



UNIVERSITÀ
POLITECNICA
DELLE MARCHE

UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

Corso di Laurea Triennale in Ingegneria Civile ed Ambientale

Dipartimento di Scienze e Ingegneria della Materia, dell'Ambiente ed Urbanistica

Additivi da rifiuti per malte e calcestruzzi sostenibili

Admixtures from wastes for sustainable mortars and concretes

Relatrice:

Ing. Chiara Giosuè

Tesi di:

Scaramucci Valentina

Correlatrici:

Prof.ssa Maria Letizia Ruello

Prof.ssa Alessia Amato

Anno Accademico

2019/2020

INDICE

1. Introduzione

1.1 Scopo.....	4.
1.2 Economia Circolare.....	5.
1.3 Descrizione malte e calcestruzzi.....	6.
1.4 Impatto del calcestruzzo sull'ambiente.....	7.
1.5 Tipologie di additivi utilizzati nel calcestruzzo.....	8.
1.5.1 Additivi aeranti.....	9.
1.5.2 Additivi anti-ritiro.....	11.
1.5.3 Polimeri superassorbenti (SAP).....	12.
1.6 Esempi di materiali di scarto utilizzati come additivi.....	14.
1.6.1 Rifiuti di tè nero.....	14.
1.6.2 Pannolini per l'igiene personale.....	19.
1.6.3 Al-anodizing waste (AAW).....	21.
1.6.4 Polvere di guscio di ostrica calcinata.....	22.
1.6.5 Fanghi de-inking.....	24.
1.6.6 Olio motore usato.....	26.
1.6.7 LCD (Liquid Crystal Display).....	31.

2. Parte sperimentale

2.1 LCD come additivo.....	31.
2.2 Caratteristiche dei provini.....	31.
2.2.1 Materiali utilizzati per il confezionamento dei provini.....	31.
2.2.2 Mix design.....	35.
2.3 Metodi di caratterizzazione, risultati ottenuti e discussione.....	36.
2.3.1 Resistenza meccanica.....	36.
2.3.2 Densità.....	39.
2.3.3 Porosità.....	40.
2.3.4 Assorbimento Capillare.....	45.
2.4 Conclusioni.....	50.
<u>3. Bibliografia e Sitografia</u>	52.
<u>4. Appendice</u>	54.
<u>5. Ringraziamenti</u>	58.

1. INTRODUZIONE

1.1 SCOPO

Lo scopo principale di questo studio è trovare dei rifiuti che, anche a seguito di vari trattamenti, risultino idonei per essere riutilizzati come additivi nel calcestruzzo e che riescano a fornire prestazioni paragonabili ad un additivo commerciale qualsiasi.

In particolare, nella parte sperimentale l'attenzione è stata rivolta ad una particolare tipologia di Rifiuto da Apparecchiature Elettriche ed Elettroniche RAEE: l'LCD (Liquid Crystal Display), che necessita di un processo di smaltimento complesso all'interno di apposite strutture.

I RAEE rappresentano una delle tipologie di rifiuto a più forte crescita nei prossimi anni; le cause sono da ricercare sia nell'aumento dei consumi sia nella riduzione del tempo di vita. Un corretto recupero dei RAEE, quindi, consente di ottenere benefici sia dal punto di vista ambientale sia dal punto di vista economico: si evita da un lato la dispersione nell'ambiente di sostanze potenzialmente dannose, dall'altro si producono notevoli quantità di materie prime secondarie (acciaio, ferro, materiali strategici e plastiche) che possono essere reintrodotti nella filiera produttiva.

1.2 ECONOMIA CIRCOLARE

La ricerca che si affronta in questa tesi si basa su un concetto molto importante che è quello dell'economia circolare. Uno dei primi a definirne un significato è stata la Ellen MacArthur Foundation, chiarendo che "è un termine generico per definire un'economia pensata per potersi rigenerare da sola. In un'economia circolare i flussi di materiali sono di due tipi: quelli biologici, in grado di essere reintegrati nella biosfera, e quelli tecnologici, destinati a essere rivalorizzati senza entrare nella biosfera" (2012).

Quindi, quando si parla di economia circolare si intende un nuovo sistema economico progettato per riutilizzare i materiali nei vari cicli produttivi, cercando dove possibile di ridurre al massimo gli sprechi e gli scarti.

Essa si basa sui cosiddetti 3R's principles for action: Reduce, Reuse, Recycle, requisiti fondamentali per mantenere la catena del valore del modello circolare di cui la figura 1 rappresenta uno schema semplificato:



Figura 1: Schema economia circolare

Principio 1: Preservare e valorizzare il capitale naturale attraverso il controllo delle scorte finite e il bilanciamento dei flussi di risorse rinnovabili;

Principio 2: Ottimizzare i rendimenti delle risorse facendo circolare prodotti, componenti e materiali di altissimo valore in entrambi i cicli tecnologici e biologici;

Principio 3: Promuovere l'efficienza del sistema, individuando e minimizzando/eliminando le esternalità.

Nei sistemi di economia circolare i prodotti mantengono il loro valore aggiunto il più a lungo possibile, infatti, quando un prodotto raggiunge la fine del ciclo di vita, le risorse restano all'interno del sistema economico, in modo da poter essere riutilizzate più volte a fini produttivi e creare così un nuovo valore.

Le problematiche connesse alla produzione dei rifiuti da tutte le attività umane hanno assunto negli ultimi decenni proporzioni sempre maggiori in relazione al miglioramento delle condizioni economiche, al veloce progredire dello sviluppo industriale, all'incremento della popolazione e delle aree urbane. Il riciclo dei rifiuti è il processo di trasformazione dei rifiuti in materiali riutilizzabili, in particolare è quel processo che permette di riutilizzare un materiale per più cicli di produzione e consumo. Il riciclo è alla base di un'economia ambientalmente sostenibile. Esso consente di ridurre il costo dello smaltimento di rifiuti nelle discariche o negli inceneritori. Lo studio vuole dunque analizzare se i rifiuti da schemi LCD possono essere re-introdotti nella filiera produttiva dei materiali da costruzione.

1.3 DESCRIZIONE MALTE E CALCESTRUZZI

Le malte e i calcestruzzi sono i materiali da costruzione più utilizzati al mondo. In entrambi i casi si tratta di composti che presentano una matrice legante ottenuta da cottura e macinazione di terre o rocce naturali che ha come prodotti materiali come gesso, calce aerea o idraulica, cemento Portland, cemento alluminoso, che fa da legante per gli aggregati, materiale di origine naturale a seconda delle esigenze. Si parla di malta quando la dimensione massima dell'aggregato non supera i 4 mm, altrimenti si tratta di calcestruzzo. Entrambi si realizzano miscelando il legante con acqua. **[1]**

1.4 IMPATTO DEL CALCESTRUZZO SULL' AMBIENTE

Nel 2016 i consumi mondiali del calcestruzzo sono aumentati dell'1,7% rispetto all' anno precedente, raggiungendo quasi 4 miliardi di tonnellate. **[2]**

Durante il ciclo produttivo del cemento, a causa della reazione di calcinazione, si emette un elevato quantitativo di anidride carbonica, che contribuisce per circa il 5% alle emissioni di CO₂ globali. Per questo motivo, risulta indispensabile determinare delle soluzioni rivolte alla riduzione delle emissioni di anidride carbonica dovute alla filiera del cemento. A fronte di ciò, si può pensare a un abbassamento delle emissioni del prodotto finale sostituendo una parte dei componenti del calcestruzzo con prodotti di scarto o rifiuti.

1.5 TIPOLOGIE DI ADDITIVI UTILIZZATI NEL CALCESTRUZZO

L'uso di additivi durante il procedimento di miscelazione del calcestruzzo consente di modificare le proprietà della miscela allo stato fresco e indurito.

Le recenti tendenze del mercato richiedono all'industria del calcestruzzo materiali sempre più ricercati che garantiscano un approccio sostenibile.

Gli additivi possono essere un mezzo efficace per migliorare l'efficienza della produzione del calcestruzzo e la durabilità delle strutture minimizzando il loro impatto ambientale.

Secondo la normativa europea vigente (UNI EN 934-2 **[3]**) essi non devono superare il 5% in massa sul contenuto di cemento.

Le principali tipologie di additivi più frequentemente utilizzati sono:

- Fluidificanti;
- Superfluidificanti;
- Acceleranti;
- Ritardanti;
- Aeranti;
- Viscosizzanti;
- Antiritiro.

Gli additivi fluidificanti e superfluidificanti, riduttori o super riduttori d'acqua.

L'impiego dei superfluidificanti ha rivoluzionato il mondo delle costruzioni in c.a. e c.a.p..

È possibile, infatti, a seconda della modalità di impiego:

- migliorare la lavorabilità e l'affidabilità delle strutture in opera (a pari a/c);
- aumentare R_{ck} e durabilità riducendo l'acqua (a) e quindi a/c (a pari lavorabilità);
- ridurre il ritiro igrometrico, il gradiente termico e la deformazione viscosa riducendo sia l'acqua (a) che il cemento (c), a pari a/c e pari lavorabilità. **[4]**

Gli additivi acceleranti e ritardanti consentono di modificare il comportamento a breve termine modificando i tempi di presa o la velocità di indurimento iniziale.

Gli additivi viscosizzanti si impiegano per evitare fenomeni di bleeding e segregazione.

In particolare, gli additivi che interessano il nostro ambito di ricerca sono gli aeranti, anti ritiro e SAP

1.5.1 ADDITIVI AERANTI

Gli *additivi aeranti* (air-entraining admixtures, AEA) sono aggiunti per conferire al calcestruzzo resistenza ai cicli di gelo-disgelo. Sono costituiti da sostanze sia di origine naturale sia di sintesi che possiedono caratteristiche tensioattive. Aggiunti all'impasto in quantità piccolissima (0,04-0,06% sul peso del cemento) modificano la tensione superficiale dell'acqua (e per questo sono detti anche tensioattivi), cosicché per effetto dell'agitazione meccanica nella miscelazione del calcestruzzo si formano microbolle d'aria non connesse con diametro di circa 100-300 μm (figura 2). L'introduzione di questo sistema di bolle consente di ridurre il danneggiamento subito dal calcestruzzo per effetto dei cicli di gelo-disgelo.

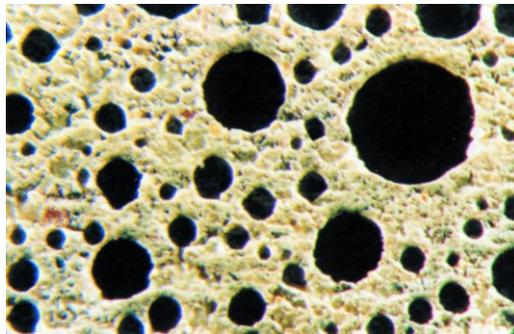


Figura 2: Microbolle d'aria (100-300 μm) all'interno della pasta cementizia dovute all'aggiunta di aerante

D'altra parte occorre tener conto che la presenza delle bolle d'aria comporta una penalizzazione nella resistenza meccanica (-20% con un 4% di aria inglobata) alla quale si può far fronte riducendo il rapporto a/c (figura 3) [4].

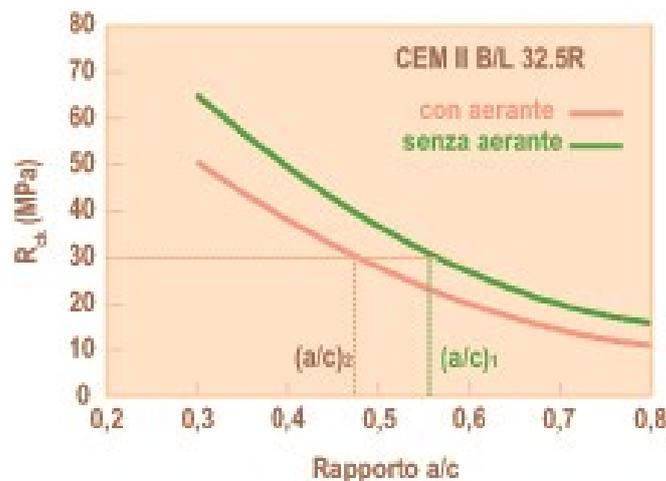


Figura 3: Correlazione tra resistenza caratteristica e rapporto acqua-cemento con e senza aerante.

Le azioni secondarie di un aerante, che sono quelle che maggiormente interessano dal punto di vista delle proprietà reologiche, sono costituite da un miglioramento della lavorabilità e da un aumento di coesione del calcestruzzo fresco.

L'effetto positivo che questa tipologia di additivo ha sulla lavorabilità del conglomerato cementizio è generalmente attribuito alla formazione delle microbolle sferiche e deformabili che facilitano il suo scorrimento.

Un altro aspetto importante degli additivi aeranti, come già accennato, riguarda la coesione del calcestruzzo e la stabilità delle microbolle e cioè la resistenza ad essere espulse dall'impasto, per esempio, a seguito delle vibrazioni. È possibile aumentare la stabilità del sistema di microbolle se queste sono adsorbite dalle particelle solide: l'adsorbimento provoca anche una riduzione nella separazione delle particelle solide dall'acqua, e quindi una sensibile diminuzione della segregazione e del bleeding.

Conseguentemente, la maggiore coesione ed omogeneità dell'impasto, unitamente alla mancanza di continuità tra una microbolla e l'altra, provocano una diminuzione della permeabilità del calcestruzzo. **[5]**

È noto che l'azione di questi additivi dipende da numerosi fattori, in effetti la quantità e la qualità (distribuzione dimensionale) dei vuoti d'aria è influenzata non solo dal dosaggio dell'additivo ma anche dalla curva granulometrica degli aggregati, dal modulo di finezza della sabbia, dal dosaggio e tipo di cemento, dalla consistenza del calcestruzzo e dalla sua temperatura, dal tipo di miscelatore e dal tempo di miscelazione ecc. **[6]**.

Dunque, l'introduzione di un corretto sistema di vuoti richiede un controllo molto accurato sia a monte che a valle del processo di produzione del calcestruzzo.

1.5.2 ADDITIVI ANTI-RITIRO

Gli additivi anti-ritiro, più noti come SRA (Shrinkage-Reducing Admixtures) sono prodotti a base di glicoli e polioli che agiscono sulla tensione superficiale dell'acqua presente nei micropori del calcestruzzo e fanno diminuire il ritiro igrometrico e quello plastico provocati dall'evaporazione dell'acqua del calcestruzzo nello stato rispettivamente indurito e fresco. Tali additivi riducono anche il ritiro autogeno che si manifesta, anche in assenza di evaporazione, nei calcestruzzi confezionati con rapporti a/c molto bassi (<0,40).

Tuttavia, una completa eliminazione del ritiro igrometrico può essere realizzata solo combinando un additivo SRA (dosato all'1% sul peso del cemento) con un agente espansivo a base di ossido di calcio dosato al 10% sul peso del cemento. Nell'aggiunta combinata dell'additivo SRA con un agente espansivo a base di CaO, si registra una sinergia basata su due effetti: quello atteso basato sulla riduzione del ritiro alle lunghe stagionature quando il calcestruzzo è esposto all'aria insatura di vapore (UR = 65%), e quello inatteso, ma altrettanto benefico, basato sulla maggiore espansione del calcestruzzo durante la sua stagionatura umida iniziale (con UR = 99%) all'interno dei casseri o mediante protezione con teli impermeabili. **[7]**

Un'altra interessante applicazione dell'additivo SRA, in combinazione con un additivo superfluidificante per ridurre l'acqua e il cemento e, con macro-fibre polimeriche per ridurre la propagazione delle microfessure incipienti, riguarda le pavimentazioni industriali in calcestruzzo. Grazie a questa terna di prodotti (due additivi più fibre) viene eliminata la formazione di fessure ancorché la superficie non venga stagionata a umido.

Per quanto concerne il meccanismo d'azione, l'SRA sorprendentemente non riduce l'evaporazione dell'acqua; essa rimane sostanzialmente la stessa nel calcestruzzo con SRA ed in quello di riferimento senza SRA. **[8]**

Per spiegare come gli additivi SRA possano ridurre il ritiro senza modificare la velocità di evaporazione dell'acqua dal calcestruzzo è stato proposto che questi additivi facciano diminuire la tensione superficiale (γ) dell'acqua che rimane dentro i pori capillari della pasta di cemento provocando, secondo la nota legge di Gauss e Laplace, la riduzione della pressione capillare P_c .

$$P_c = 2 \gamma \cos \theta / r$$

Dove, θ (circa 0°) è l'angolo di bagnatura dell'acqua a contatto con il cemento idratato e r è il raggio di curvatura dei menischi, che si formano a seguito della perdita d'acqua in ambienti insaturi di vapore con UR < 95%, e che sono responsabili dell'attrazione delle fibre di C-S-H presenti nella pasta di cemento.

