



UNIVERSITÀ
POLITECNICA
DELLE MARCHE

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

Corso di laurea triennale in Ingegneria Civile ed Ambientale

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

**FRAMMENTI DI LCD DA RIFIUTI RAEE DOPO IL RECUPERO
DELL'INDIO: VALORIZZAZIONE IN SOSTITUZIONE DI LEGANTE
CEMENTIZIO IN MATERIALI DA COSTRUZIONE**

**LCD FRAGMENTS FROM WEEE WASTE AFTER INDIO RECOVERY:
EXPLOITATION IN REPLACEMENT OF CEMENT BINDER IN BUILDING
MATERIALS**

Relatrice:

Ing. Chiara Giosuè

Correlatrici:

Prof.ssa Maria Letizia Ruello

Prof.ssa Alessia Amato

Laurendo:

Del Cane Mattia

Anno Accademico 2019-2020

NOMENCLATURA

Di seguito si riporta la nomenclatura di tutte le miscele realizzate durante questa sperimentazione e dei materiali utilizzati per il loro confezionamento.

RIF	CEMI 52,5R+ acqua+ sabbia del Po
C10	CEMI 52,5R+ 10% in peso di lcd fine in sostituzione al CEM+ acqua+ sabbia del Po
C20	CEMI 52,5R+ 20% in peso di lcd fine in sostituzione al CEM+ acqua+ sabbia del Po
Ca10	CEMI 52,5R+ 10% in peso di carbonato di calcio (CaCO_3) in sostituzione al CEM+ acqua+ sabbia del Po
Ca20	CEMI 52,5R+ 20% in peso di carbonato di calcio (CaCO_3) in sostituzione al CEM+ acqua+ sabbia del Po
A10	CEMI 52,5R+ acqua+ sabbia del Po+ 10% in peso di lcd grossolano in sostituzione alla sabbia del Po
A20	CEMI 52,5R+ acqua+ sabbia del Po+ 20% in peso di lcd grossolano in sostituzione alla sabbia del Po
A30	CEMI 52,5R+ acqua+ sabbia del Po+ 30% in peso di lcd grossolano in sostituzione alla sabbia del Po
A40	CEMI 52,5R+ acqua+ sabbia del Po+ 40% in peso di lcd grossolano in sostituzione alla sabbia del Po
C10A40	CEMI 52,5R+ 10% in peso di lcd fine in sostituzione al CEM+ acqua+ sabbia del Po+ 40% in peso di lcd grossolano in sostituzione alla sabbia del Po

Sommario

1. INTRODUZIONE	5
1.1 RIFIUTI DA RAEE.....	5
1.2 ESTRAZIONE MATERIALI CRITICI	5
1.3 ECONOMIA CIRCOLARE.....	6
1.4 MATERIALI DA COSTRUZIONE.....	7
1.5 LEGANTE TRADIZIONALE	7
1.6 AGGREGATO TRADIZIONALE.....	7
1.7 SOSTITUZIONE FRAMMENTI LCD IN MATERIALI DA COSTRUZIONE	7
1.8 SCOPO	8
2. MATERIALI	9
2.1 LEGANTE.....	9
2.2 AGGREGATO	11
2.3 LCD.....	12
2.3 CARBONATO DI CALCIO	13
2.4 ADDITIVO SUPERFLUIDIFICANTE	13
2.5 MIX DESIGN.....	14
3. METODI	16
3.1 LAVORAZIONE PANNELLI LCD	16
3.1.1 LCD: DA PANNELLO A FRAMMENTI	16
3.1.2 ESTRAZIONE INDIO	17
3.1.3 LAVAGGIO FRAMMENTI.....	18
3.1.4 CROMATOGRAFIA IONICA: DETERMINAZIONE CLORURI E SOLFATI NELLE ACQUE DI LAVAGGIO.....	19
3.1.5 SUDDIVISIONE GRANULOMETRICA.....	20
3.2 CARATTERIZZAZIONE MATERIALI	20
3.2.1 ANALISI GRANULOMETRICA.....	20
3.2.2 IDONEITA' COME AGGREGATO: ANALISI CLORURI E SOLFATI SECONDO UNI EN 1744-1.....	21
3.3 REALIZZAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DELLE PASTE	23
3.3.1 REALIZZAZIONE DELLE PASTE E MIX DESIGN PASTE	23
3.3.2 ANALISI TERMOGRAVIMETRICA.....	25
3.3.3 ANALISI DIFFRATTOMETRICA	27
3.4 REALIZZAZIONE DELLE MALTE	28
3.4.1 LAVORABILITA'	31
3.5 CARATTERIZZAZIONE MECCANICA	31
3.5.1 RESISTENZA MECCANICA A COMPRESSIONE	32

