grado di geopolimerizzazione stimato attraverso un'analisi chimica sia molto simile per entrambi i metacaolini (tra il 20 e il 25%), le microstrutture dei prodotti delle geopolimerizzazione parziale sono molto diversi (FIGURA 6). Inoltre i campioni ottenuti dal metacaolino M1000 assumono macro-e microstrutture molto differenti se durante il consolidamento vengono usate tecnologie diverse di riscaldamento (muffola, forno IR, forno a microonde, FIGURA 6). Ciò è dovuto all'agglomerazione e alla maggiore quantità di acqua residua rispetto ai campioni ottenuti da polveri più fini, cioè dal metacaolino M1200S.

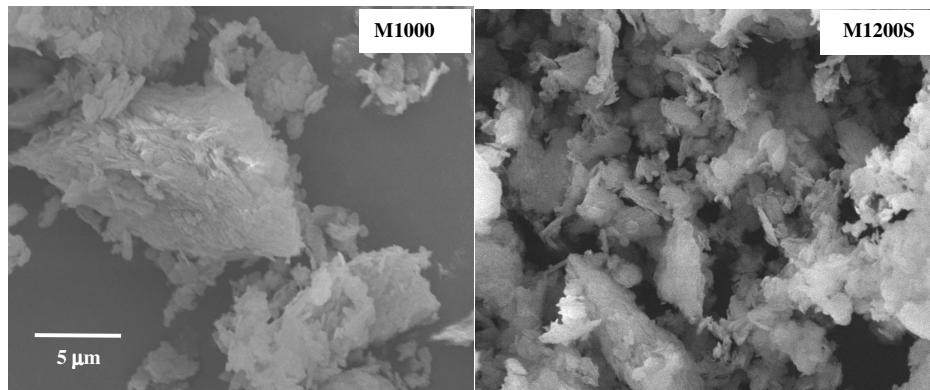


**FIGURA 4:** Spettri NMR di due metacaolini commerciali, M1000 e M1200S, confrontati con lo spettro ideale di un metacaolino con massima reattività durante geopolimerizzazione.

**TABELLA 1:** Caratteristiche dei metacaolini e dei caolini commerciali utilizzati.

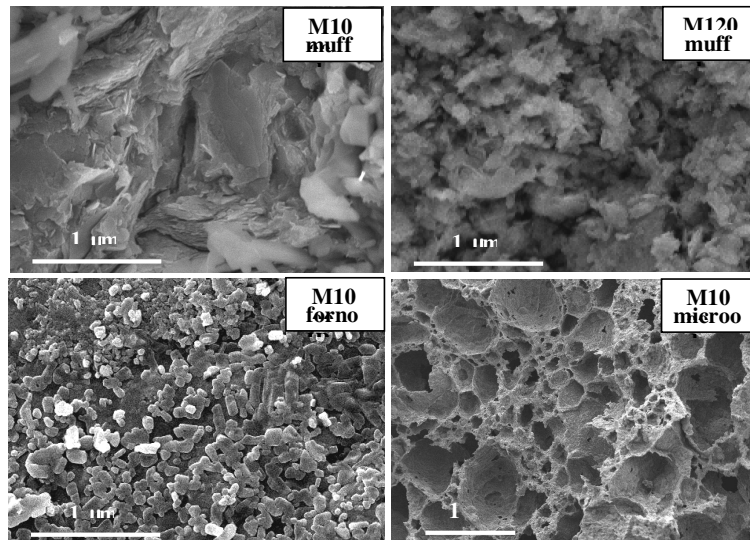
Composizione %	Metacaolino		Caolino	
	M1000	M1200S	Bal-Co	BS4
$\text{Al}_2\text{O}_3$	40.0	39.0	36.5	41.0
$\text{SiO}_2$	55.5	55.0	47.5	40.9
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1.4	1.8	0.2	0.9
$\text{TiO}_2$	1.5	1.5	-	1.1
$\text{K}_2\text{O}$	0.8	1.0	1.1	0.3