1.5.3 POLIMERO SUPERASSORBENTE - SAP

I polimeri superassorbenti (SAP) sono un nuovo additivo multiuso chimico molto promettente per il calcestruzzo; offrono numerose nuove possibilità applicative per quanto riguarda la gestione del bilancio idrico nel calcestruzzo.

Di conseguenza, i SAP consentono la gestione delle caratteristiche reologiche del calcestruzzo fresco e la riduzione al minimo del ritiro autogeno o plastico tramite il post-trattamento interno. Inoltre, i sistemi di pori che si formano con l'aggiunta dei SAP sembrano restare stabili, indipendentemente dalla consistenza del calcestruzzo, dall'aggiunta di superfluidificante o dal metodo di messa in opera e compattazione. Per questo motivo, i SAP possono essere utilizzati come alternativa agli additivi aeranti. [9]

I polimeri super assorbenti (SAP) sono in grado di assorbire da centinaia a migliaia di volte il proprio peso nei fluidi e di trattenerlo all'interno della loro struttura.

Inizialmente sono stati utilizzati nell'industria medica e igienica e, in seguito, sono stati applicati anche in un materiale cementizio per cambiare la reologia, per aumentare la resistenza al gelo-disgelo, per indurre l'auto-sigillamento e l'auto-guarigione.

Inoltre, una pasta cementizia con un basso rapporto a/c subisce un'elevata deformazione da ritiro autogeno a causa dell'idratazione del cemento.

I SAP sono stati quindi proposti come una miscela per mitigare questa auto-essiccazione e il ritiro autogeno. Tuttavia, il ritiro può verificarsi anche durante le prime ore dopo la colata mentre la pasta di cemento è ancora plastica e quando non mostra uno sviluppo significativo della resistenza. La causa di questo ritiro plastico è la rapida evaporazione dell'acqua vicino alla superficie che porta a pressioni capillari elevate quando i menischi dell'acqua iniziano a svilupparsi tra le particelle solide. Ciò provoca una tensione capillare tra le particelle solide e quindi un assestamento e un ritiro.

Ad un certo punto, i menischi dell'acqua scompaiono e l'aria fluisce tra le particelle e, se la deformazione del provino viene limitata, esso potrebbe rompersi.

Solo un numero limitato di studi ha esaminato l'influenza dei SAP in termini di mitigazione del ritiro plastico.

Dudziak e Mechtcherine hanno studiato l'influenza dei SAP sul comportamento plastico delle paste di cemento fresche con un rapporto acqua/cemento di 0,265. Hanno usato un SAP sferico con una dimensione media di circa 150 μm allo stato secco. La quantità di acqua inglobata, aggiungendo 0,6% di SAP in peso di cemento corrispondeva ad un ulteriore fattore acqua-cemento di 0,087.

Inoltre, hanno scoperto che la pressione capillare e le deformazioni plastiche si riducono nelle miscele SAP, ma la deformazione di assestamento aumenta rispetto ai campioni di riferimento con un rapporto acqua/cemento di 0,265.

I SAP rilasciano la loro acqua intrappolata andando a riempire i macro-pori del materiale cementizio. In questo modo, sono in grado di ridurre il ritiro dovuto all'auto-essiccamento mediante polimerizzazione interna e possono eventualmente aiutare a mitigare il ritiro plastico.

Il tipo e la dimensione dei polimeri sono importanti. Se il SAP rilascia la sua acqua troppo velocemente a causa di una bassa resistenza alle forze capillari, cioè prima dell'inizio dell'indurimento, il rapporto acqua/cemento totale aumenta. Ciò può far sì che la matrice cementizia abbia proprietà meccaniche inferiori. D'altra parte, quando la sua acqua viene rilasciata troppo lentamente, avremo l'effetto contrario. I SAP devono quindi rilasciare la loro acqua al momento giusto.

La dimensione più ideale del SAP per mitigare il ritiro autogeno è 100-200 μm ; SAP troppo grandi non sarebbero in grado di polimerizzare completamente l'intera matrice cementizia.

[10]

Essendo però un additivo di produzione industriale, non è ambientalmente sostenibile e quindi sarebbe bene renderlo tale, utilizzando nella sua produzione dei materiali più sostenibili.

1.6 ESEMPI DI MATERIALI DI SCARTO UTILIZZATI COME ADDITIVI

Attraverso un'analisi della letteratura scientifica, sono state trovate diverse tipologie di rifiuti che possono essere valorizzati come additivi per la produzione di conglomerati cementizi.

1.6.1 RIFIUTI DI TÈ NERO

Da alcuni ricercatori è stato preso in considerazione l'uso di rifiuti di tè nero, in sostituzione agli ICA (internal curing agents), per minimizzare l'impatto ambientale negativo generato dallo smaltimento. In un documento [11] è stato studiato l'effetto delle particelle di scarto di tè sulla prevenzione del ritiro autogeno nelle malte ad alte resistenze a basse stagionature ed il suo effetto su altri parametri.

I campioni di malta sono stati realizzati con diversi materiali: Il Cemento Portland (OPC). L'OPC conforme all' ASTM C15 con peso specifico pari a $3,15 \text{ g/cm}^3$ e finezza di $325 \text{ m}^2/\text{kg}$; il fumo di silice (SF), con un peso specifico di $2,2 \text{ g/cm}^3$ e modulo di finezza di 20.000 m^2 . Sia OPC che fumi di silice sono stati usati come leganti. La composizione chimica dettagliata e le proprietà fisiche dei leganti utilizzati sono riportate nella tabella 1. La sabbia silicea è stata utilizzata come aggregato (peso specifico di $2,65 \text{ g/cm}^3$ e modulo di finezza di $2,7 \text{ m}^2$). Come ICA (internal curing agents) sono stati utilizzati rifiuti di tè nero (TW) e particelle di perlite (P). Due diversi intervalli di grandezza dei grani di tè nero e delle particelle di perlite sono stati utilizzati nelle varie miscele di malte. Le due diverse dimensioni delle particelle sono state numerate TW30, TW50, P30 e P50. Il numero 30 mostra che le particelle di TW o di perlite sono passate attraverso il setaccio ASTM n. 4 (apertura maglie= $4,76 \text{ mm}$) e sono stati trattenuti al setaccio numero 30 (apertura maglie= $0,590 \text{ mm}$), mentre, il numero 50 (apertura maglie= $0,297 \text{ mm}$) indica che le particelle sono passate attraverso il setaccio ASTM n.30 e sono stati trattenuti sul setaccio numero 50. Le proprietà fisiche delle due tipologie di residui di tè e delle particelle di perlite sono riportati nella tabella 2 e la composizione elementare dei TW è descritta in tabella 3. Per migliorare la lavorabilità delle malte, è stato aggiunto all'impasto polycarbossilato liquido come additivo superfluidificante.

Tabella 1: Composizione chimica e proprietà fisiche dei leganti usati

Description		Results	
Chemical Composition of Binders (wt. %)		Ordinary Portland Cement (OPC)	Silica Fume (SF)
	CaO	62.00	1.50
	SiO ₂	20.80	88.70
	Al ₂ O ₃	6.30	1.80
	Fe ₂ O ₃	3.20	1.80
	MgO	3.30	0.80
	SO ₃	2.20	0.10
	Na ₂ O	0.60	0.33
	LOI	1.30	1.10
Physical Properties			
	Specific gravity (g/cm ³)	3.15	2.20
	Blaine fineness (m ² /kg)	325.00	20,000.00

Tabella 2: Proprietà fisiche di due differenti tipologie di grani di rifiuti da tè e perlite

Description		Results			
Physical Properties		TW30	TW50	P30	P50
	Specific gravity (g/cm ³)	0.342	0.465	0.345	0.650
	BJH adsorption cumulative surface area (cm ² /g)	1.307	1.773	0.832	1.107
	BJH adsorption cumulative pore volume (cm ³ /g)	0.000819	0.001055	0.00694	0.00376
	BJH adsorption pore diameter (Å)	25.066	23.809	33.70	13.582
	Absorption (%)	215.00	110.00	75.00	47.00
	Moisture content (%)	3.50	2.10	2.10	1.50

Tabella 3: Composizione elementare dei TW

Description	Results
Elemental Composition	Tea Waste
Carbon (C) (mass %)	49.34
Oxygen (O) (mass %)	39.60
Nitrogen (N) (mass %)	07.89
Calcium (Ca) (Mass %)	01.31
Phosphorous (P) (ppm)	3802.00
Sulphur (S) (ppm)	3443.00
Potassium (K) (ppm)	2829.00
Silicon (Si) ppm	2020.00
Iron (Fe) (ppm)	1564.00
Aluminum (Al) (ppm)	1405.00

Sono state confezionate un totale di 18 miscele: miscela di controllo, OPC / TW30-1, OPC / TW30-3, OPC / TW50-1, OPC / TW50-3, OPC / P30-1, OPC / P30-3, OPC / P50-1, OPC / P50-3, SF-10, SF-10 / TW30-1, SF-10 / TW30-3, SF-10 / TW50-1, SF-10 / TW50-3, SF-10 / P30-1, SF-10 / P30-3, SF-10 / P50-1 e SF-10 / P50-3.

Le miscele di malta che iniziano con l'acronimo OPC indicano che le miscele sono realizzate con Cemento Portland come unico legante, mentre le miscele che iniziano con SF hanno come legante una combinazione binaria di OPC man mano sostituito a varie frazioni con fumo di silice. La miscela di controllo e SF-10, non contengono rifiuti di tè e particelle di perlite, mentre le rimanenti 16 miscele contengono due diverse dimensioni di rifiuti di tè o particelle di perlite, a seconda della natura della miscela prodotta. Prima di preparare i campioni di malta per le 18 miscele, tutti gli ingredienti sono stati miscelati in laboratorio in forma secca o liquida, a seconda della natura dei materiali. La miscelazione per ogni miscela è stata eseguita separatamente, utilizzando un piccolo mixer con una capacità di 5 L. Il metodo di miscelazione per le prime 9 miscele è simile a quello eseguito nel lavoro di ricerca [12]. La differenza nella miscelazione delle 9 rimanenti, rispetto alle altre, è stata la sostituzione parziale di OPC con SF.

Nel caso della miscela SF-10, OPC e SF sono stati miscelati insieme alla sabbia satura a superficie asciutta (SSD) per 1 minuto e sono stati aggiunti e miscelati acqua e superfluidificante per altri 2 min, per un totale di 3 min. Per le restanti 8 miscele (SF-10 / TW30-1, SF-10 / TW30-3, SF-10 / TW50-1, SF-10 / TW50-3, SF-10 / P30-1, SF-10 / P30-3, SF-10 / P50-1, SF-10 / P50-3), l' OPC e l' SF sono stati prima miscelati per 1 minuto in forma secca, poi, sabbia SSD e residui di tè completamente saturi o particelle di perlite (a seconda del tipo di miscela) sono stati posti nel mixer per altri 2 min.

Infine, l'acqua e il superfluidificante sono stati aggiunti e miscelati per altri 2 minuti, ottenendo un tempo di miscelazione totale di 5 min per ogni miscela.

Il tempo di miscelazione è aumentato da 3 a 5 minuti per garantire una miscela finale omogenea. Dopo il processo di miscelazione, gli stampi per realizzare provini cubici o provini prismatici sono stati accuratamente puliti e/o oliati per rimuovere la polvere e garantire la scasseratura. La malta fresca è stata colata nei rispettivi stampi e stagionata per il periodo designato (prima di mettere la malta fresca negli stampi, un po' di malta è stata rimossa dalla miscela fresca per poi effettuare la prova di lavorabilità).

Prima di utilizzare i rifiuti di tè nelle miscele, sono stati lavati con acqua potabile per 2 ore al fine di rimuovere le impurità come il latte, zuccheri ed altri difetti che potrebbero essere stati assorbiti. Dopo il lavaggio in acqua pulita, le particelle di tè sono state bollite in acqua calda per 1 ora per rimuovere ulteriori impurità come coloranti, ecc..; poi sono state essiccate all'aperto per un'intera giornata e in seguito sono state essiccate in forno per 24 ore ad una temperatura di 60 °C per renderli completamente asciutti.

Tabella 4: Dettagli del mix design

Mix ID	OPC by Weight	SF Ratio by Weight of Cement	Binder/Sand (B/S) Ratio	TW30 % by Volume of Cement	TW50 % by Volume of Cement	P30 % by Volume of Cement	P50 % by Volume of Cement
Control mix	1.0	-		-	-	-	-
OPC/TW30-1	1.0	-		1.0	-	-	-
OPC/TW30-3	1.0	-		3.0	-	-	-
OPC/TW50-1	1.0	-		-	1.0	-	-
OPC/TW50-3	1.0	-		-	3.0	-	-
OPC/P30-1	1.0	-		-	-	1.0	-
OPC/P30-3	1.0	-		-	-	3.0	-
OPC/P50-1	1.0	-		-	-	-	1.0
OPC/P50-3	1.0	-		-	-	-	3.0
SF-10	0.9	0.1	1.25	-	-	-	-
SF-10/TW30-1	0.9	0.1		1.0	-	-	-
SF-10/ TW30-3	0.9	0.1		3.0	-	-	-
SF-10/ TW50-1	0.9	0.1		-	1.0	-	-
SF-10/ TW50-3	0.9	0.1		-	3.0	-	-
SF-10/P30-1	0.9	0.1		-	-	1.0	-
SF-10/ P30-3	0.9	0.1		-	-	3.0	-
SF-10/ P50-1	0.9	0.1		-	-	-	1.0
SF-10/ P50-3	0.9	0.1		-	-	-	3.0

La prova per controllare il ritiro autogeno è stata eseguita come previsto dall' ASTM C1698. La malta fresca è stata colata in tubi di plastica corrugati a movimentazione verticale con un estremo sigillato. Il tubo è stato tenuto verticalmente e posizionato su un vibratore, per garantire una corretta compattazione al fine di rimuovere le bolle d'aria.

Una volta riempito il tubo, anche l'altro estremo è stato sigillato.

I tubi di plastica sono stati poi posizionati orizzontalmente su un banco specifico per il test. I trasduttori di spostamento sono stati collegati da un lato di ogni stampo e l'altro lato è stato collegato con il data logger per registrare lo spostamento (espansione o contrazione) automaticamente ed in modo consecutivo per 7 giorni con intervalli di 5 minuti, alla temperatura ambiente di $23 \pm 2^\circ\text{C}$.

I risultati di questa prova hanno mostrato che: la miscela di controllo si è contratta rapidamente dopo le prime ore, raggiungendo valori di ritiro superiori a 1833,0 $\mu\epsilon$ a 1 giorno e 1952,5 $\mu\epsilon$ a 7 giorni. Tuttavia, i valori di ritiro nelle rimanenti otto miscele risultano essere inferiori. Tra questi, sono stati ottenuti valori di ritiro molto bassi di 226,5 $\mu\epsilon$ e 531,3 $\mu\epsilon$ nella miscela OPC / TW30-3 rispettivamente dopo 1 e 7 giorni.

È stata osservata una maggiore riduzione del ritiro nelle miscele che contenevano una grande quantità di particelle di scarto del tè rispetto a quelle con particelle di perlite. L'aggiunta di fumi di silice ha leggermente aumentato il ritiro autogeno per quasi tutte le miscele, rispetto a quelle senza fumi di silice.

La miscela SF-10, che conteneva il 10% di fumi di silice e il 90% di OPC, senza residui di tè e particelle di perlite ha mostrato valori di ritiro di 1710,0 $\mu\epsilon$ e 1876,70 $\mu\epsilon$ a 1 e 7 giorni, rispettivamente. Tra le miscele realizzate con SF, sono stati osservati valori di ritiro molto bassi nella miscela SF-10 / TW30-3 dopo 1 e 7 giorni. I valori più alti e più bassi sono stati trovati rispettivamente per la miscela di controllo e OPC / TW30-3.

In conclusione, si può definire che l'aggiunta di determinate quantità di scarti di tè pre-saturi e di particelle di perlite può ridurre notevolmente il ritiro autogeno a fronte di una riduzione della resistenza meccanica.

1.6.2 PANNOLINI PER L'IGIENE PERSONALE

I rifiuti dei pannolini per l'igiene personale, soprattutto quelli per i bambini usati hanno ricevuto molta attenzione negli ultimi anni a causa dell'elevato volume e del complicato processo di riciclaggio.

Essi sono costituiti da polimeri superassorbenti (SAP), cellulosa e pellicola di plastica.

I pannolini per bambini hanno rappresentato oltre il 74% del mercato globale dei polimeri superassorbenti e, attualmente, rappresentano il 2-7% dei rifiuti solidi urbani.