4.RISULTATI E DISCUSSIONI	34
4.1 CARATTERIZZAZIONE MATERIALI	34
4.1.1 CURVA GRANULOMETRICA: LCD E SABBIA SILICEA	34
4.1.2 DETERMINAZIONE CLORURI E SOLFATI NELLE ACQUE DI LAVAGGIO.....	40
4.1.3 IDONEITA' COME AGGREGATO: ANALISI SOLFATI E CLORURI	42
4.2 CARATTERIZZAZIONE PASTE.....	43
4.2.1 ANALISI TERMOGRAVIMETRICA.....	43
4.2.2 ANALISI DIFFRATTOMETRICA	52
4.3 CARATTERIZZAZIONE DELLE MALTE.....	55
4.3.1 LAVORABILITA'	55
4.3.2 RESISTENZA MECCANICA A COMPRESSIONE	57
6. CONCLUSIONI	61
7. RINGRAZIAMENTI	62

Capitolo 1

1. INTRODUZIONE

1.1 RIFIUTI DA RAEE

I RAEE sono i Rifiuti di Apparecchiature Elettriche ed Elettroniche, cioè tutti rifiuti derivanti da dispositivi che per il loro funzionamento dipendono da correnti elettriche o da campi elettromagnetici.

Secondo il Dlgs n.49/2014¹ i RAEE vengono classificati in due grandi categorie, a seconda della loro provenienza:

- RAEE domestici: sono quelli provenienti da nuclei domestici e i Raee di origine commerciale, industriale, istituzionale di altro tipo, analoghi per natura e quantità, a quelli originati dai nuclei domestici.
- RAEE professionali: sono i Raee diversi da quelli provenienti dai nuclei domestici.

La normativa inoltre individua 5 raggruppamenti di Raee in base alle tecnologie necessarie al loro corretto trattamento:

- R1 - Grande bianco freddo - grandi elettrodomestici per la refrigerazione: frigoriferi, congelatori, condizionatori
- R2 - Grande bianco non freddo - grandi elettrodomestici come lavatrici, lavastoviglie.
- R3 - TV Monitor a tubo catodico
- R4 - Elettronica di consumo, Telecomunicazioni, Informatica, piccoli elettrodomestici, elettrodomestici, giocattoli, apparecchi di illuminazione, dispositivi medici.
- R5 - Sorgenti luminose a scarica: lampade fluorescenti e sorgenti luminose compatte.

1.2 ESTRAZIONE MATERIALI CRITICI

La presenza di materie prime critiche (CRM) rende il riciclaggio dei RAEE interessante e redditizio, dando la spinta per quello che viene ormai definito 'Urban mining' cioè miniera urbana, per questo la Commissione europea ha definito i CRM come "i materiali grezzi che raggiungono o superano le soglie per importanza economica e rischio della loro fornitura".

I rifiuti RAEE rappresentano quindi una fonte di materie prime seconde e l'unione europea ha finanziato il progetto "*Critical Raw Material (CRM) Closed Loop Recovery*" che mira alla ricerca di nuove opportunità commerciali e sperimentali per la raccolta di materie prime critiche (CMR) e metalli preziosi.