<b>Na<sub>2</sub>O</b>			0.1	0.1
<b>CaO</b>	0.3	0.6	0.4	0.1
<b>MgO</b>			0.3	0.1
<b>Forno e temperatura di calcinazione</b>	Rotativo 750-850°C	Flash 750-850°C	-	-
<b>D50</b>	6.5 μm	1.7 μm	0.3 μm	1.2 μm
<b>Superficie specifica (m<sup>2</sup>/g)</b>	17	19	18	18
<b>Produttore</b>	AGS Mineraux, Clèrac (F)	AGS Mineraux, Clèrac (F)	Bal-Co, Sassuolo	Petra Industrial Minerals, Firenze



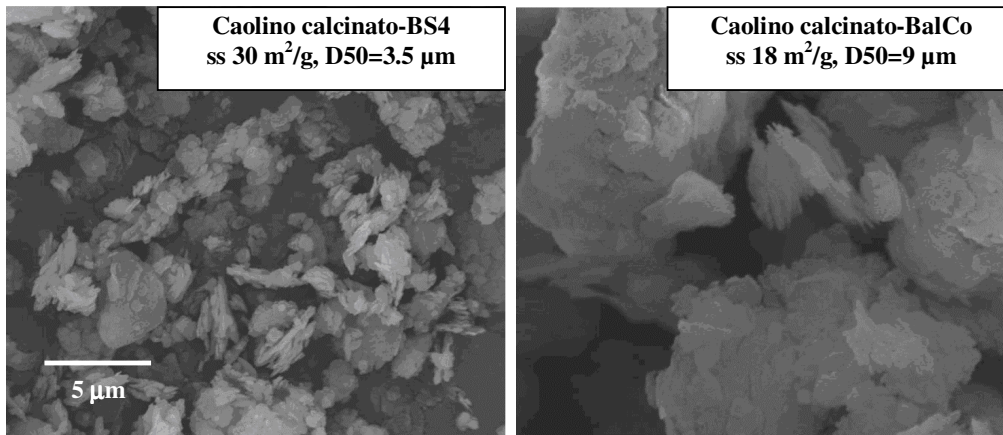
**FIGURA 5:** Micrografie SEM dei metacaolini commerciali M1000 e M1200S.

Le caratteristiche stesse dei caolini determinano le caratteristiche dei metacaolini dopo calcinazione e di conseguenza la loro reattività durante la geopolimerizzazione. Due caolini commerciali (TABELLA 1) con purezza e granulometria diverse, ma superficie specifica analoga sono stati calcinati in forno elettrico a 750°C per 15 ore, simulando le condizioni ideali di bassa tensione di vapore di un forno flash (11).



**FIGURA 6:** Micrografie SEM delle micro e macro-strutture ottenute durante consolidamento con muffola, forno ad infrarossi e forno a microonde

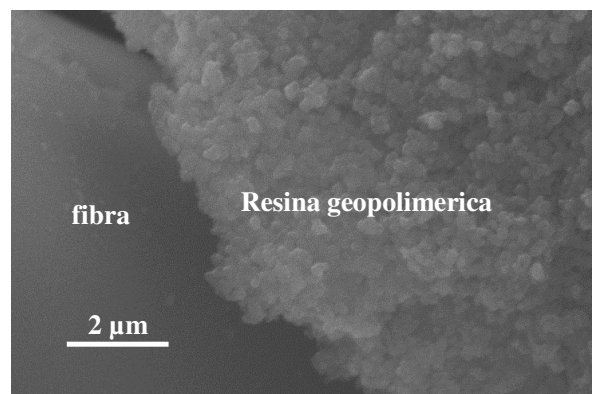
Il caolino più puro (caolino bianco) e con granulometria più fine (D50= 0.3  $\mu\text{m}$ ) dopo calcinazione ha portato alla formazione di un metacaolino non completamente deidrossilato come risulta dalla presenza di tracce di caolinite nel diffrattogramma dei raggi x e con dimensione media dei grani 30 volte superiore a quella di partenza (D50= 9  $\mu\text{m}$ ) (FIGURA 7). Il caolino meno puro (caolino rosso) e con granulometria meno fine (D50= 1.2  $\mu\text{m}$ ) dopo calcinazione porta ad un metacaolino senza residui di caolinite, con D50= 3.5  $\mu\text{m}$ , ma con una superficie specifica quasi raddoppiata rispetto a quella di partenza.