Nonostante il loro volume elevato e l'eccellente assorbimento d'acqua, vengono per lo più messi in discarica o inceneriti. In Europa, il 68% dei pannolini per bambini usati viene smaltito in discarica e il 32% incenerito, mentre per gli Stati Uniti i numeri sono rispettivamente dell'80% e del 20%. Il collocamento in discarica causa gravi problemi ambientali come le emissioni di metano, l'inquinamento dell'acqua, l'uso del suolo e le emissioni odorigene indesiderate.

Alcuni studi hanno dimostrato che è improbabile che avvenga la biodegradazione dei pannolini per bambini nelle discariche a causa sia della bassa attività biologica nelle discariche di nuova generazione, sia del fatto che i consumatori tendono a buttare via i pannolini per bambini di scarto avvolgendoli nella plastica. Pertanto, è urgente introdurre nuove misure per poterli riutilizzare. Va inoltre notato che i pannolini per bambini usati, come rifiuti biodegradabili, sono stati inclusi nella direttiva UE sulle discariche 1999/31/CE.

Negli studi [13] e [14], gli autori hanno effettuato alcuni tentativi per valorizzare i pannolini per bambini di scarto, separando e riutilizzando le diverse componenti. Il brevetto statunitense 5558745A [15] ha introdotto un processo che comprende pochi passaggi per lavare, candeggiare, disinfettare, dividere e recuperare flussi di plastica e materiali assorbenti nei rifiuti di pannolini per bambini. È stata anche proposta una combinazione di un'autoclave e una macchina selezionatrice per riciclare i pannolini [16]. Tuttavia, questi metodi sono costosi e producono acque reflue che aggiungono la sterilizzazione e il trattamento delle acque reflue necessarie al costo totale dell'intero sistema [17]. Ulteriori dettagli sulle recenti tecnologie per il trattamento e il riciclaggio dei pannolini per bambini usati sono forniti in una recente revisione di [18], ma nessuna di queste tecniche di valorizzazione utilizza pannolini per bambini di scarto così come ricevuti senza ulteriore elaborazione.

Questo studio [19], invece, ha dimostrato che i pannolini di scarto per bambini bagnati dall'urina nei compositi di cemento possono essere valorizzati come VMA sostenibili. I VMA (additivi viscosizzanti) solitamente, si impiegano nei calcestruzzi autocompattanti per evitare fenomeni di bleeding e segregazione, specialmente quando il contenuto dei fini (cemento + filler) per qualche ragione si trova al di sotto di una certa soglia critica (tra 170 e 200 L/m³). Sfortunatamente però, i VMA attualmente disponibili sono per lo più costosi, il che aumenta il costo complessivo di produzione del calcestruzzo. Pertanto, l'introduzione di nuove rotte per ottenere VMA più economici è di fondamentale importanza.

Il presente articolo esplora l'applicabilità dei pannolini per rifiuti triturati (SWD) come una miscela innovativa che modifica la viscosità per malte cementizie e calcestruzzo.

È stato proposto un modello che determina le sostanze chimiche che i SWD aggiungono al calcestruzzo. Il modello è stato combinato con gli standard edilizi e ambientali per avere un quadro giuridico sull'uso di SWD in diversi tipi di calcestruzzo.

I dosaggi appropriati dei residui dei pannolini nel calcestruzzo, dipendono dal tipo di calcestruzzo e dal rapporto acqua-cemento. È possibile utilizzare dosaggi di pannolini di scarto fino al 5% in peso del cemento con rapporti acqua-cemento compresi tra 0,25 e 0,6 e fino al 2% in cemento con rapporti acqua-cemento tra 0,4 e 0,6.

I SWD modificano il comportamento reologico delle malte cementizie e del calcestruzzo migliorandone la viscosità e possono essere classificati come una fonte sostenibile per la produzione di VMA altamente efficace nell'industria del calcestruzzo. Un dosaggio massimo di SWD dell'1% ha mostrato un eccellente effetto reologico sul calcestruzzo autocompattante (SCC), senza alcun effetto sulla sua resistenza a compressione.

Infine, i pannolini di scarto triturati (SWD) influenzano localmente la struttura dei pori producendo serbatoi d'acqua ma non influenzano significativamente la struttura dei pori della matrice circostante.

1.6.3 Al-anodizing waste (AAW)

L'alluminio è l'elemento metallico più abbondante nella crosta terrestre e, poiché la superficie di quest'ultimo è ricoperta da un sottile strato di ossido di allumina, l'alluminio ha una buona resistenza alla corrosione. Tuttavia, questo strato ha uno spessore e una durezza variabili e, per la maggior parte delle applicazioni è necessario formare strati più spessi e più protettivi mediante processi chimici o elettrolitici, come l'anodizzazione [20]. Il processo di anodizzazione dell'alluminio è un processo ad alto consumo di acqua che genera una grande quantità di rifiuti che devono essere trattati.

Un recente studio [21] ha proposto un nuovo ed economico additivo per la compensazione del ritiro (SCA) a base di gesso e Al-anodizing waste (AAW).

AAW è un rifiuto a base di idrossido di alluminio, considerato un materiale non pericoloso spesso gettato in discarica. Come prima cosa è bene chiarire la differenza tra le due tipologie di additivi: gli SRA (additivi che riducono il ritiro) sono progettati per ridurre la tensione superficiale dell'acqua e quindi ridurre il ritiro dell'essiccamento, mentre gli SCA (additivi che compensano il ritiro) sono progettati per compensare il ritiro complessivo attraverso un'espansione controllata iniziale. È importante sottolineare che questi additivi sono relativamente costosi, per questo il loro utilizzo è limitato per progetti di costruzione in cui la riduzione del ritiro è altamente vantaggiosa o necessaria.

L'efficacia di AAW a tale scopo dipende dalla formazione di ettringite aggiuntiva attraverso l'interazione di AAW con calcio e solfato disciolti nella soluzione dei pori. Pertanto, la reattività di AAW in ambienti alcalini è stata testata in soluzioni acquose. Sono state prodotte anche paste di cemento con AAW per valutare la sua influenza sui cambiamenti microstrutturali e sulla cinetica di idratazione del cemento.

I risultati hanno rivelato che AAW è fortemente reattivo in ambienti alcalini reagendo soprattutto con calcio e solfato. Tuttavia, poiché il contenuto di solfato sul cemento è progettato per essere consumato da C_3A , l'aggiunta di AAW ha comportato la mancanza di solfato e la formazione di monosulfalluminato anziché ettringite, osservata a partire da 14 ore di idratazione. È stata necessaria un'ulteriore fonte di gesso con AAW per evitare la formazione di monosolfonato e produrre contenuti di ettringite superiori sulle matrici di cemento. In conclusione, i vari test hanno rivelato che una combinazione di AAW e gesso ha un grande potenziale per essere utilizzata come additivo per la compensazione del ritiro per il normale cemento Portland.

1.6.4 POLVERE DI GUSCIO DI OSTRICA CALCINATA

Il guscio d'ostrica costituisce circa il 90% di un'intera ostrica in un rapporto di massa e quindi genera una quantità significativa di rifiuti. La dimensione e la forma dipendono da diversi fattori che influenzano il suo processo di crescita, come la temperatura, il grado di saturazione del carbonato di calcio e dell'intensità dell'onda marina. Nonostante questi fattori influenti, più del 90% di un guscio di ostrica è composto da carbonato di calcio con carbonato di magnesio e solfato di calcio come componenti minori. Infatti, è considerato una risorsa sicura e riciclabile in quanto non contiene alcuna sostanza dannosa. Esso presenta una superficie ruvida, molto porosa con notevoli cavità.

Un recente documento [22] ha esaminato la polvere di guscio di ostrica calcinata avente composizione chimica e struttura cristallina di ossido di calcio e calce, rispettivamente, e ha analizzato le proprietà fresche e indurite della malta cementizia che incorpora polvere di guscio di ostrica calcinata come additivo. I rifiuti utilizzati in questo studio provengono dalla costa meridionale della Corea del Sud. Il processo di produzione della polvere di ossido di calcio attraverso la calcinazione dei rifiuti di guscio di ostrica è illustrato nella figura 4. La superficie del guscio di ostrica è stata spazzolata e immersa in acqua per circa una settimana, al fine di rimuovere sale e sostanze estranee. In seguito, è stato essiccato e poi frantumato. Il materiale è stato poi calcinato in un forno elettrico a 1000 ° C per 3 ore e lentamente raffreddato a temperatura ambiente. Infine, è stato macinato fino ad un passante al setaccio da 150 µm.

Process	Scrubbing	Grinding	Calcining
Description in detail	<ol style="list-style-type: none">1. Surface of collected oyster shell wastes is washed with a brush.2. Oyster shell wastes are soaked in water for a week or more to remove salt and foreign substance.	<ol style="list-style-type: none">1. Washed oyster shell is naturally dried and then crushed.	<ol style="list-style-type: none">1. Crushed oyster shell is fired in an electric furnace.2. Firing conditions are set at a maximum temperature of 1000 °C for 3 h.3. Calcined oyster shell is slowly cooled in an electric furnace and then pulverized to pass through a 150 µm sieve.
Image of the resultant product			

Figura 4: Produzione di polvere di ossido di calcio attraverso la calcinazione dei rifiuti di guscio di ostrica.

Il cemento è stato sostituito con polvere di guscio d'ostrica calcinata allo 0%, 3%, 6% e 12% del suo peso. Sono stati preparati campioni di malta e pasta con CEM I e sabbia standard per evitare l'influenza indesiderata dell'aggregato grossolano. I campioni di malta sono stati utilizzati per valutare la resistenza alla compressione e il comportamento al ritiro, mentre i campioni in pasta sono stati utilizzati per analisi microstrutturali e chimiche. I risultati dei test hanno indicato che l'idratazione della polvere di guscio di ostrica calcinata ha favorito la formazione aggiuntiva di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nella fase iniziale di reazione, aumentando così il calore di idratazione. In particolare, l'aumento volumetrico della polvere di guscio di ostrica calcinata durante l'idratazione ha compensato il ritiro autogeno della malta in fase iniziale, portando a una chiara differenza nel valore del ritiro durante le rilevazioni finali. (figura 5)

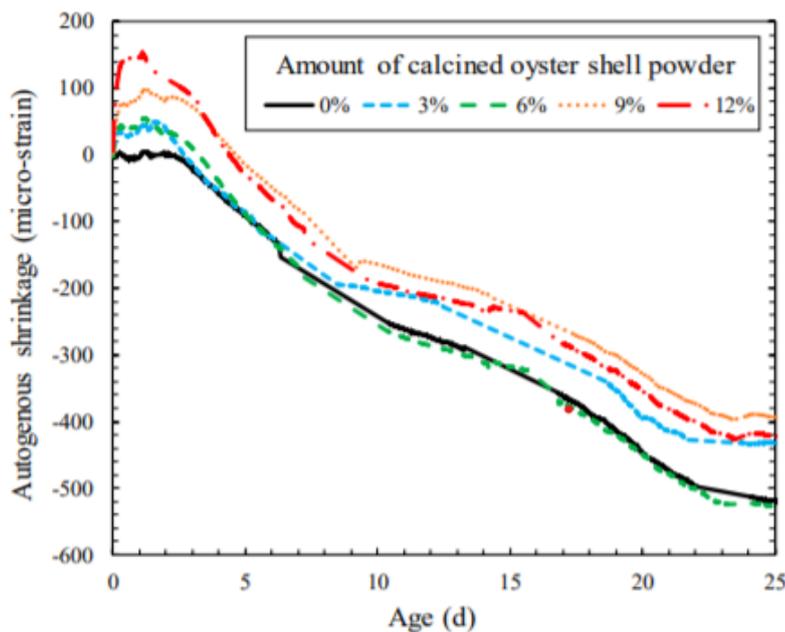


Figura 5: Effetto dell'aggiunta di polvere di guscio d'ostrica calcinata sul ritiro autogeno della malta cementizia

1.6.5 FANGHI DE-INKING (fanghi derivanti da processi di de-inchiostrazione nel riciclaggio della carta, codice CER 03.03.05)

Gli scarti dei pannelli filtranti sono un sottoprodotto derivato dai processi di trattamento degli effluenti, tipicamente nelle industrie di lavorazione del cartone. Il materiale comprende in gran parte rifiuti di inchiostro, generalmente con un contenuto di umidità del 60%, e quantità variabili di Si, Al, Cu, Ti e Ca, nonché materia organica. Diverse migliaia di tonnellate di questo CER 03.03.05 vengono generate ogni anno in Australia, con lo Stato Victoria che da solo genera oltre 1300 t di fanghi de-inking, ogni anno, che vengono in gran parte inviati in discarica.

Un documento [23] presenta la possibilità di riutilizzare i fanghi de-inking provenienti dal riciclaggio della carta straccia nei prodotti in malta cementizia. I fanghi utilizzati sono stati prelevati dall' impianto di trattamento dei rifiuti nello stato Victoria, Australia.

Sono state studiate le proprietà fisiche e meccaniche dei campioni di malta contenenti varie quantità di fanghi attraverso i seguenti test: resistenza alla compressione, ritiro da essiccamento, assorbimento d'acqua, densità apparente e volume dei vuoti permeabili.

Dai risultati ottenuti dai test sono state tratte le seguenti conclusioni:

-L'aggiunta di fanghi de-inking nella malta cementizia aumenta il tempo di presa della malta, indicando il suo potenziale utilizzo come additivo chimico ritardante.

-L'aggiunta del 2,5% in peso di fanghi de-inking nella malta cementizia determina una riduzione della densità apparente della malta da 2200 a 2050 kg/m³. Un'ulteriore aggiunta superiore al 2,5% in peso produce una riduzione marginale della densità apparente.

-Le resistenze medie alla compressione a 91 giorni dei campioni di malta che incorporano il 2,5 e il 20% in peso di fanghi erano rispettivamente di 27,6 e 20,5 MPa, corrispondenti all'83 e al 62% della resistenza di riferimento (33,2 MPa), quindi all'interno del range di utilizzo previsto.

-I ritiri da essiccamento misurati delle miscele di malta che incorporano il 2,5 e il 20% in peso di fanghi corrispondono rispettivamente a 1169 e 2547 $\mu\epsilon$ a 91 giorni, che rappresentano rispettivamente un aumento del 21% e 160% rispetto alla malta di riferimento (964 $\mu\epsilon$).

-L'assorbimento d'acqua e il volume dei vuoti permeabili aumentano con l'aumento del contenuto di fanghi, associato ad un calo della densità apparente.

-L'aggiunta fino al 2,5% in peso di fanghi de-inking nella malta cementizia non influisce in modo significativo sulle sue proprietà fisiche e meccaniche, favorendo fortemente la possibilità di incorporare rifiuti di fanghi come aggiunta supplementare ai prodotti per muratura cementizia.

1.6.6 OLIO MOTORE USATO

Si stima che meno del 45% dell'olio motore usato venga raccolto in tutto il mondo, mentre il restante 55% viene abbandonato dall'utilizzatore finale nell'ambiente [24]. L'olio usato va quindi a inficiare sia la vita marina sia quella umana. L'olio negli specchi d'acqua sale verso l'alto formando una pellicola che blocca la luce solare, interrompendo così la fotosintesi e impedendo il rifornimento di ossigeno che porta alla morte della vita sottomarina.

Inoltre, l'olio usato contiene alcuni materiali tossici che possono essere ingeriti attraverso la catena alimentare. La principale fonte di contaminanti nell'olio esausto è dovuta alla scomposizione degli additivi e all'interazione di queste sostanze con altre già presenti in natura. Quindi, la corretta gestione dell'olio esausto è essenziale per eliminare o minimizzare i potenziali impatti ambientali.

L'obiettivo principale del programma di ricerca riportato in questo documento [25] è stato quello di studiare l'effetto dell'aggiunta di olio motore usato al calcestruzzo e osservare le sue proprietà allo stato fresco e indurito. Il significato del programma è verificare l'ipotesi che l'aggiunta di olio motore usato alla miscela di calcestruzzo fresca può essere simile all'aggiunta di una miscela chimica come un aerante, migliorando così alcune proprietà di durabilità del calcestruzzo, mentre funge da tecnica per la valorizzazione dei rifiuti di olio.

Inoltre, è importante confrontare le prestazioni del calcestruzzo con olio motore usato rispetto al calcestruzzo con olio motore nuovo per valutare l'effetto del tipo di olio sulle proprietà del calcestruzzo. Per valutare l'effetto dell'olio motore usato sulle proprietà del calcestruzzo sono state preparate 20 miscele e divise in due gruppi: per le 16 miscele del gruppo 1 è stato utilizzato un rapporto acqua/cemento pari a 0,62, mentre per le 4 miscele del gruppo 2 $a/c = 0,59$.