Inoltre, gli obiettivi della EU sono di promuovere l'economia circolare e di evitare il grande sfruttamento di materie prime scarse e non rinnovabili.

Dai RAEE, e nello specifico dagli schermi a cristalli liquidi (R4), è possibile recuperare plastiche di vario tipo, metalli ferrosi e non ferrosi (alluminio, rame, ecc.), metalli preziosi (indio), vetro, parti elettroniche che opportunamente trattate possono dare vita ad altri oggetti e rientrare quindi nel ciclo economico.

¹ Decreto Legislativo 14 marzo 2014, n. 49 Attuazione della direttiva 2012/19/UE sui rifiuti di apparecchiature elettriche ed elettroniche (RAEE).

Tabella 1 – Lista dei CMRs

2017 CMRs			
Antimonio	Fluoro	LREEs	Fosforo
Bario	Gallio	Magnesio	Scandio
Berillio	Germanio	Grafite naturale	Silicio
Bismuto	Hafnio	Gomma naturale	Tantalio
Borio	Elio	Niobio	Tungsteno
Cobalto	HREEs	PGMs	Vanadio
Carbon coke	Indio	Roccia fosfata	

1.3 ECONOMIA CIRCOLARE

Il recupero e la valorizzazione del LCD rientrano nell'ottica di economia circolare, facendo rientrare gli scarti nel processo produttivo per nuove materie prime.

Una definizione di economia circolare è quella fornita dalla Commissione Europea:

*«Un'economia circolare mira a mantenere per un tempo ottimale il valore dei materiali e dell'energia utilizzati nei prodotti nella catena del valore, riducendo così al minimo i rifiuti e l'uso delle risorse. Impedendo che si verifichino perdite di valore nei flussi delle materie, questo tipo di economia crea opportunità economiche e vantaggi competitivi su base sostenibile».*²

L'economia circolare è quindi un modello di produzione e consumo che implica riutilizzo, riparazione, ricondizionamento e riciclo dei materiali e prodotti esistenti il più a lungo possibile.

In questo modo si estende il ciclo di vita dei prodotti, contribuendo a ridurre i rifiuti al minimo. Una volta che il prodotto ha terminato la sua funzione, i materiali di cui è composto vengono infatti reintrodotti, se possibile, nel ciclo economico.³



Figura 1 - Schema economia circolare

² <https://www.fasda.it/economia-circolare-rifiuti/>

³ <https://www.europarl.europa.eu/news/it/headlines/economy/20151201STO05603/economia-circolare-definizione-importanza-e-vantaggi>

1.4 MATERIALI DA COSTRUZIONE

I materiali da costruzione sono tutti i materiali, naturali e artificiali, normalmente impiegati nel lavoro per realizzare costruzioni edilizie e opere d'ingegneria civile. Il settore delle costruzioni è causa da solo di circa il 40% delle emissioni in atmosfera di gas serra. E' fondamentale quindi limitare sia il dispendio energetico e sia trovare nuove risorse e materie prime che possono provenire da rifiuti e sottoprodotti.

Nel nostro studio in cui abbiamo realizzato paste e malte cementizie gli elementi principali da considerare sono gli aggregati e il legante che sono stati sostituiti in varie percentuali con frammenti di LCD.

1.5 LEGANTE TRADIZIONALE

Il legante è quel materiale utilizzato nelle costruzioni, di natura inorganica, che impastato con acqua forma una miscela plastica, chiamata pasta, che indurisce nel tempo progressivamente sviluppando resistenze meccaniche più o meno elevate in funzione del tipo di legante stesso.

Il legante tradizionale può essere sostituito con altri componenti in varie percentuali. Le percentuali di sostituzione possono oscillare entro due intervalli: 6-20% oppure 21-35%; nel primo caso apparirà nella sigla corrispondente la classe del cemento la lettera A, mentre se l'intervallo compositivo è maggiore apparirà la lettera B. Inoltre, si inserisce una lettera dell'alfabeto in funzione a quale materiale mi va a sostituire il cemento, la lettera S mi indica che sostituisco loppa d'altoforno granulata, D microsilice, P pozzolana naturale, Q pozzolana industriale V cenere volante silicica, W cenere volante calcica, T scisto calcinato, L calcare.