**FIGURA 7:** Micrografie SEM dei caolini commerciali BSA e BalCo dopo calcinazione a 750°C.

Durante la calcinazione si verificano contemporaneamente due fenomeni: la deidrossilazione che porta ad un aumento della superficie specifica e la sinterizzazione parziale che porta ad una diminuzione della superficie specifica. Nel caso del caolino bianco si ha una predominanza della sinterizzazione poiché le particelle più piccole hanno una maggiore energia superficiale e di conseguenza una maggiore tendenza alla formazione di colli. Nel caso del caolino rosso con dimensione media delle particelle maggiore si ha la prevalenza della deidrossilazione con un raddoppio della superficie specifica.

Ai fini della geopolimerizzazione, il metacaolino rosso risulta essere il più reattivo a causa della superficie specifica maggiore, portando in condizioni ottimali di geopolimerizzazione alla formazione dei precipitati nanometrici che contraddistinguono la microstruttura delle resine geopolimeriche completamente reagite (in FIGURA 8 un esempio di composito fibre-geopolimero).



**FIGURA 8:** Micrografia SEM della microstruttura di un composito fibre-geopolimero realizzato con il caolino BS4 calcinato.



### Ceneri vulcaniche

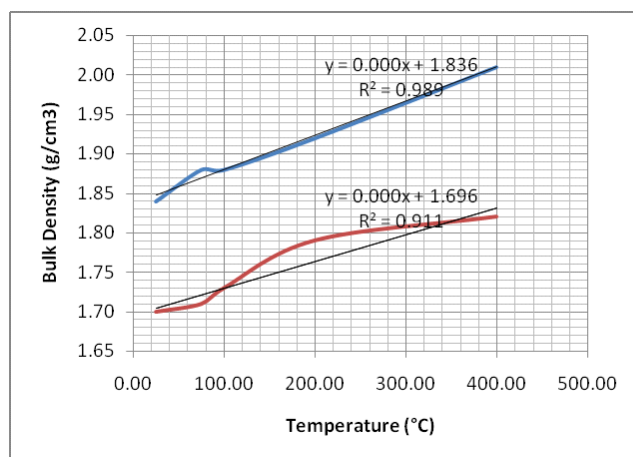
Le ceneri vulcaniche con attività pozzolanica anche dette pozzolane, vengono utilizzate miscelate alla calce o al cemento dall'epoca romana. Esse presentano composizioni chimiche piuttosto variegata a seconda della zona di provenienza; in TABELLA 2 si riportano due ceneri pozzolaniche utilizzate nella preparazione di cementi pozzolanici (8, 15) assieme alle ceneri vulcaniche proposte in questo studio per la preparazione di geopolimeri (7).

**TABELLA 2:** *Composizione chimica in peso % delle due ceneri vulcaniche usate in questo lavoro (PZI-cenere dell'Etna; PZC-cenere del Camerun) e di due pozzolane per cementi (POZ1- dal ref. 15, POZ2-dal Ref (8)).*