Le variabili nel gruppo 1 sono il tipo di agente aerante: additivo aerante commerciale, olio motore usato o olio motore nuovo; il dosaggio dell'aerante, misurato come percentuale in peso di cemento: 0,075, 0,15 o 0,30%; e il tempo di miscelazione, misurato dopo che tutti gli ingredienti compreso l'agente aerante sono stati inseriti nel miscelatore: 2 o 5 min.

Sulla base dei risultati del gruppo 1 sono state preparate le quattro miscele del gruppo 2.

Le variabili del gruppo 2 sono il tipo di aerante: olio motore usato o olio motore nuovo; e il dosaggio dell'additivo aerante misurato come percentuale in peso di cemento: 0,15% o 0,30%.

Il tempo di miscelazione per il gruppo 2 è stato fissato a 2 min, misurato dopo che tutti gli ingredienti, compreso l'agente aerante fossero nel miscelatore.

Le 16 miscele del gruppo 1 sono state progettate per ottenere una resistenza alla compressione del calcestruzzo a 28 giorni di 30 MPa.

In tutte le miscele (sia del gruppo 1 sia del gruppo 2) è stato utilizzato cemento Portland ASTM Tipo 1. L'aggregato fine utilizzato è sabbia naturale con un peso specifico di 2,55 g/cm³, una capacità di assorbimento di acqua dello 0,82% e un modulo di finezza di 3,22 m². L'aggregato grossolano utilizzato ha una dimensione massima di 20 mm ed è calcare frantumato con un peso specifico di 2,69 g/cm³ e una capacità di assorbimento di acqua dello 0,5%. Ipotizzando condizioni di essiccazione in forno per gli aggregati, le proporzioni della miscela per i gruppi 1 e 2 sono riassunte nella tabella 5.

L'additivo aerante commerciale utilizzato è Sika-Aer, conforme ad ASTM C260-81 [26].

Tabella 5: proporzioni della miscela per i gruppi 1 e 2

Materiale	Gruppo 1 (kg / m³)	Gruppo 2 (kg / m³)
Cemento	372	372
Sabbia 0-5 mm	603	603
Roccia 6-10 mm	491	491
Roccia 12-20 mm	756	756
acqua	231	219

I risultati dei test sulle proprietà del calcestruzzo fresco e indurito di tutte le 20 miscele dei gruppi 1 e 2 sono elencati nella tabella 6. Ogni risultato riferito alle proprietà del calcestruzzo indurito (resistenza alla flessione, resistenza alla trazione e resistenza alla compressione a quattro tempi di stagionatura diversi) è la media di due valori di prova.

Tabella 6: Variabili e risultati del test

Gruppo	Mix n.	Proprietà della miscela				Proprietà del calcestruzzo fresco		Proprietà del calcestruzzo indurito						
		Aria	Dosaggio	W / C ^a	Miscelazione	Crollo	Contenuto d'aria	f _r ^b	f _{sp} ^c	E ^d	Forza di compressione			
		trascinamento (%)	rapporto	tempo	(centimetro)	(%)	@ 28 giorni	@ 28 giorni	@ 28 giorni	@ 3 giorni	@ 7 giorni	@ 28 giorni	@ 90 giorni	
		agente		(min)			(MPa)	(MPa)	(MPa)	(MPa)	(MPa)	(MPa)	(MPa)	
Gruppo 1	1	Nessuna	-	0,62	2	10.5	2.3	6.9	2.6	32	11.5	17.1	24.9	28.5
										678				
	2	Nessuna	-	0,62	5	13.0	2.8	6.4	2.1	32	11.1	17.3	26.9	34.6
											631			
	3	Sika	0,075	0,62	2	19.5	10.5	4.9	1.7	21	6.5	8.6	11.8	17.1
											386			
	4	Sika	0,075	0,62	5	18.0	9.5	4.3	1.2	21	7.5	9.4	14.5	19.3
											276			
	5	Sika	0.15	0,62	2	19.5	11.0	4.6	1.3	22	5.5	7.4	12.5	15.0
											832			
	6	Sika	0.15	0,62	5	17.0	12.5	4.1	1.5	20	5.6	7.5	11.6	15.3
											238			
	7	Olio usato	0,075	0,62	2	19.0	4.4	5.0	1.7	30	11.0	15.5	21.0	27.8
											365			
	8	Olio usato	0,075	0,62	5	21.0	3.3	4.9	2.6	28	12.5	18.1	25.8	29.1
											788			
9	Olio usato	0.15	0,62	2	18.0	4.4	5.2	1.7	28	11.3	15.6	23.5	28.6	
										262				
10	Olio usato	0.15	0,62	5	19.5	3.6	5.9	2.2	32	14.3	18.4	25.9	32.7	
										889				
11	Olio usato	0.30	0,62	2	16.0	4.6	5.7	1.7	32	13.3	19.1	25.8	29.4	
										866				
12	Olio nuovo	0,075	0,62	2	20.5	2.5	5.6	2.2	26	10.8	14.3	20.8	30.1	
										840				
13	Olio nuovo	0,075	0,62	5	15.5	3.4	5.3	1.7	29	13.5	18.4	25.0	31.0	
										451				
14	Olio nuovo	0.15	0,62	2	22.0	3.5	5.9	2.0	28	11.6	17.6	23.8	30.6	
										694				
15	Olio nuovo	0.15	0,62	5	18.0	4.3	4.9	1.5	29	11.3	14.4	22.8	22.1	
										795				
16	Olio nuovo	0.30	0,62	2	16.0	5.7	6.1	1.7	32	13.5	17.1	26.3	29.1	
										811				
Gruppo 2	17	Olio usato	0.15	0,59	2	9.0	4.4	7.0	2.6	34	15.3	19.4	30.2	34.5
										298				
	18	Olio usato	0.30	0,59	2	9.0	4.8	6.9	2.6	32	12.8	19.7	26.5	30.1
										885				
19	Olio nuovo	0.15	0,59	2	9.0	4.6	6.4	2.8	33	15.6	22.0	28.9	34.6	
										745				
20	Olio nuovo	0.30	0,59	2	9.5	4.5	7.1	2.5	32	13.1	20.8	26.2	27.5	
										211				

Dagli esiti delle prove sono state tratte le seguenti conclusioni per le miscele del gruppo 1:

- Le prestazioni dell'olio motore usato e delle nuove miscele di olio motore sono risultate simili.
- L'olio motore usato ha agito come un plastificante chimico, migliorando la fluidità e quasi raddoppiando la lavorabilità, determinata attraverso la prova con il cono di Abrams (abbassamento da 10,5 cm a 18 cm).
- L'olio motore usato ha aumentato il contenuto d'aria della miscela di calcestruzzo fresca (quasi il doppio), mentre la miscela con aerante ha quasi quadruplicato il contenuto d'aria.
- L'olio motore usato ha comportato perdite medie del 21, 17 e 6% nei valori della resistenza alla flessione, della resistenza alla rottura a trazione e del modulo di elasticità. Le perdite corrispondenti quando è stata utilizzata la miscela con aerante sono rispettivamente del 33, 42 e 35%.
- L'olio motore usato ha mantenuto la resistenza alla compressione del calcestruzzo, mentre la miscela con aerante ha causato una perdita di circa il 50% della resistenza alla compressione a tutte le età.

Dopo aver valutato e confrontato i risultati del test, quando è stato utilizzato un rapporto acqua cemento di 0,59 per le miscele di olio, sono state tratte le seguenti conclusioni: (miscele di olio con la miscela di controllo di un rapporto di cemento acqua di 0,62):

- Le prestazioni dell'olio motore usato e delle nuove miscele di olio motore sono risultate simili.
- La fluidità della miscela di olio motore usata, misurata dalla prova di slump, è stata mantenuta simile a quella della miscela di controllo.
- Il contenuto d'aria della miscela di olio motore usato è quasi il doppio di quello della miscela di controllo.
- L'olio motore usato con un rapporto acqua cemento di 0,59 ha mantenuto la resistenza alla flessione, la resistenza alla rottura a trazione e il modulo di elasticità della miscela di controllo con un rapporto acqua cemento di 0,62.
- La resistenza alla compressione del calcestruzzo a 28 e 90 giorni della miscela di olio motore usato con un rapporto acqua cemento di 0,59 è migliorata di quasi il 20% rispetto alla miscela di controllo con un rapporto acqua cemento di 0,62.

Nonostante le implicazioni positive dei risultati dei test, sono necessarie ulteriori ricerche prima di raccomandare l'uso degli scarti di olio motore come miscela nell'industria del calcestruzzo.

1.6.7 LCD (Liquid Crystal Display)

Dalla tesi di Mengucci Michela “Valorizzazione dei rifiuti RAEE in diverse catene di valore: effetto dell’impiego di frammenti LCD in materiali da costruzione” [27] si evince la possibilità di riutilizzare frammenti di LCD di scarto come additivo aerante. Infatti, dalle conclusioni di quest’ ultima risulta che:

- E’ possibile definire accettabile il lavaggio fatto sul materiale a seguito del contatto con l’acido solforico, per rimuoverlo in modo da non creare rischi dovuti alla formazione di ettringite espansiva;
- L’estrazione dell’indio, elemento prezioso contenuto negli LCD si dimostra efficace in quanto si riesce ad ottenerne una rimozione tale da portarne il contenuto da circa il 2.2% iniziale fino allo 0.5% finale a valle della lisciviazione acida, dati confermati dall’analisi elementale e dall’analisi ai raggi X;
- La presenza di quantitativi elevati di LCD ha determinato un abbassamento delle resistenze originando comunque materiali idonei all'utilizzo;
- Relativamente alle proprietà pozzolaniche dell’LCD è stato verificato che esso, seppure in minima parte, permette lo sviluppo delle reazioni di idratazione: nel provino dove è stato forzato lo sviluppo dei calcio silicati idrati secondari miscelando idrossido di calcio e LCD si assiste ad una percentuale del 2.85% di idrossido di calcio legato in prodotti di idratazione, allo stesso tempo però si può vedere anche del materiale amorfo, quindi non legato, che potrebbe indicare la presenza di qualche elemento che blocca l'idratazione, probabilmente i cristalli liquidi.

2. PARTE SPERIMENTALE

2.1 LCD COME ADDITIVO

Nella parte sperimentale si analizza la possibilità dell'utilizzo di LCD (Liquid Crystal Display), aggiunto in diverse percentuali nell'impasto di una malta cementizia, con lo scopo di dimostrare che, dopo gli opportuni pretrattamenti, è adatto per sostituire un additivo aerante.

In particolare, per dimostrarne l'efficacia come additivo aerante, si studia la porosità dei campioni effettuando le prove di porosimetria e assorbimento capillare.

2.2 CARATTERISTICHE DEI PROVINI [28]

I provini che vengono utilizzati nella sperimentazione sono i seguenti:

RIF: acqua, cemento, sabbia, superfluidificante

RIF AEA: acqua, cemento, sabbia, superfluidificante, aerante

LCD 0,5: acqua, cemento, sabbia, superfluidificante, LCD 0,5%

LCD 1: acqua, cemento, sabbia, superfluidificante, LCD 1%

LCD 2: acqua, cemento, sabbia, superfluidificante, LCD 2%

LCD 4: acqua, cemento, sabbia, superfluidificante, LCD 4%

2.2.1 MATERIALI UTILIZZATI PER IL CONFEZIONAMENTO DEI PROVINI:

- Schermi LCD
- Acqua
- Sabbia del Po
- Additivo superfluidificante Dynamon SP1
- Additivo aerante Mapeair AE2
- Cemento CEM 52.5R

LCD

Per ottenere il pannello a cristalli liquidi si è partiti dal dispositivo intero smaltito come rifiuto, principalmente schermi per computer. L' LCD si può ritenere un materiale opportuno per l'utilizzo in materiali da costruzione in quanto costituito di vetro, quindi di silice amorfa, però utilizzandolo nella sua interezza presenta anche materiali polimerici che compromettono lo sviluppo delle resistenze meccaniche nel materiale.

Dopo la lavorazione dei display e l'estrazione dell'indio è stato utilizzato l'LCD come sostituto del legante, con una granulometria inferiore ai 75 µm. [28]

ACQUA

L'acqua è un ingrediente fondamentale per la realizzazione di tutte le fasi di produzione dei provini: dal lavaggio dei frammenti venuti a contatto con l'acido solforico alla preparazione delle paste e delle malte. L'acqua che è stata utilizzata è quella di rubinetto.

SABBIA DEL PO

L' aggregato utilizzato è la sabbia del PO; essa è di origine alluvionale ed è di colore grigio con grano arrotondato. La scelta è ricaduta su questo tipo di sabbia poiché ha un contenuto di silicio maggiore del 75%, quindi è quella che più si avvicina alle caratteristiche dell'LCD, costituito da un 93% di vetro circa.

Additivo superfluidificante Dynamon SP1

In questo caso vengono utilizzati due additivi: un aerante e un superfluidificante.

Data la natura degli ingredienti coinvolti, sabbia mediamente fine e cemento di tipo I, è necessario aumentare la lavorabilità dell'impasto: questi additivi, a base di polimeri idrosolubili, impediscono la coesione delle particelle di cemento durante il getto. Per la realizzazione delle malte è stato utilizzato il Dynamon SP1 della MAPEI, un additivo composto da una soluzione acquosa di polimeri acrilici. [28]

Additivo aerante Mapeair AE2

È il secondo additivo utilizzato, viene applicato su un solo campione (RIF AEA) ed è utilizzato come riferimento con cui confrontare i provini con diverse percentuali di LCD, e per vedere se le prestazioni del campione di riferimento con l'aerante sono simili a quelle dei campioni confezionati con le diverse percentuali di LCD. [28]

Cemento CEM 52.5R

La norma europea UNI EN 196 [29], cataloga i cementi in 5 tipi principali, in base alle diverse composizioni:

- CEM I, cemento Portland con non meno del 95% di clinker, la parte restante formata da elementi secondari. In esso gli additivi devono restare sotto all'1%.
- CEM II, cemento Portland di miscela (con 17 sottotipi) il clinker deve costituirne almeno il 65%. Nei sottotipi varia la percentuale dei costituenti.
- CEM III, cemento d'altoforno, con 3 sottotipi, in questi il clinker è in quantità decisamente più bassa, ma superiore al 5%. Cambiano però i livelli dei vari componenti come la loppa d'altoforno. I sottotipi si differenziano in base alla sua percentuale: sottotipo A con la loppa al 36-65%; sottotipo B con la loppa al 66-80%, ed infine sottotipo C con la loppa al 81-95%.
- CEM IV, cemento pozzolanico, con due sottotipi. Nel primo (A) il contenuto di clinker è tra il 65 e 89%. Nel sottotipo B, invece, varia tra il 45% e il 64%. Una miscela di microsilice, di cenere silicica e pozzolana naturale o industriale, costituisce il minerale come costituente secondario, presente fino al 5%.
- CEM V, cemento composito con 2 sottotipi. Il contenuto di clinker nel primo sottotipo è tra il 40% e il 64%, nel secondo è minore, tra il 20% e il 39%. Inoltre, sono presenti in miscela: la loppa, la pozzolana e la cenere silicica, come costituenti minerali. Il loro tenore deve essere inferiore al 5%.

Un'altra normativa europea è la UNI EN 197/1 [30], che permette di suddividere i cementi in altre sei classi, legate ai livelli di resistenza meccanica a compressione: 35.5 N, 32.5 R, 42.5 N, 42.5 R, 52.5 N, 52.5 R. Dove il numero è inteso in Newton (unità di misura della Forza, nel sistema internazionale) su mm², cioè forza su superficie, ovvero pressione.

Le prove sono eseguite in laboratorio dopo 28 giorni dalla creazione del calcestruzzo, in modo da avere un riferimento identico per tutti, ma anche un buon livello di idratazione.

I valori rappresentano le soglie minime per rientrare nella classe.

La lettera N o R è indicativa delle prestazioni meccaniche alle brevi stagionature.

Tabella 7: Classi di resistenza in base alla normativa UNI EN 197/1

Classe di resistenza	Resistenza a compressione (MPa)			
	Resistenza iniziale		Resistenza normalizzata	
	2 giorni	7 giorni	28 giorni	
32,5 N	-	≥16,0	≥32,5	≤52,5
32,5 R	≥10,0	-		
42,5 N	≥10,0	-	≥42,5	≤62,5
42,5 R	≥20,0	-		
52,5 N	≥20,0	-	≥52,5	-
52,5 R	≥30,0	-		

Il cemento utilizzato per il confezionamento dei provini è il CEM I 52.5R.