1.6 AGGREGATO TRADIZIONALE

Gli aggregati, definiti anche "inerti", rappresentano una larga categoria di materiali utilizzati nell'edilizia, e possono essere naturali, artificiali o provenienti dal riciclo di materiali precedentemente usati nelle costruzioni. Sono definiti anche inerti in quanto non partecipano al processo di idratazione e, di conseguenza, ai processi di presa e indurimento, ma influisce comunque sulle resistenze meccaniche ottenibili della malta.

Gli inerti possono essere classificati secondo la loro composizione granulometrica in:

- finissimi (fillers): < 0,063 mm
- fini (sabbia/graniglia): 0,063 – 4 mm
- grossi: > 4 mm:
- ghiaietto/pietrischetto: 4 – 15 mm
- ghiaia/pietrisco: 15 – 40 mm.

1.7 SOSTITUZIONE FRAMMENTI LCD IN MATERIALI DA COSTRUZIONE

Già in passato sono stati condotti degli studi per la valorizzazione del LCD. Nello studio riportato nell'articolo [1]⁴, si evince che la sostituzione nel cemento di LCD influenza l'attività pozzolanica della malta diminuendola ma comunque è possibile usarlo per fabbricare malte classificate come CS II e CS III, cioè conformi ad un uso esterno o interno come intonaco.

⁴ Ruello, M. L., Amato, A., Beolchini, F., & Monosi, S. (2016). Valorizing end-of-life LCD scraps after indium recovery. *physica status solidi (c)*, 13(10-12), 1011-1016.

Anche nell'articolo [3]⁵, si è visto come le resistenze a compressione diminuiscono all'aumentare del contenuto di polvere di vetro a causa della riduzione del cemento e del conseguente aumento del rapporto acqua/cemento

1.8 SCOPO

Il nostro obiettivo è quello di valorizzare il recupero del Liquid Crystal Display (LCD) che ad oggi risulta essere un rifiuto RAEE andando a sostituire, data la sua composizione principale di silicati amorfi, come legante con frammenti di LCD. Poiché parte della frazione che risulta dal processo di estrazione è di una granulometria troppo elevata, questa sarà sostituita come aggregato in malte a base cementizia.

Nello specifico, ci focalizziamo sui frammenti di LCD dopo aver estratto l'indio, metallo raro e prezioso, cercando di recuperare la componente vetro/plastica per riutilizzarla nel confezionamento di paste e, successivamente di malte in sostituzione del cemento e/o dell'aggregato.

⁵ Wang, H. Y., Zeng, H. H., & Wu, J. Y. (2014). A study on the macro and micro properties of concrete with LCD glass. *Construction and Building Materials*, 50, 664-670.

Capitolo 2

2. MATERIALI

Nei paragrafi successivi sono state riportate le varie caratteristiche di ognuno dei materiali utilizzati nella sperimentazione di questa tesi facendo particolare attenzione nello specificare l'utilizzo di materiale tradizionale e quello proveniente da rifiuto.

I materiali tradizionali impiegati nell'edilizia, sono quei materiali di origine naturale con diverse caratteristiche di qualità e prestazioni differenti tra loro che vengono scelti in funzione del tipo di costruzione e delle relative prescrizioni richieste.

2.1 LEGANTE

In edilizia con il termine cemento, o meglio cemento idraulico, si intende un materiale che a contatto con acqua attraverso un processo di idratazione sviluppa delle reazioni chimiche. Le conseguenze di tale reazione sono la presa e l'indurimento della "pasta" (così chiamata la miscela di acqua e cemento).

Miscelando acqua e cemento si forma appunto la pasta cementizia.

La pasta cementizia viene utilizzata come legante in miscele con materiali inerti come sabbia, ghiaia o pietrisco.