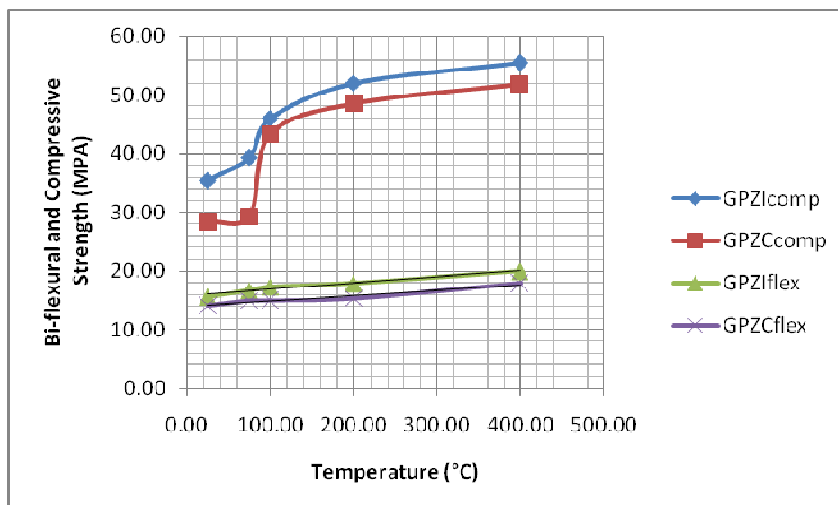
Campione	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	MnO	L.O.I.
PZI	49,00	15,00	5,9	3,44	3,99	2,17	9,91	2,17	1,3	0,19	0,9
PZC	49,50	15,90	10,00	3,94	1,35	1,71	11,88	1,82	0,5	0,67	1,08
POZ1	70,40	7,7	2,90	7,70	4,00	3,30	5,20	-	1,7	-	-
POZ2	65,30	2,82	0,41	0,07	0,34	2,90	12,48	-	5,42	-	9,80

Come appare evidente dalla Tabella 2 le ceneri vulcaniche in questo studio presentano valore del rapporto SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> più basso, vale a dire più vicino a quello dei geopolimeri strutturali (2). E' da sottolineare che le due ceneri vulcaniche PZI e PZC contengono una certa quantità di fasi cristalline (pirosseni ed anfiboli) oltre alla fase amorfa (7).

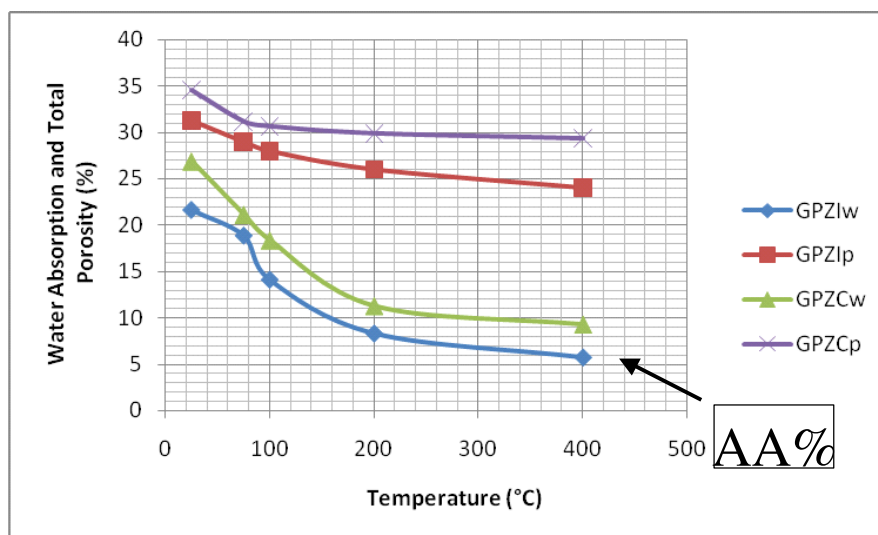
La preparazione dei geopolimeri è avvenuta miscelando alla polvere delle due ceneri ottenuta per macinazione con granulometria < 250 µm, ad una soluzione contenente il 50% di NaOH ed il 50% di Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. Per ottenere la giusta viscosità è stata aggiunta acqua in quantità pari al 15% in volume. I campioni cilindrici di 4 x 7 cm<sup>2</sup> sono stati preparati per procedere alle prove meccaniche a compressione secondo la norma ASTM C39. La formatura è stata realizzata per colaggio a temperatura ambiente e dopo 24 ore il consolidamento è stato sufficiente per permettere il trattamento di indurimento a caldo in stufa per 48 ore a 25, 75, 100 e 200°C e 12 ore a 400°C. Il trattamento termico a 400°C non ha aumentato le fasi cristalline già presenti nelle ceneri vulcaniche, ma ha portato ad un maggior consolidamento in termini di densità (FIGURA 9) e di resistenza a compressione (FIGURA 10). Anche la porosità e l'assorbimento d'acqua diminuiscono a seguito del trattamento in temperatura indicando una densificazione del pezzo (FIGURA 11).