L' LCD, per essere utilizzato come additivo nella malta cementizia, ha subito i seguenti pretrattamenti:

- Triturazione;
- Macinatura;
- Estrazione dell'indio;
- Lavaggio e asciugatura;
- Setacciatura finale.

Le miscele sono state confezionate rispettando i seguenti rapporti: **[28]**

- Rapporto acqua su cemento a/c: 0,6
- Rapporto inerte su cemento i/c = 3

Gli additivi sono stati aggiunti rispettando le seguenti quantità:

- Quantità superfluidificante: da 0,6 L a 1,2 L ogni 100 kg di cemento
- Quantità aerante: da 15 g a 100 g ogni 100 kg di cemento

Materiali utilizzati:

- Cemento CEM I 52.5R colacem → Densità = 3,1 g/cm³
- Sabbia silicea del Po 0-0.9 → Densità = 2,65 g/cm³
- Acqua di rubinetto → Densità = 1 g/cm³
- LCD (< 75 µm) → Densità = 2,65 g/cm³
- Superfluidificante MAPEI dynamon SP1
- Aerante MAPEI mapeir AE2

2.2.2 MIX DESIGN: [28]

Tabella 8: Dosaggi delle miscele

	ACQUA g/L	CEMENTO g/L	LCD fine g/L	AGGREGATO g/L	SUPERFLUIDIFICANTE ml/L	AEA ml/L	SLUMP mm
RIF	270	450	0	1350	2,99	0	115,5
RIF AEA	270	450	0	1350	2,99	0,9	175,0
LCD 0,5	270	450	2,25	1350	2,99	0	119,0
LCD 1	270	450	4,5	1350	2,99	0	121,0
LCD 2	270	450	9	1350	2,99	0	126,5
LCD 4	270	450	18	1350	2,99	0	147,0

Dalla tabella 8 è evidente che lo slump, e di conseguenza la lavorabilità, aumenta all'aumentare della percentuale di LCD aggiunto, ma comunque non si riesce ad avvicinare molto alla lavorabilità del provino confezionato con l'additivo aerante, è necessario sottolineare come però l'aerante sia stato aggiunto in percentuale massima.

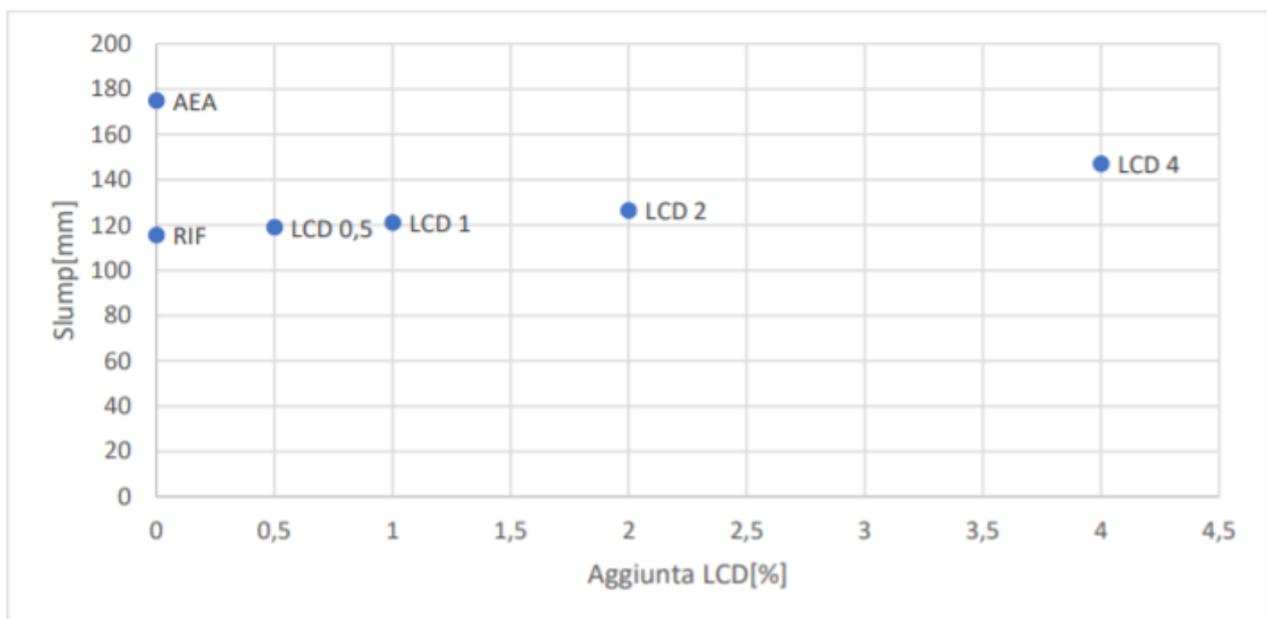


Figura 6: Andamento dello slump rispetto alla percentuale di LCD aggiunto in peso

2.3 METODI DI CARATTERIZZAZIONE, RISULTATI OTTENUTI E DISCUSSIONE

2.3.1 RESISTENZA MECCANICA

La resistenza meccanica è il massimo sforzo che un materiale, sotto forma di un provino, è in grado di sopportare prima di arrivare a rottura.

A seconda che lo sforzo applicato sia di compressione o di flessione, si parlerà di resistenza meccanica a compressione (R_c) o di resistenza meccanica a flessione (R_f).

La resistenza a trazione, pur essendo molto minore di quella a compressione, rappresenta un parametro significativo per la caratterizzazione del calcestruzzo, perché da essa dipende la deformabilità e la fessurazione del sistema strutturale.

In questo caso i campioni sono stati sottoposti a prove meccaniche di flessione e poi di compressione.

Di seguito si riportano i risultati delle resistenze ottenuti dopo 28 giorni di stagionatura.

RESISTENZE A FLESSIONE A 28 gg

Tabella 9: Variazioni percentuali delle resistenze a flessione a 28gg

NOME	RESISTENZA A FLESSIONE [MPa]	RESISTENZA A FLESSIONE [%]
RIF	1,64	100,0%
RIF AEA	0,70	-57,1%
LCD 0,5	1,67	+2,3%
LCD 1	1,56	-4,8%
LCD 2	1,43	-12,6%
LCD 4	1,29	-21,4%

Le resistenze a flessione dopo 28 giorni di stagionatura hanno un andamento decrescente, tranne quella del provino confezionato con una quantità di LCD pari allo 0,5%, il quale manifesta una resistenza a flessione a 28 gg maggiore del provino di riferimento. Il provino con l'additivo aerante manifesta un calo del 57,1% rispetto al riferimento.

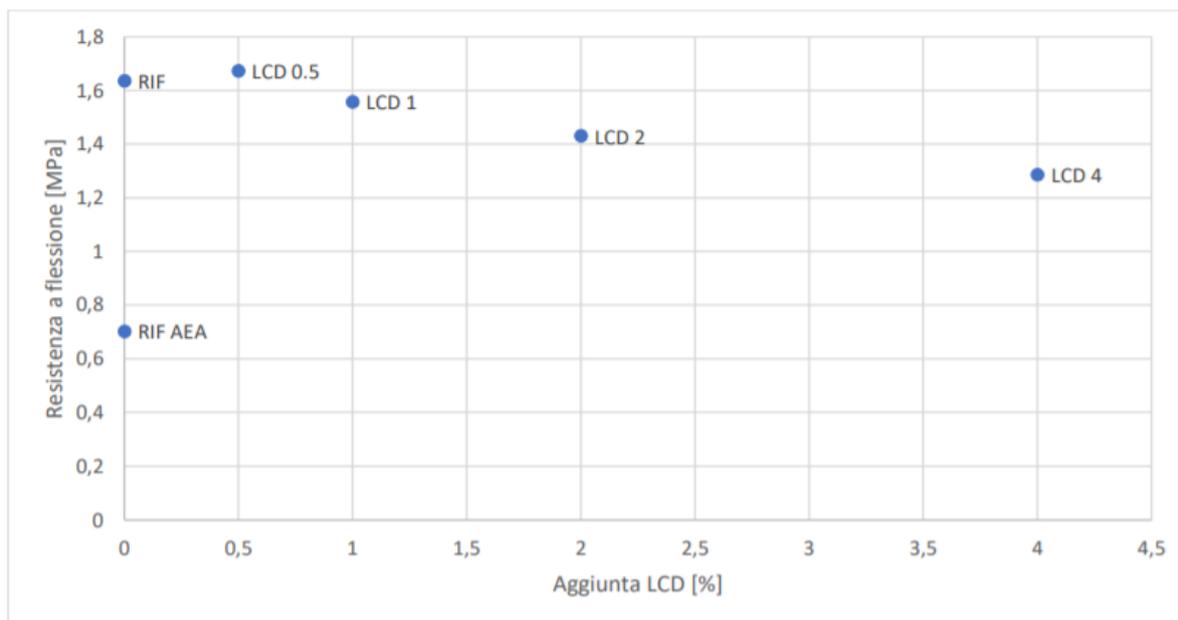


Figura 7: Andamento resistenza a flessione

RESISTENZE A COMPRESSIONE A 28 gg

Tabella 10: Variazioni percentuali delle resistenze a compressione a 28gg

NOME	RESISTENZA A COMPRESSIONE [MPa]	RESISTENZA A COMPRESSIONE [%]
RIF	63,86	100,0%
RIF AEA	19,56	-69,4%
LCD 0,5	61,12	-4,3%
LCD 1	63,78	-0,1%
LCD 2	58,65	-8,2%
LCD 4	51,52	-19,3%

L'andamento delle resistenze a compressione a 28 giorni di stagionatura è simile a quello delle resistenze a flessione a 28 giorni di stagionatura; solo che, in questo caso, il provino confezionato con una percentuale di LCD pari all' 1% risulta avere una resistenza quasi uguale a quella del provino di riferimento, come il provino LCD 0,5. I provini con 2 e 4% invece rispettivamente hanno una perdita di resistenza meccanica pari all'8 ed il 19% rispetto al provino di riferimento.

Anche in questo caso il provino con l'aerante manifesta un calo del 69,4% rispetto al riferimento.

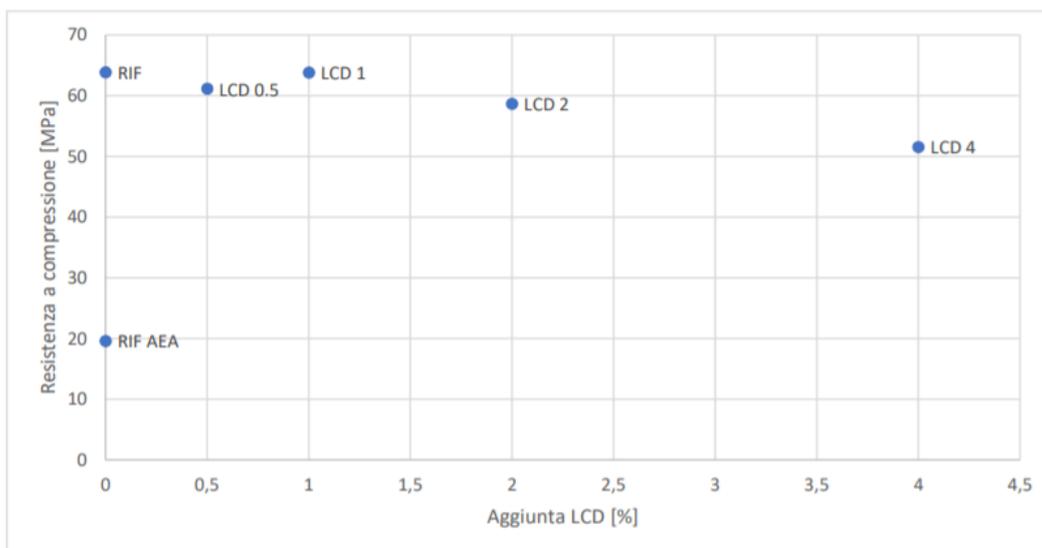


Figura 8: Andamento resistenza a compressione

2.3.2 DENSITÀ

La densità è la massa di malta che si ha in un certo volume unitario. La densità è stata calcolata sul provino intero con volume 40x40x160 mm.

DENSITA' STATO INDURITO A 28 gg

La densità allo stato indurito si calcola pesando i provini a 28 giorni e dividendo il peso per il volume unitario di ogni provino (40x40x160 mm).

Tabella 11: Variazioni percentuali delle densità allo stato indurito

NOME	DENSITA' STATO INDURITO [kg/m ³]	DENSITA' STATO INDURITO [%]
RIF	2084	100,0%
RIF AEA	1455	-30,2%
LCD 0,5	2066	-0,9%
LCD 1	2105	+1,0%
LCD 2	2036	-2,3%
LCD 4	1894	-9,1%

Dopo 28 giorni di stagionatura le densità delle malte, come si nota dai risultati riportati in tabella, risultano avere più o meno lo stesso valore del provino di riferimento, con solo delle leggere variazioni; tranne il provino confezionato con l'additivo aerante che risulta avere una diminuzione della densità del 30,2%.

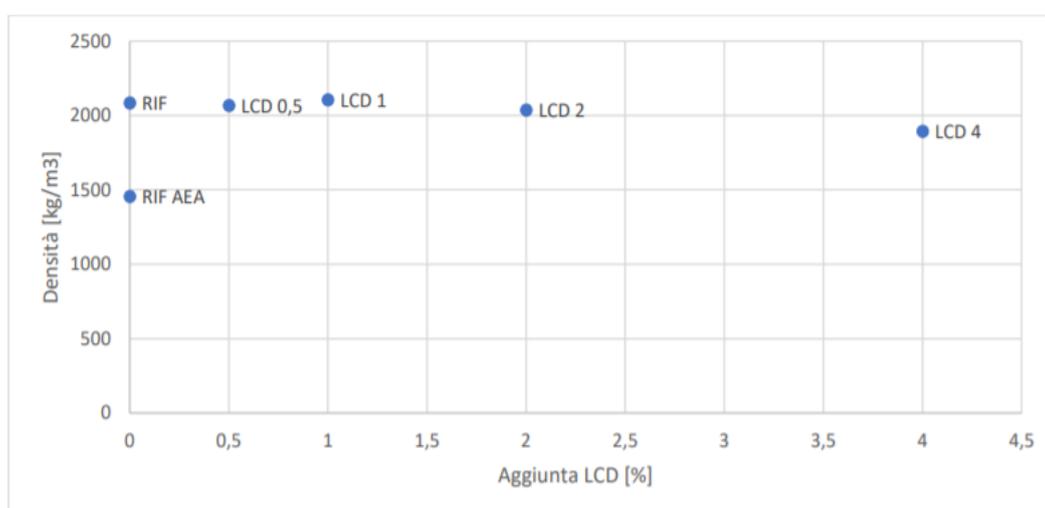


Figura 9: Andamento della densità

2.3.3 POROSITÀ

La porosità di un materiale è una grandezza scalare ed è genericamente definita come il rapporto tra il volume dei vuoti (pori) e il volume totale del materiale considerato. Le resistenze meccaniche a compressione e flessione, la resistenza all'usura e al degrado, i fenomeni di trasporto di materia ed energia sono strettamente legati al numero di vuoti, alla forma, alla loro distribuzione dimensionale e connessione. Se da una parte risulta fondamentale conoscere la composizione chimica e/o mineralogica di un materiale per poter capire le sue caratteristiche macroscopiche, dall'altra è altrettanto fondamentale studiare quello che può essere definito come il "componente non componente" della microstruttura, cioè lo spazio "vuoto", la sua porosità.

Nel calcestruzzo, la porosità può essere di cinque tipologie:

- quella dovuta alla insufficiente compattazione del conglomerato e quindi alla incompleta espulsione di aria intrappolata dal calcestruzzo fresco; si tratta di macrovuoti visibili ad occhio nudo da circa 1 mm a qualche decina di mm;
- la porosità eventualmente presente all'interno degli aggregati lapidei, per una massa volumica apparente inferiore a quella assoluta, e che può raggiungere una frazione ragguardevole nei cosiddetti inerti leggeri con miglioramento delle proprietà termoisolanti ed una riduzione delle prestazioni meccaniche;
- la porosità generata dall'inglobamento di aria, in forma di microbolle sferiche di circa 100-300 μm visibili al microscopio ottico, grazie alla presenza di additivi aeranti per assicurare un'adeguata resistenza alla formazione di ghiaccio in servizio;
- la porosità presente tra le particelle che compongono la pasta di cemento come pori di forma irregolare, con dimensione compresa tra 0,1 μm e 10 μm e visibili al microscopio elettronico, nota come porosità capillare e fortemente correlata con la composizione (rapporto acqua/cemento) e la stagionatura del calcestruzzo (grado di idratazione);
- quella presente all'interno dei prodotti idratati solidi, ed in particolare del C-S-H detto in passato gel tobermoritico, nota come porosità del gel, con dimensione di 1-10 nm, non visibile con il microscopio elettronico, ma determinabile indirettamente attraverso misure di adsorbimento di sostanze gassose come azoto, elio, o vapor acqueo. **[3]**

POROSIMETRIA

La porosimetria è una tecnica analitica che viene usata per determinare i vari aspetti quantificabili di un materiale poroso, come diametro dei pori, volume totale dei pori aperti, superficie, densità di bulk e densità assoluta.