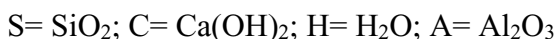
- nel caso in cui la pasta cementizia viene miscelata con aggregato fino (sabbia) si ottiene la malta cementizia;
- nel caso in cui la pasta cementizia viene miscelata con aggregato di diverse dimensioni (ghiaia e/o pietrisco) si ottiene il calcestruzzo.

Uno dei primi materiali utilizzati per produrre pasta cementizia è la pozzolana.

La pozzolana è costituita in prevalenza da silicio e se macinata molto finemente insieme alla calce, a contatto con acqua, sviluppa delle resistenze meccaniche superiori rispetto alla sola calce.

Da sola a contatto con acqua non ha alcuna reazione, quindi non è considerata come legante idraulico come ad esempio il cemento.

Questo comportamento, dovuto a complesse reazioni chimiche con calce in presenza di acqua, viene chiamato comportamento pozzolanico o attività pozzolanica.

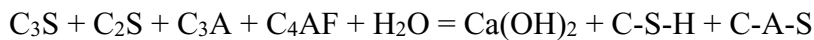


Esistono diverse classi di cemento differenti per composizione, resistenza sviluppata e quindi per la destinazione d'uso.

Il cemento Portland, che è alla base di tutti gli altri tipi di cemento, è costituito da una miscela di clinker e gesso. Il gesso viene utilizzato come regolatore di presa in quanto reagendo con l'alluminato di calcio (C3A) il componente più reattivo, lo avvolge con uno strato di ettringite rallentando il processo di idratazione e quindi ottenendo tempi di presa più agevoli. Il quantitativo di gesso non deve andare oltre il 5% in quanto si può arrivare alla formazione di ettringite secondaria che provoca fenomeni di distruzione del calcestruzzo.

Il clinker è il componente base per la produzione del cemento, così chiamato dal nome del forno (kiln) in cui avviene il processo di cottura. Viene ottenuto dalla cottura di materie prime quali argilla, calcari, sabbie e ceneri di pirite, i costituenti principali del clinker sono alite (C3S) e belite (C2S) per un 75-85% e il restante 20-25% è occupato dalla fase alluminosa (C3A) e fase ferrica (C4AF).

Una volta ottenuto il cemento, al momento dell'aggiunta dell'acqua, si ha questa tipologia di reazione:



L'indurimento, e pertanto il potere legante del cemento, è dovuto in gran parte alla formazione dei silicati idrati di calcio (C-S-H), mentre la formazione degli alluminati idrati di calcio (C-A-H) è la causa principale della perdita di lavorabilità e della presa.

I cementi sono suddivisi in:

1. Cemento Portland con una percentuale di clinker pari ad almeno il 95%:
2. Cemento Portland composito (previsti 19 sottotipi) con una percentuale di clinker di almeno il 65%, il cemento Portland composito che ha le seguenti denominazioni in funzione della tipologia delle aggiunte:
 - Cemento Portland alla loppa (S): sigla sottotipi: II A/S, II B/S;
 - Cemento Portland ai fumi di silice (D): sigla sottotipi: II A/D;
 - Cemento Portland alla pozzolana: sigla sottotipi (P=naturale Q=calcinata): II A/P, II B/P, II A/Q, II B/Q;
 - Cemento Portland alle ceneri volanti (V=silicee; W=calcaree): sigla sottotipi: II A/V, II B/V, II A/W, II B/W;
 - Cemento Portland allo scisto calcinato (T): sigla sottotipi: II A/T, II B/T;
 - Cemento Portland al calcare (L e LL): sigla sottotipi: II A/L, II B/L, II A/LL, II B/LL
 - Cemento Portland composito: sigla sottotipi: II A/M, II B/M;
3. Cemento d'altoforno con una percentuale di loppa d'altoforno (S) dal 36 al 95% (previsti 3 sottotipi): sigla sottotipi: III A, III B, III C
4. Cemento pozzolanico con materiale pozzolanico (P e Q) dall'11 al 55% (previsti 2 sottotipi): sigla sottotipi: IV A, IV B
5. Cemento composito ottenuto per simultanea aggiunta di clinker di cemento Portland (dal 20 al 64%), di loppa d'altoforno (dal 18 al 50%) e di materiale pozzolanico (dal 18% al 50%) (previsti 2 sottotipi): sigla sottotipi: V A, V B.