**FIGURA 9:** *Densità dei due geopolimeri ottenuti con le ceneri PZI (blu) e PZC (rosso) in funzione della temperatura di indurimento.*



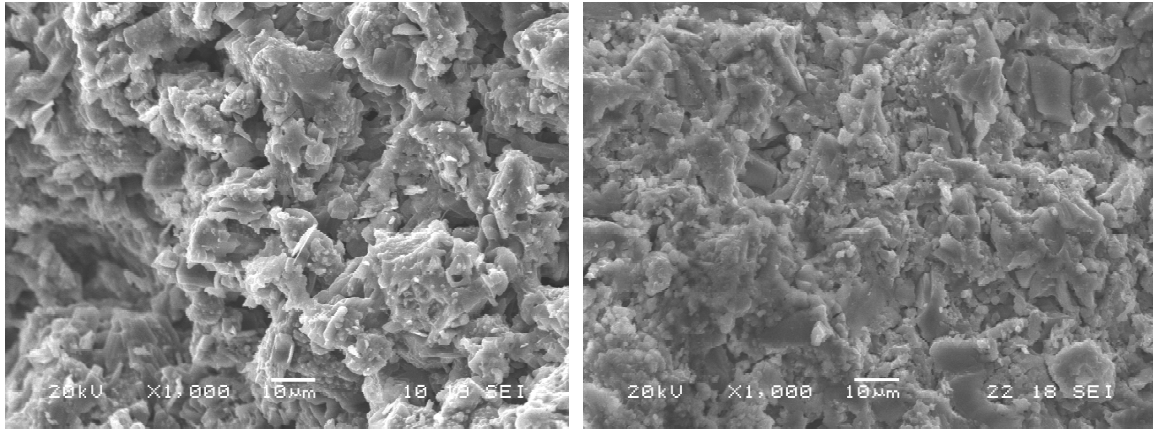
**FIGURA 10:** Andamento della resistenza a compressione dei due geopolimeri ottenuti con le ceneri PZI e PZC in funzione della temperatura di indurimento.



**FIGURA 11:** Porosità (GPZlp-geopolimero con ceneri PZI; GPZCp-geopolimero con ceneri PZC) ed assorbimento d'acqua (GPZlw- geopolimero con ceneri PZI; GPZCw- geopolimero con ceneri PZC) in funzione della temperatura di indurimento.

Le immagini ottenute al microscopio elettronico a scansione sulla frattura fresca dei due geopolimeri (FIGURA 12) mostra che il materiale ottenuto con le ceneri vulcaniche del Camerun ha una maggiore porosità micrometrica rispetto a quello ottenuto con le ceneri dell'Etna, confermando quanto ottenuto dalle misure di densità.





**FIGURA 12:** Immagine al microscopio elettronico a scansione sui geopolimeri ottenuti con ceneri vulcaniche (PZI-destra, PZC-sinistra).