Questa prova consiste nell'introdurre nel materiale da testare un portacampione (dilatometro), riempirlo con un liquido che abbia un'elevata tensione superficiale cioè che non bagni il materiale in questione. L'elevata pressione, indotta da un pistone esterno, è necessaria per contrastare la tensione superficiale del liquido, che da sola non permetterebbe al liquido di penetrare all'interno dei pori del materiale. In questo lavoro il liquido utilizzato è mercurio, per cui si parla di porosimetria ad intrusione di mercurio.

Lo strumento utilizzato per fare questa prova è il porosimetro. (figura 10)



Figura 10: Porosimetro

Conoscendo la pressione del liquido, si ottengono le informazioni riguardanti la porosità caratteristica del materiale elaborando i dati secondo l'equazione di Washburn, che descrive il bilanciamento delle forze nei materiali aventi pori cilindrici:

$$Pl - Pg = \frac{4\sigma \cos\theta}{Dp}$$

Dove:

P_l è la pressione del livello rilevata misurata in MPa;

P_g è la pressione del gas presente all'interno dei pori, pari a 0 atm, in quanto il liquido viene introdotto nel campione posto sottovuoto;

σ è la tensione superficiale del liquido, pari a 480 mN/m per il mercurio sottovuoto;

ϑ è l'angolo di contatto di intrusione del liquido, approssimativamente a 140° per il mercurio

D_p è il diametro dei pori, misurato in μm .

Effettuando le dovute sostituzioni e approssimazioni, si ricava la seguente equazione:

$$D_p = \frac{1470}{P_l} [kPa * \mu m]$$

Quindi, ad ogni incremento di pressione del liquido inserito viene rilevato il volume incrementale dei pori (riportato in mm^3/g) e la dimensione dei pori interessati dalla rilevazione (in base al loro diametro, misurato in μm).

RISULTATI OTTENUTI:

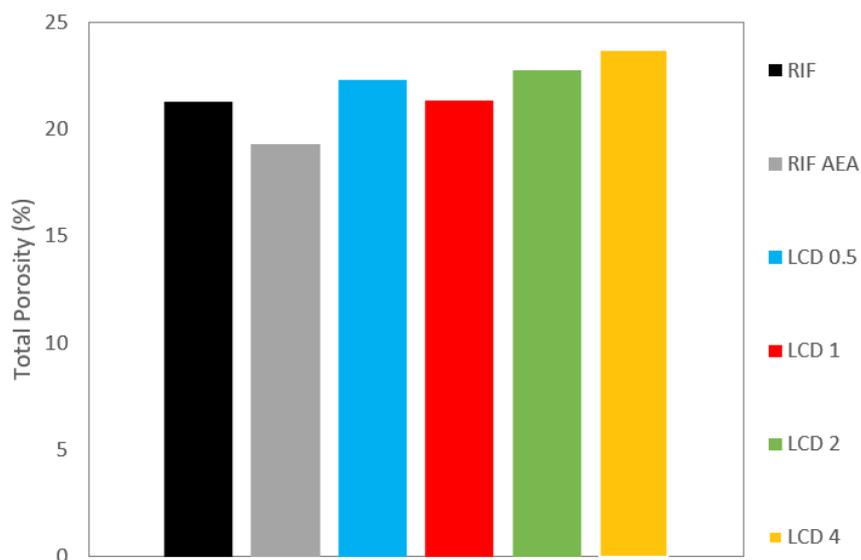


Figura 11: Porosità totale

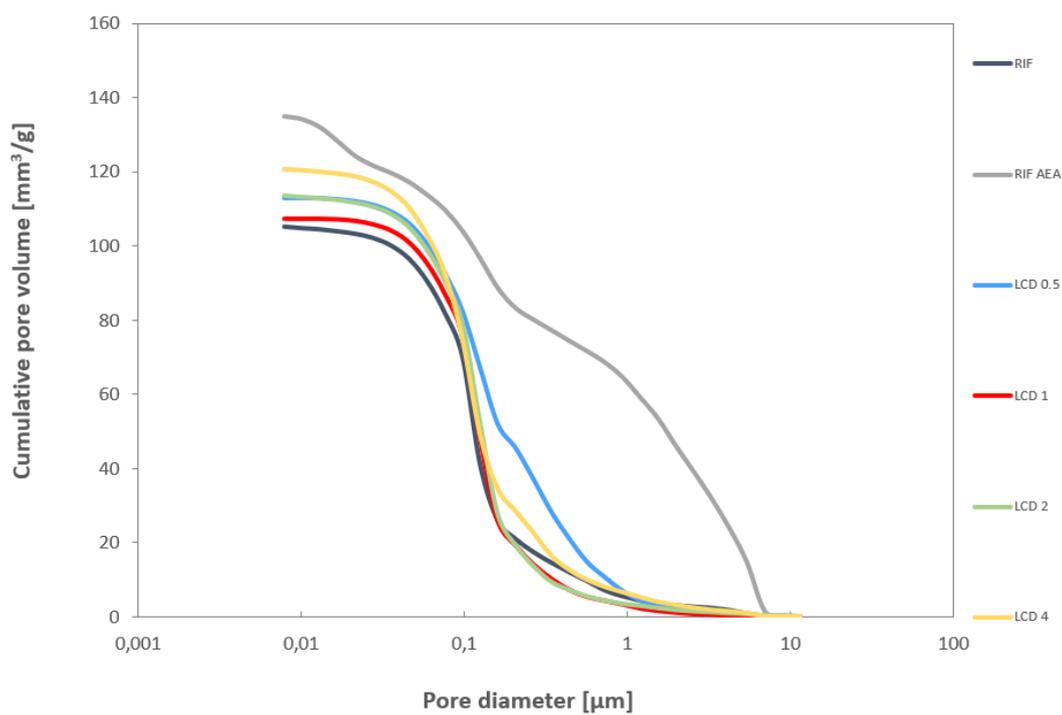


Figura 12: Curva volume cumulativo dei pori

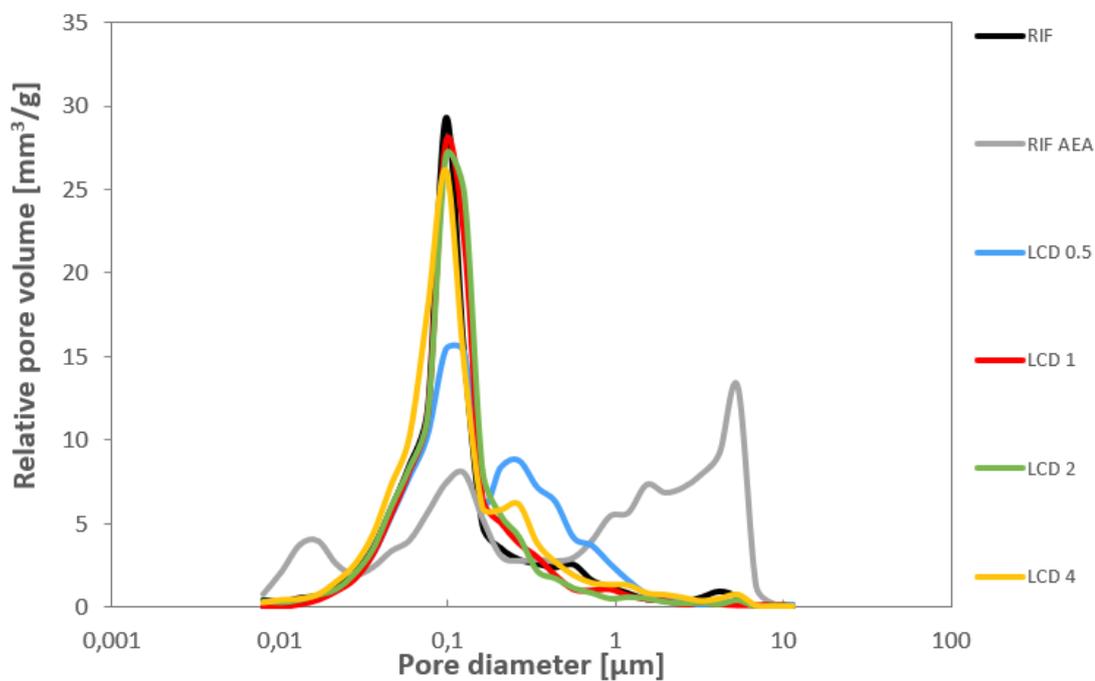


Figura 13: Curva volume relativo dei pori

Dalla figura 11 si deduce che il provino confezionato con l'additivo aerante ha una porosità totale aperta minore rispetto agli altri (19,29%); infatti, esso è costituito da pori non interconnessi tra loro. Di contro, il provino con porosità totale aperta maggiore è l'LCD 4 (23,74 %). L' LCD 0,5, 1 e 2 presentano, rispettivamente, una porosità totale di 22,3%, 21,7% e 22,75%, mentre il riferimento ha un valore di 21,28%.

Dal grafico 12 si osserva che, come ci si poteva aspettare, il provino di riferimento ha un volume cumulativo totale di pori minore rispetto a tutti gli altri campioni.

Il provino confezionato con l'aerante, pur avendo una porosità aperta totale rilevata più bassa rispetto agli altri, ha valori di volume cumulativo molto alto, soprattutto nel range di diametro che va da 0,2 a 11 micrometri. Questo è in linea con il fatto che il provino contenente l'additivo aerante ha una resistenza meccanica a compressione a 28 giorni di maturazione più bassa rispetto agli altri, poiché un materiale più poroso ha una resistenza meccanica minore rispetto ad un materiale meno poroso.

Per quanto riguarda gli altri provini (LCD 0,5, LCD 1, LCD 2, LCD 4) si può rilevare che all'aumentare della percentuale di LCD aumenta leggermente il diametro critico dei pori.

Nel grafico 13 è possibile notare che il provino di riferimento, LCD 1, LCD 4 ed LCD 2 hanno tutti un solo picco, infatti quando la cumulativa è lineare, si ha un grafico unimodale.

Il picco si trova in corrispondenza del valore di 0,1 μm ; ciò indica che è la dimensione prevalente dei pori che costituiscono il materiale.

Il provino LCD 0,5 ha un andamento del grafico bi-modale, ciò vuol dire che ha due picchi: uno in corrispondenza di 0,1 μm e l'altro a 0,26 μm .

Infine, il provino confezionato con l'additivo aerante risulta avere diversi picchi, quindi i pori sono più distribuiti, il più elevato in corrispondenza di 5,4 μm .

2.3.4 ASSORBIMENTO CAPILLARE

Quando una soluzione acquosa viene a contatto con un materiale poroso non saturo, può essere assorbita a causa di una depressione prodotta dall' "azione capillare" tra il liquido e la superficie dei pori del solido. In generale, i materiali da costruzione hanno un comportamento idrofilo.

Quando una goccia d'acqua entra in contatto con la superficie di un materiale idrofilo, grazie alle interazioni con il materiale, tende ad aumentare la superficie di contatto con il materiale stesso e a formare un angolo acuto.

In presenza di pori di piccole dimensioni, le interazioni tra il liquido e la superficie del materiale determinano una depressione che richiama l'acqua all'interno del poro stesso, consentendo la risalita del liquido attraverso il materiale. Nel caso di materiale idrorepellente, il suo comportamento è caratterizzato dalla tendenza del liquido a rendere minima la superficie di contatto con il materiale e a determinare un angolo di contatto maggiore di 90°.

La depressione P_{cap} (in Pa) che si genera in un capillare può essere calcolata attraverso l'equazione di Laplace-Washburn:

$$P_{cap} = \frac{(2\sigma \cdot \cos\theta)}{r}$$

Dove:

σ è la tensione superficiale dell'acqua;

θ è l'angolo di contatto tra il liquido e le pareti del poro;

r è il raggio del poro capillare.

Nel caso di materiale idrofilo, con $\theta < 90^\circ$ e $\cos \theta > 0$, P_{cap} è positiva ed indica una depressione che richiama l'acqua nel poro; in questo caso, la pressione capillare genera un flusso d'acqua verso l'interno del capillare. Questo è minore nel caso di un poro di dimensioni inferiori. Nel caso di materiale idrorepellente, P_{cap} è negativa e indica una pressione che tende ad espellere l'acqua dal poro. [7]

PROCEDURA DELLA PROVA:

Per preparare i provini alla prova di assorbimento capillare si eseguono i passaggi dettati dalla UNI-EN 15801 [31].

La superficie scelta per la determinazione dell'assorbimento d'acqua per capillarità deve essere liscia, perciò si leviga la superficie inferiore con la carta abrasiva, inoltre i provini devono essere privi di polvere, quindi si puliscono sia con pennello che con aria compressa.

Una volta tolta tutta la polvere si pesano. (PESO 1)

Il giorno seguente vengono pesati una seconda volta (PESO 2) per vedere se del limite dello 0,1% definito dalla normativa per considerare un campione secco è stato rispettato e si può quindi iniziare la prova.

Tabella 12: Pesi dei provini

PROVINI	PESO 1 (g)	PESO 2 (g)	DIFFERENZA IN PESO PERCENTUALE (%)
RIF A	228,20	228,17	0,0131
RIF B	265,53	265,50	0,0113
RIF AEA A	176,02	176,03	-0,0057
RIF AEA B	185,08	185,10	-0,0108
LCD 0,5 A	247,29	247,27	0,0081
LCD 0,5 B	255,49	255,47	0,0078
LCD 1 A	264,62	264,58	0,0151
LCD 1 B	246,34	246,30	0,0162
LCD 2 A	252,27	252,25	0,0079
LCD 2 B	248,37	248,34	0,0121
LCD 4 A	221,45	221,43	0,0090
LCD 4 B	217,02	217,00	0,0092

ESECUZIONE:

Una volta effettuate tutte le operazioni preliminari, sulla base di un contenitore si inserisce la carta filtro asciutta per uno spessore di circa 1 cm e si versa acqua finché la carta non risulti satura.

Successivamente, si collocano i provini essiccati, distanziati tra loro, al di sopra della carta. La condizione di saturazione della carta è mantenuta durante tutta la durata della prova aggiungendo acqua di volta in volta.

Al tempo t_0 , ovvero prima dell'inizio della prova, i provini si pesano, trovando la loro massa a secco (M_0), poi si mettono all'interno del contenitore con la superficie inferiore a contatto con la carta filtro e si avvia il cronometro. (figura 14).



Figura 14: Prova assorbimento acqua

Ad intervalli di tempo specifici (10 min, 20 min, 30 min, 60 min, 4 ore, 6 ore, 72 ore, 75 ore) si rimuovono i provini dalla bacinella, si asciuga rapidamente la loro superficie con un panno inumidito e si pesano gli stessi.

Tra una misurazione e l'altra viene chiuso il contenitore per evitare l'evaporazione dell'acqua.

La fine della prova si raggiunge quando la differenza tra due pesate successive (24 h) non è superiore all'1% della massa d'acqua assorbita dal provino. Se questa condizione non viene raggiunta, la prova deve essere terminata dopo 8 giorni.

La scelta degli intervalli di tempo dipende dal tipo di materiale inorganico poroso (porosità, condizione, dimensione) e dall'eventuale trattamento.

Dai valori di peso si può ricavare la quantità d'acqua assorbita per capillarità (Q_i) per unità di area al tempo t_i ($s^{1/2}$), attraverso la seguente formula: $Q_i = [(m_i - m_0) / A]$; esso corrisponde alla pendenza della retta che unisce i punti rappresentativi delle misurazioni effettuate negli intervalli di tempo.

Dove:

m_0 : è la massa del provino a secco, misurata in kg;

m_i : è la massa del provino bagnato al tempo t_i ($s^{1/2}$), misurata in kg;

A : è la superficie del provino a contatto con la carta da filtro, misurata in m^2 .

Per la determinazione della curva di assorbimento d'acqua capillare i valori di Q_i calcolati si riportano in un grafico in funzione della radice quadrata del tempo.