Inoltre, i vari cementi vengono classificati anche a seconda delle classi di resistenza.

Le classi di resistenza stabiliscono la resistenza a compressione che deve avere il calcestruzzo a 28 giorni di maturazione. Per ogni classe di resistenza normalizzata si definiscono due classi di resistenza iniziale (2-7 giorni):

- la prima con resistenza iniziale ordinaria contrassegnata con la lettera N;
- la seconda con resistenza iniziale elevata contrassegnata con la lettera R.⁶

⁶ Il nuovo calcestruzzo, Mario Collepardi, 2010

Lo sviluppo della resistenza meccanica viene valutato mediante confezionamento di malta standard: $a/c=0,5$, $i/c=3$ secondo la UNI EN 196-1:2016⁷.

Di seguito si riporta una tabella con i valori di resistenza a compressione che ogni classe di resistenza deve rispettare.

Tabella 2 - Resistenza a compressione minima per ciascuna classe

Classe di resistenza	Resistenza a compressione (N/mm ²) minima garantita a:		
	2 giorni	7 giorni	28 giorni
32,5N	--	16	32,5
32,5R	10	--	32,5
42,5N	10	--	42,5
42,5R	20	--	42,5
52,5N	20	--	52,5
52,5R	30	--	52,5

Il legante da noi utilizzato per la sperimentazione è il cemento Portland, classificato secondo la UNI EN 197-1:2011⁸: CEM I 52,5R.

Secondo questa normativa, la classe di resistenza 52,5R indica che la resistenza a compressione iniziale a 2 giorni è ≥ 30 Mpa; resistenza a compressione standard a 28 giorni $\geq 52,5$ Mpa, “R” sta ad indicare che ha una prestazione meccanica iniziale elevata.

I numeri rappresentano la resistenza a compressione, espressa in Mpa, che devono avere provini prismatici preparati in modo standardizzato (4x4x16 cm) con rapporto a/c pari a 0,5 e rapporto sabbia/cemento pari a 3, stagionati ad una temperatura pari a 20°C e umidità relativa 95%. È importante sottolineare che tale resistenza è da intendersi a rottura.

2.2 AGGREGATO

L’aggregato che abbiamo deciso di usare per il confezionamento della malta è la sabbia del Po, che è l’aggregato usato nell’edilizia che più si avvicina alle caratteristiche del LCD con cui la sostituiamo sia per granulometria sia perché a base prevalentemente silicea.

La sabbia del Po è di origine alluvionale con grano arrotondato. Ha un contenuto di silicio $> 78\%$, la sua composizione granulometrica è di tipo fine visto che il diametro massimo è di 0,6 mm.

Nella nostra sperimentazione abbiamo utilizzato sabbia asciutta. Questa assunzione è stata possibile lasciando il campione di sabbia esposto all’aria per 72h. Si può pensare che una completa evaporazione dell’acqua avvenga dopo 48h di esposizione all’aria grazie alle piccole dimensioni dei granelli e quindi alla elevata superficie esposta. Inoltre, per assicurarsi di questo, trascorse le 72 h sono effettuate 2 pesate successive sul campione e la differenza in peso è risultata essere inferiore dello 0.1%.