### Conclusioni

Si può quindi concludere che l'opportuna selezione di materie prime alluminosilicatiche è alla base dell'ottimizzazione del ciclo produttivo e del prodotto finale esattamente come avviene per la produzione di qualsiasi manufatto ceramico. Gli elementi terra, acqua e fuoco che caratterizzano la ceramica propriamente detta sono ancora presenti, ma non necessariamente nell'ordine citato, poiché il trattamento termico è applicato per primo: il caolino viene calcinato a metacaolino, le ceneri volanti e le scorie d'altoforno sono scarti di processi termici industriali, le pozzolane e le ceneri vulcaniche sono prodotti naturali da accumuli piroclastici.

Il metacaolino è la materia prima più reattiva in soluzione alcalina grazie alla struttura amorfa e alla coordinazione dell'alluminio: sulla sua reattività influiscono sia la morfologia e le caratteristiche intrinseche del caolino di origine, sia la metodologia di calcinazione.

Le ceneri vulcaniche a basso contenuto di silice che non trovano impiego nell'industria del cemento tradizionale possono invece essere utilizzate per produrre materiali a base geopolimerica per l'edilizia. La minor reattività in ambiente alcalino deve essere controbilanciata da un consolidamento a temperature nell'intono dei 400°C al fine di produrre materiali con buone prestazioni meccaniche.

### Bibliografia

1. V. Badino, G. Blengini, Le materie prime minerarie per l'industria manifatturiera nazionale, lavoro presentato al GEAM, ASSOMINERARIA e "Ambiente & Sicurezza", Il Sole 24 Ore, Convention mineraria: "I minerali per l'industria", Torino, 9-10 giugno 2003.
2. E. Kamseu, C. Leonelli, Geopolimeri: aspetti generali, *Ceram. Info.*, 476 (2009) 123-125.
3. M. C. Bignozzi, Geopolimeri e cementi: due materiali a confronto, *Ceram. Info.*, 480 (2009) 411-414.
4. V. Medri, Applicazione dei geopolimeri come materiali composite coibentanti e refrattari, *Ceramica Informazione –Speciale CERASAIE 2009*, (2009) pag. 83-86.
5. V. Medri, Geopolimeri: "Ceramiche" per uno sviluppo sostenibile, *L'Industria del Laterizio*, 115 (2009) 48-53.
6. M. Gordon, J. Bell, W. M. Kriven, Geopolymers: Alkali Bonded Ceramics (ABCs) for high-tech applications, *Ceramic Tran.*, 175 (2006) 215-224.
7. E. Kamseu, C. Leonelli, et al., Investigation of volcanic ash based geopolymers as potential building materials, *Interceram*, 58[2-3] (2009) 136.
8. A. Çolak, Characteristics of pastes from a Portland cement containing different amounts of natural pozzolan, *Cement and Concrete Research* 33 (2003) 585–593.
9. <http://www.geopolymer.org/applications/potential-utilizations-in-art-and-decoration>

10. Ch. Panagiotopoulou, E. Kontori, Th. Perraki, G. Kakali, Dissolution of aluminosilicate minerals and by-products in alkaline media. *Journal of Material Science* 42 (2007) 2967.
11. J. Davidovits, *Geopolymers Chemistry and Applications*. Pubblicato da: Institut Geopolymere, Saint-Quentin, France, 2008.
12. J. Sanz, A. Madani, J.M. Serratosa, J.S. Moya, S. Aza, Aluminium-27 and Silicon-29 magic-angle spinning nuclear magnetic resonance study of kaolinite-mullite transformation. *Journal of the American Ceramic Society* 71 (1988) C418-C421.
13. V. Medri, S. Fabbri, J. Dedecek, Z. Sobalik, Z. Tvaruzkova, A. Vaccari, Role of the metakaolin morphology and dehydroxylation on geopolymerization, *Applied Clay Science*, presentato per la pubblicazione.
14. D. C. Comrie, W. M. Kriven, Composite Cold Ceramic Geopolymer in a Refractory Application, *Ceramic Transactions* 153 (2003) 211-225.
15. European Standard 197/1, pozzolanic cement as CEM IV/B.