RISULTATI OTTENUTI

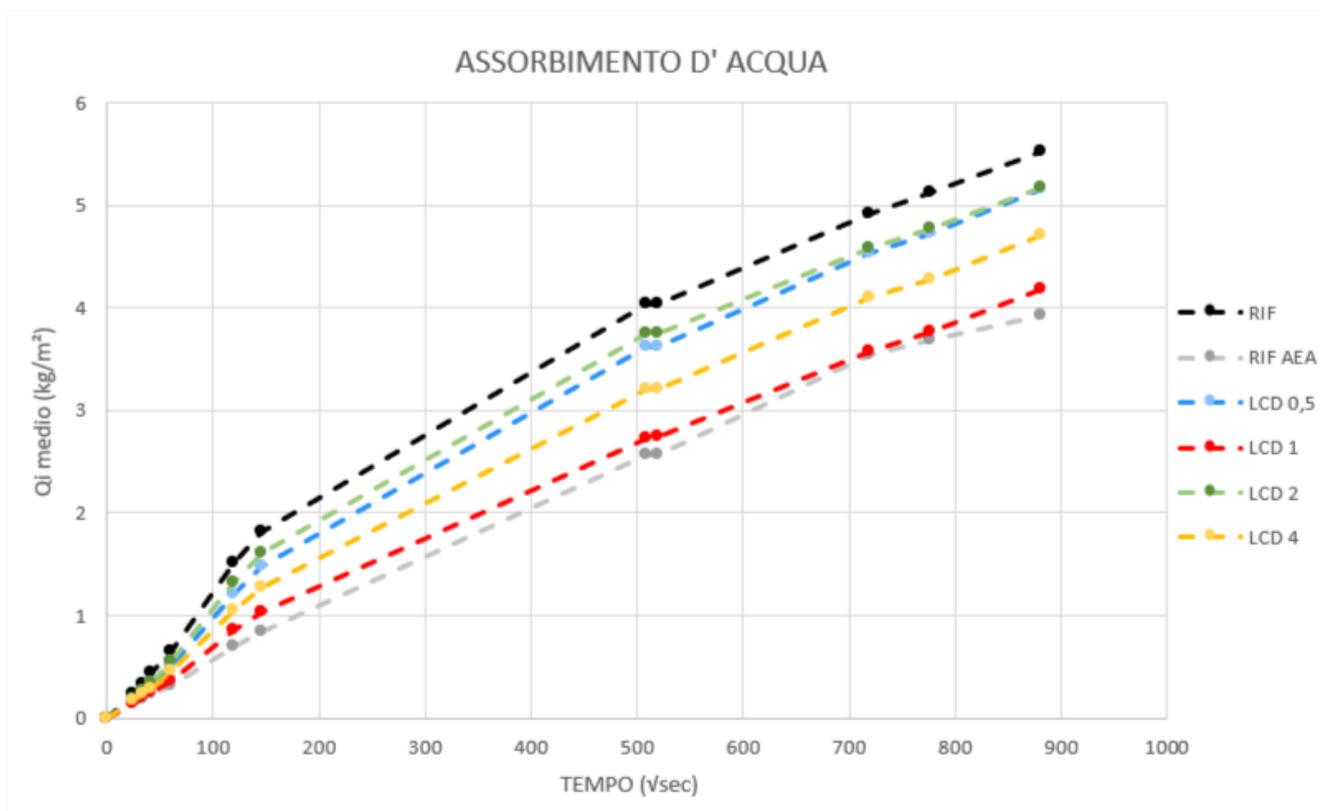


Figura 15: Curve di assorbimento d'acqua, valori medi

Il provino confezionato con l'additivo aerante, come ci si aspettava, è quello che ha assorbito meno acqua rispetto alle altre tipologie di provini (figura 15), poiché è costituito da pori non interconnessi tra di loro. Invece, il provino di riferimento, confezionato senza additivo aerante e senza LCD è quello che ha assorbito più acqua.

Per quanto riguarda i provini confezionati con l' LCD quello che ha assorbito una maggiore quantità d' acqua è stato il provino confezionato con una percentuale di LCD del 2% (LCD 2), seguito da LCD 0,5, LCD 4 e infine LCD 1.

Questo comportamento può essere giustificato dal fatto che nei provini contenenti l'LCD si sono formati pori chiusi durante la loro preparazione, a causa dei cristalli liquidi residui che, essendo tensioattivi, introducono all' interno dell'impasto una porosità chiusa.

In questo tipo di prova i pori chiusi non li riusciamo a considerare, in quanto l'acqua non può penetrare al loro interno.

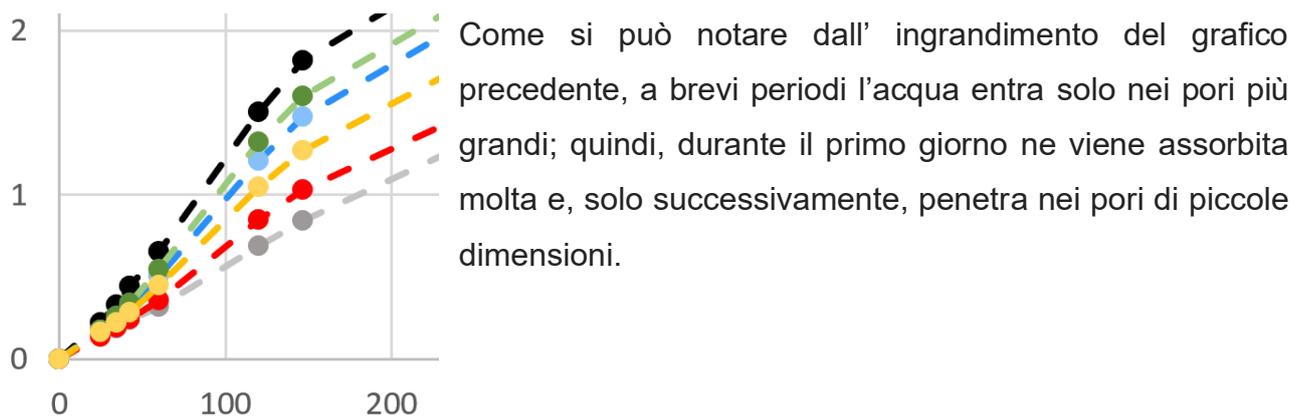


Figura 16: ingrandimento grafico assorbimento

2.4 CONCLUSIONI:

Come già accennato inizialmente, l'economia circolare è il fulcro sul quale si basa questa sperimentazione, ovvero, valorizzare dei rifiuti, in questo caso gli schermi LCD in un nuovo ciclo produttivo, evitando quindi di avviarli direttamente allo smaltimento.

In letteratura sono presenti diversi studi che trattano della possibilità di utilizzare rifiuti in materiali cementizi come additivi, si è quindi studiata la possibilità di rendere LCD un'alternativa ai tradizionali additivi aeranti.

Le conclusioni che si possono trarre da questa ricerca sono:

In riferimento allo slump e quindi alla lavorabilità, si può affermare che aumenta all'aumentare della percentuale di LCD dosata sul peso del legante (cemento), fino ad ottenere un aumento del 27,3% quando inserito al 4% in peso di legante, può essere considerato quindi un additivo fluidificante anche se per questo aspetto sono necessari ulteriori studi.

Il provino LCD 4 in termini di flessione, risulta avere una resistenza a 28 giorni più bassa del riferimento di 21,4%, mentre in termini di compressione si ha un calo del 19,3% rispetto al provino di riferimento.

In merito alla prova di assorbimento d'acqua sono stati ottenuti dei risultati contrastanti; ci si aspettava che i provini in cui è stato sostituito l'LCD assorbissero più acqua del riferimento, in quanto presentano una porosità maggiore, ma non è stato così. Questo può essere giustificato dal fatto che l'LCD non è molto affine all'acqua. Un altro fatto che può giustificare questo comportamento è che nei provini contenenti l'LCD, come già detto in precedenza, si sono venuti a formare pori chiusi, probabilmente dovuti ai cristalli liquidi residui rimasti, che avendo ancora delle tracce dei tensioattivi che li costituiscono (come gli additivi aeranti) introducono nell'impasto una porosità chiusa. La formazione di pori chiusi si può correlare ai valori di densità ottenuti a 28 giorni di maturazione (paragrafo 2.3.2), dove si può notare una diminuzione della densità nei provini contenenti l'LCD rispetto al riferimento. Il provino confezionato con additivo aerante, avendo pori chiusi ha assorbito meno acqua di tutti.

I pori chiusi non si possono né determinare attraverso la prova di assorbimento d'acqua, né attraverso la porosimetria, poiché la campionatura del materiale viene fatta prendendo un frammento piccolo, quindi, pur essendo una prova significativa, fornisce come risultato la porosità aperta del materiale.

È possibile stimare la porosità totale del materiale andando a valutare il decremento della densità del materiale che per LCD 4 è pari al 9,1% rispetto al riferimento.

Quindi si è dimostrato che l'LCD può essere utilizzato come additivo aerante pur non avendo le stesse prestazioni dell'additivo stesso. È bene ricordare però, che l'aerante utilizzato in questa sperimentazione è stato aggiunto nella percentuale massima definita dalla normativa.

3. BIBLIOGRAFIA e SITOGRAFIA

- [1]. J.K SHACKELFORD, *Scienza ed Ingegneria dei Materiali*, Milano: Pearson Paravia Bruno Mondadori (2009) – Edizione italiana a cura di Alberto D'Amore
- [2] <https://www.ingenio-web.it/23980-per-una-visione-sempre-piu-sostenibile-le-malte-di-cemento-con-inerti-polimerici>
- [3]. UNI EN 934-2 Admixtures for concrete, mortar and grout
- [4]. *Il nuovo calcestruzzo (quinta edizione)* - Mario Collepari, Silvia Collepari, Roberto Troli.
- [5]. *Il ruolo degli additivi nelle malte e calcestruzzi preconfezionati* – Mario Collepari
- [6]. Tavano S. “*Guida all’impiego degli additivi per calcestruzzo*” ITEC Editrice, 1986
- [7]. *Gli additivi per calcestruzzo* - Mario Collepari
- [8]. *Materiali da costruzione 1* – Bertolini, Carsana
- [9]. Viktor Mechtcherine, Istituto per materiali edili, Università tecnica di Dresda, Germania, “*Polimeri superassorbenti: un nuovo additivo per il calcestruzzo*”
- [10]. *Superabsorbent polymers to mitigate plastic drying shrinkage in a cement paste as studied by NMR*, Snoeck, D., Pel, L., De Belie, N. (2018), *Cement and Concrete Composites* 93, pp. 54-62
- [11]. *Prevention of autogenous shrinkage in high-strength mortars with saturated tea waste particles*. (2019). Jakhrani, S.H., Ryou, J.S., Atta-ur-Rehman, (...), Woo, B.H., Kim, H.G. *Materials* 12, 2654
- [12]. *Effect of saturated tea waste and perlite particles on early age hydration of high-strength cement mortars*. (2019) Jakhrani, S.H., Ryou, J.S., Atta-ur-Rehman, (...), Woo, B.H., Kim, H.G. *Materials* 12, 2269
- [13]. *Pilot trial on separation conditions for diaper recycling*, K.S. Kim, H.S. Cho (2017) *Waste Manag.*, 67 pp 11-19
- [14]. *Treatment of the biodegradable fraction of used disposable diapers by co-digestion with waste activated sludge*. M. Torrijos, P. Sousbie, M. Rouez, M. Lemunier, Y. Lessard, L. Galtier, A. Simao, J.P. Steyer (2014) *Waste Manag*, 34, pp 669-675
- [15]. *Treatment of Absorbent Sanitary Paper Products*, M.E. Conway, F. Jooste, M.D. Smith (1996)
- [16]. *Municipal solid waste as a resource: part 2 – case study in sustainable management*. J.-A. Cox, A. Druckman, D. Jesson, M. Mulheron, M. Smyth, H. Trew (2015). *Waste Resour. Manag.*, 168, pp. 115-130
- [17]. *Technological, environmental and social aspects of a recycling process of post-consumer absorbent hygiene products*. U. Arena, F. Ardolino, F. Di Gregorio. (2016) *J. Clean. Prod.*, 127, pp. 289-301

- [18]. *Recent technologies for treatment and recycling of used disposable baby diapers*. S.C. Khoo, X.Y. Phang, C.M. Ng, K.L. Lim, S.S. Lam, N.L. Ma. (2019). *Process Saf. Environ. Prot.*, 123, pp 116-129
- [19]. *Valorization of waste baby diapers in concrete*, H Karimi Q.L., Yu H J H Brouwers (2014) *Waste Manag*, 34 pp 669-675
- [20]. *Sustainable cement with Al-anodizing waste: Evaluating reactivity and feasibility as a shrinkage-compensating admixture*, Marcelo Tramontin Souza Lucas Onghero Wellington Longuini Repette Fabiano Raupp Pereira Antonio Pedro Novaesde Oliveira (2020), *Journal of Building Engineering*, Volume 30
- [21]. *Sustainable cement with Al-anodizing waste: Evaluating reactivity and feasibility as a shrinkage-compensating admixture*. Souza, M.T., Onghero, L., Repette, W.L., Raupp Pereira, F., de Oliveira, A.P.N. (2020). *Journal of Building Engineering* 30,101233
- [22]. *Calcined oyster shell powder as an expansive additive in cement mortar*. Seo, J.H., Park, S.M., Yang, B.J., Jang, J.G. (2019). *Materials* 12(8),1322
- [23]. *Reuse of de-inking sludge from wastepaper recycling in cement mortar products*, Yan, S., Sagoe-Crentsil, K., Shapiro, G. (2011). *Journal of Environmental Management* 92(8), pp. 2085-2090
- [24]. *Strategies for vehicle waste-oil management: a case study* M El-Fadel, R Khoury - *Resources, conservation and recycling*, 2001 – Elsevier
- [25]. *Effect of used engine oil on properties of fresh and hardened concrete*, Bilal SHamad Ahmad Arteil Mutassem El-Fadel (2003), *Construction and building materials*, Volume 17, pages 311-318.
- [26]. ASTM C260-81
- [27]. *“Valorizzazione dei rifiuti RAEE in diverse catene di valore: effetto dell’impiego di frammenti LCD in materiali da costruzione”* tesi di Mengucci Michela
- [28]. *“Additivi sostenibili per materiali da costruzione: aeranti, superfluidificanti e polimeri superassorbenti per matrici cementizie ricavati da rifiuti speciali”* tesi di Petrini Riccardo
- [29]. UNI EN 196
- [30]. UNI EN 197/1 Cemento-parte 1: Composizione, specifiche e criteri di conformità per i cementi.
- [31]. UNI-EN 15801, Determinazione dell’assorbimento dell’acqua per capillarità (conservazione dei beni culturali).

4. APPENDICE

Di seguito sono inseriti i grafici di assorbimento d'acqua relativi alle singole tipologie di provini e le relative tabelle.