⁷ UNI EN 196-1, 2016: Metodi di prova dei cementi - Parte 1: Determinazione delle resistenze meccaniche

⁸ UNI EN 197-1, 2011: Cemento - Parte 1: Composizione, specificazioni e criteri di conformità per cementi comuni

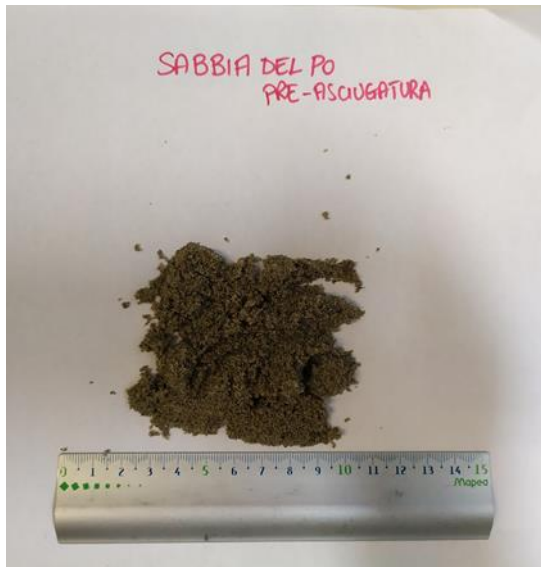


Figura 2 – sabbia del Po umida

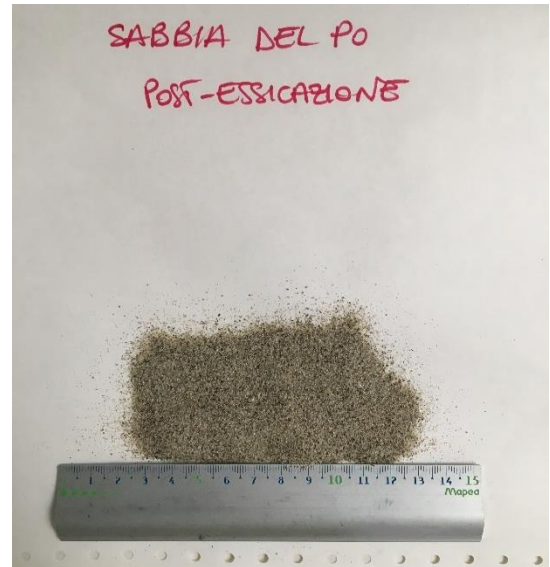


Figura 2.1 – sabbia del Po secca

2.3 LCD

Il display a cristalli liquidi in acronimo LCD, dall'inglese Liquid Crystal Display, è un tipo di display che utilizza le proprietà di modulazione della luce dei cristalli liquidi.

È utilizzato come dispositivo di visualizzazione in una vasta gamma di applicazioni, tra cui televisori, monitor per computer, pannelli di strumenti e nella segnaletica. Piccoli LCD sono comuni anche in diversi dispositivi portatili di consumo, per esempio in fotocamere digitali, orologi e smartphone. I display a cristalli liquidi possono avere dimensioni che variano da poche decine di millimetri a oltre 100 pollici. Lo schermo è realizzato da gruppi di elementi di cui ciascuno consiste di uno strato di cristallo liquido anisotropo compreso tra due superfici vetrose e vari fogli di acetato.