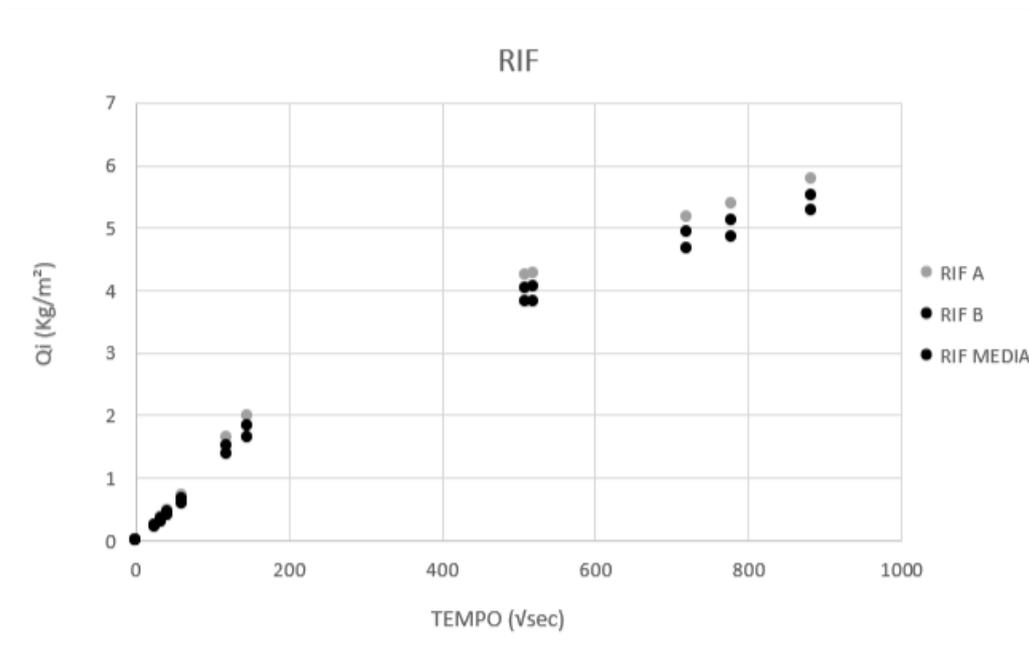


Figura 17: Valori di assorbimento d'acqua provino di riferimento

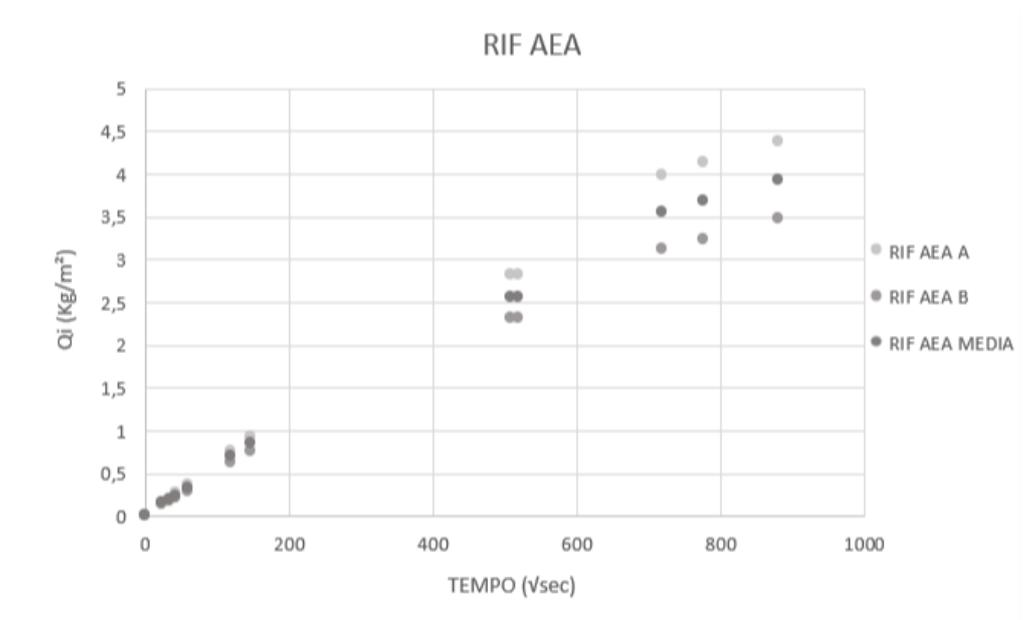


Figura 18: Valori di assorbimento d'acqua provino confezionato con additivo aerante

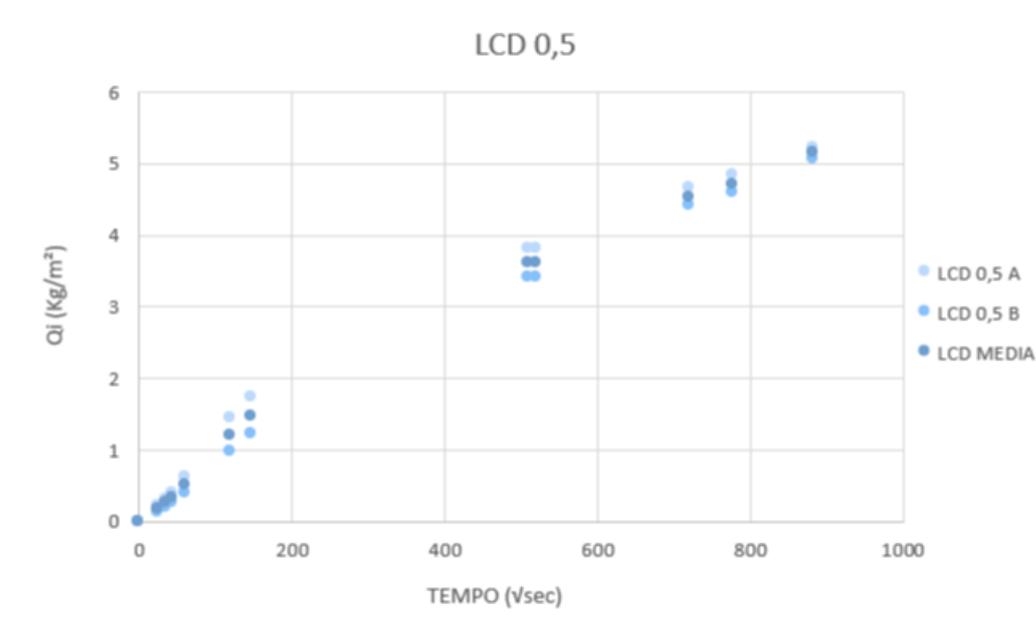


Figura 19: Valori di assorbimento d'acqua LCD 0,5

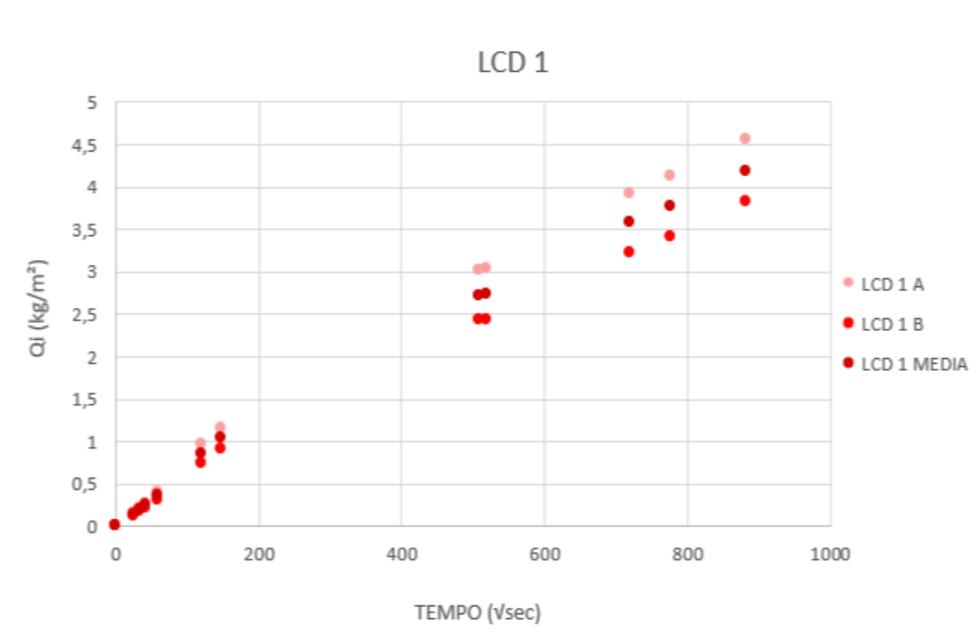


Figura 20: Valori di assorbimento d'acqua LCD 1

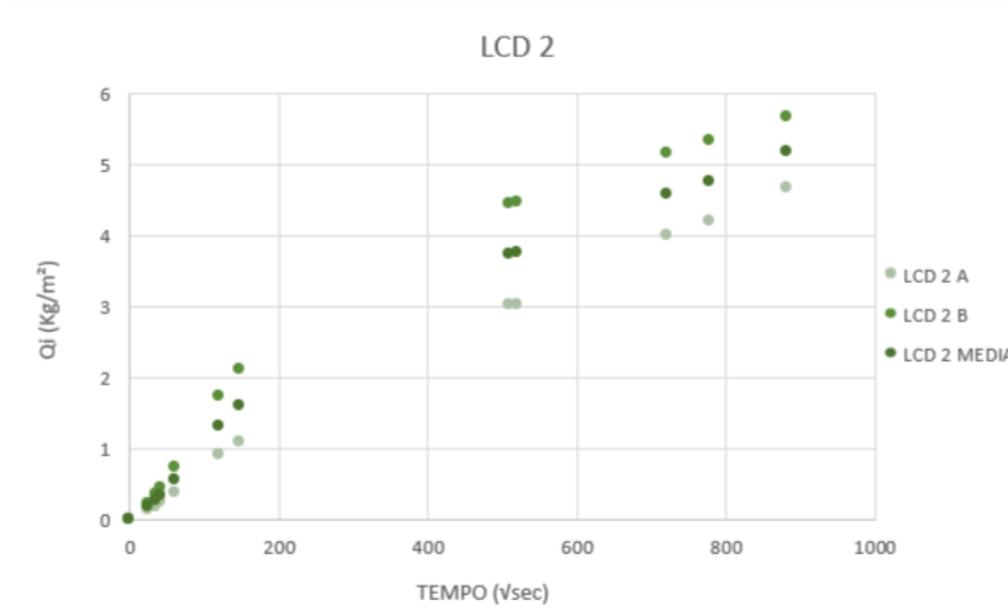


Figura 21: Valori di assorbimento d'acqua LCD 2

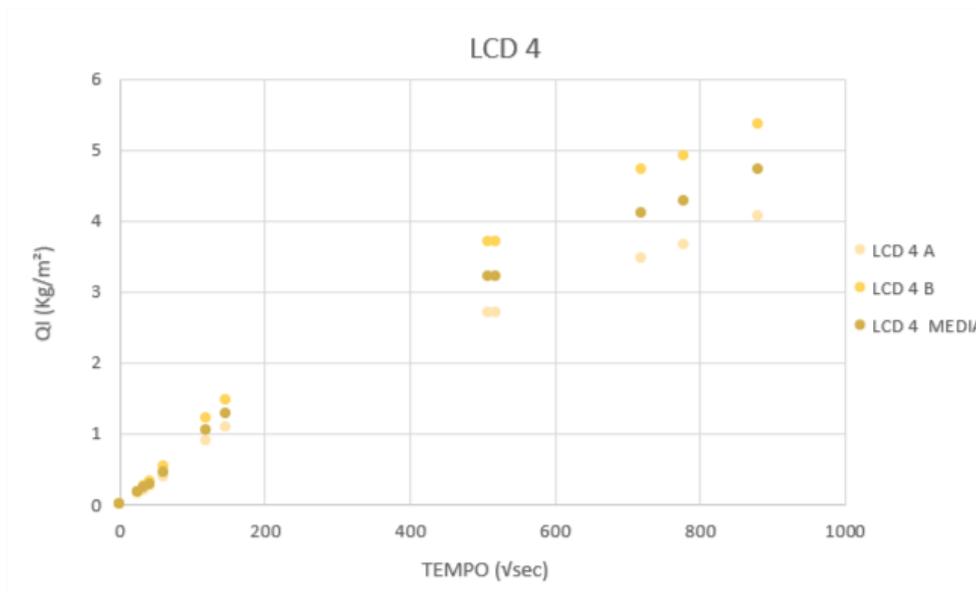


Figura 22: Valori di assorbimento d'acqua LCD 4

Tabella 13: Valori di Qi

tempo (sec)	0	600	1200	1800	3600	14400	21600	259200	270000	518400	604800	777600
tempo^0,5	0	24,4949	34,64102	42,42641	60	120	146,9694	509,1169	519,6152	720	777,6889	881,8163
RIF A	0	0,24375	0,3625	0,4875	0,71875	1,6375	1,98125	4,25	4,26875	5,175	5,375	5,775
RIF B	0	0,20625	0,3	0,4	0,5875	1,36875	1,65	3,80625	3,8125	4,6625	4,85625	5,2625
RIF AEA A	0	0,15	0,2	0,2625	0,35625	0,75625	0,93125	2,8125	2,8125	3,975	4,13125	4,36875
RIF AEA B	0	0,14375	0,18125	0,2125	0,28125	0,625	0,75	2,3125	2,3125	3,11875	3,23125	3,48125
LCD 0,5 A	0	0,21875	0,3125	0,39375	0,61875	1,4375	1,73125	3,8125	3,81875	4,65	4,83125	5,225
LCD 0,5 B	0	0,13125	0,2	0,25625	0,39375	0,975	1,21875	3,4125	3,4125	4,40625	4,6	5,06875
LCD 1 A	0	0,1625	0,21875	0,275	0,40625	0,95625	1,15	3,0125	3,03125	3,91875	4,125	4,55
LCD 1 B	0	0,11875	0,16875	0,2125	0,3125	0,74375	0,9125	2,43125	2,4375	3,225	3,40625	3,825
LCD 2 A	0	0,125	0,18125	0,2375	0,375	0,9	1,0875	3,03125	3,03125	3,99375	4,19375	4,675
LCD 2 B	0	0,23125	0,35	0,45	0,725	1,7375	2,1125	4,45625	4,4625	5,15	5,3375	5,675
LCD 4 A	0	0,15625	0,2	0,24375	0,375	0,88125	1,075	2,69375	2,70625	3,46875	3,65625	4,0625
LCD 4 B	0	0,175	0,25	0,325	0,525	1,2125	1,46875	3,7	3,70625	4,71875	4,9	5,35625

Tabella 14: Valori di Qi medio

tempo (sec)	0	600	1200	1800	3600	14400	21600	259200	270000	518400	604800	777600
tempo^0,5	0	24,4949	34,64102	42,42641	60	120	146,9694	509,1169	519,6152	720	777,6889	881,8163
RIF	0	0,225	0,33125	0,44375	0,653125	1,503125	1,815625	4,028125	4,040625	4,91875	5,115625	5,51875
RIF AEA	0	0,146875	0,190625	0,2375	0,31875	0,690625	0,840625	2,5625	2,5625	3,546875	3,68125	3,925
LCD 0,5	0	0,175	0,25625	0,325	0,50625	1,20625	1,475	3,6125	3,615625	4,528125	4,715625	5,146875
LCD 1	0	0,140625	0,19375	0,24375	0,359375	0,85	1,03125	2,721875	2,734375	3,571875	3,765625	4,1875
LCD 2	0	0,178125	0,265625	0,34375	0,55	1,31875	1,6	3,74375	3,746875	4,571875	4,765625	5,175
LCD 4	0	0,165625	0,225	0,284375	0,45	1,046875	1,271875	3,196875	3,20625	4,09375	4,278125	4,709375

5. RINGRAZIAMENTI

Giunta al termine di questo percorso di studi, volevo porgere i ringraziamenti a chi mi ha sempre sostenuta ed ha contribuito a raggiungere questo mio grande traguardo! Grazie alla mia relatrice, la professoressa Chiara Giosuè, che con la sua professionalità e pazienza ha permesso che io riuscissi nel migliore dei modi a svolgere e portare a termine questo lavoro di tesi.

Un grazie vorrei inoltre porgerlo alle correlatrici Maria Letizia Ruello e Alessia Amato.

Ai miei genitori: grazie al vostro sostegno, sia morale che economico sono riuscita ad arrivare fino a qui oggi. A voi devo tutto e non sarò mai in grado di ringraziarvi abbastanza. A voi che avete gioito con me ad ogni tappa di questo cammino. Spero di rendervi sempre più orgogliosi di me! A mio fratello Marcello, senza il quale non potrei vivere!

Ai miei nonni: il vostro amore non può essere paragonato a nessun altro: grazie per i vostri insegnamenti e per tutto l'amore che mi avete dato! In particolare, grazie a te nonno che da piccola mi facevi giocare con il cemento ed i vari attrezzi da muratore, sicuramente un po' è anche merito tuo se mi sono appassionata a questo mondo!

Al mio fidanzato Alessandro, per avermi sostenuto con il suo affetto, soprattutto nei momenti più duri e per avermi saputo regalare in ogni momento un sorriso anche con un semplice gesto. Ad Annarita, Enrico, Luca e Chiara che sono per me come una seconda famiglia!

A Lorena, che mi ha dato le giuste scosse per poter superare i momenti di maggior difficoltà e regalato stupende risate; non potevo chiedere compagna migliore in questo viaggio!

A Roberta, l'amica di una vita, per aver riso, pianto con me.

A Giada, il mio primo punto di riferimento ad Ancona!

A mia cugina Alessandra, per avermi sempre consigliata ed aiutata, soprattutto nella stesura di questa tesi.

Ai miei compagni di corso, in particolare Arianna ed Aurora, per aver condiviso insieme a me questo percorso tra sorrisi e preoccupazioni.

A Giulia e Alessio, sempre pronti a strapparmi un sorriso. Grazie soprattutto per avermi aiutato a passare l'ultimo esame.

Infine, un ringraziamento speciale alle mie coinquiline Emiliana, Martina e Marialaura che mi hanno sempre sostenuta, incoraggiata e consigliata!

A tutte le persone che non ho citato, familiari e amici, per non aver mai fatto mancare una parola di affetto e incoraggiamento in questi anni.

A chi ha creduto in me più di quanto non l'abbia fatto io! A chi invece, in me non ci ha creduto mai, spingendomi a dare sempre il meglio di me.

Ed infine, a me stessa, alle mie paure, ai miei sogni, che mi hanno spinto a superare quelli che credevo fossero i miei limiti. La salita è dura, ma quando arrivi in cima, il panorama è fantastico!