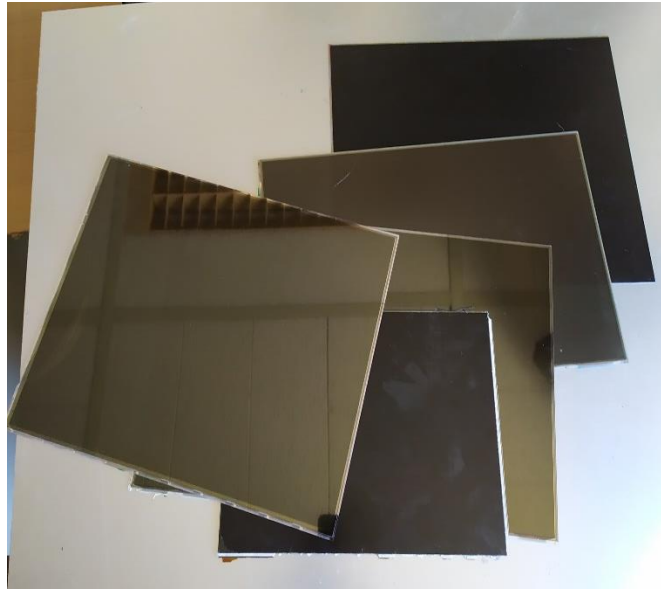


Figura 2.2 - Schermi LCD

2.3 CARBONATO DI CALCIO

Per poter verificare la presenza di effetto fillerizzante nelle paste dove l'LCD è stato sostituito, vengono realizzati degli impasti con un materiale di riferimento, In questo caso si è scelto un filler come il carbonato di calcio (CA), che risulta inerte e viene sostituito in percentuale in peso pari all'LCD.

Il carbonato di calcio CaCO_3 a temperatura ambiente è un solido bianco poco solubile in acqua, In natura, il carbonato di calcio è il materiale che costituisce, in tutto o in parte, una grande varietà di tipi di rocce come il marmo, le rocce calcaree e il travertino.

2.4 ADDITIVO SUPERFLUIDIFICANTE

Gli additivi sono sostanze chimiche che vengono disciolte o disperse nell'acqua in piccole quantità (circa dal 0.2% al 2%), che modificano le proprietà chimiche e fisiche del calcestruzzo, inoltre inducono particolari modifiche nelle proprietà del materiale fresco e indurito.

Secondo la UNI EN 197-1⁹ la quantità totale di additivi da aggiungere all'impasto non deve superare l'1,0% rispetto al cemento (espresso in kg/m^3).

Gli additivi non devono favorire la corrosione delle armature o influenzare negativamente le proprietà del cemento o dei conglomerati con essi confezionati. Esistono vari tipi di additivi, nel nostro caso abbiamo utilizzato il superfluidificante per garantire un'adeguata lavorabilità all'impasto senza cambiare i rapporti ed i quantitativi delle varie componenti dell'impasto infatti i superfluidificanti hanno l'obiettivo di migliorare la lavorabilità del materiale a parità di quantitativo di acqua e di a/c basso.

Gli additivi superfluidificanti vanno aggiunti con percentuali di circa 1-1,5% sul peso del legante. Aumentare il dosaggio significa provocare un piccolo ritardo sull'idratazione iniziale e quindi sulla resistenza meccanica a 1 e 2 giorni

⁹ UNI EN 197-1: Cemento - Parte 1: Composizione, specificazioni e criteri di conformità per cementi comuni

I superfluidificanti sono in grado di modificare la lavorabilità degli impasti cementizi, perché svolgono un'azione disperdente e deflocculante dei granuli di cemento.

Noi abbiamo scelto di usare il superfluidificante DYNAMON SP1 che è a base acrilica modificata per migliorare la lavorabilità del nostro materiale unita dalla diminuzione del rapporto a/c.



Figura 2.3 - Additivo superfluidificante

2.5 MIX DESIGN

Il mix design è un procedimento per il calcolo della composizione del calcestruzzo (in termini di quantità di cemento, di acqua e di inerti per m³ di calcestruzzo), a partire da:

- le proprietà ingegneristiche del materiale indurito (resistenza meccanica, modulo elastico, ritiro, ecc.);
- le esigenze esecutive (lavorabilità, modalità di getto, ecc.);
- i materiali disponibili (tipo di cemento, di inerti e di additivi).

Il vantaggio del mix design è paragonabile a quello derivante dall'esecuzione di un'opera partendo dal suo progetto, piuttosto che procedendo con improvvisazione.

Esistono fondamentalmente due tipi di mix design:

- semplice, quando è necessario convertire in termini di composizione del calcestruzzo i seguenti quattro indispensabili requisiti che rappresentano gli elementi base per ogni mix design: la resistenza caratteristica, la lavorabilità, il tipo di cemento e il diametro massimo dell'inerte disponibile;
- complesso, quando oltre ai sopracitati quattro requisiti esiste almeno un'altra caratteristica aggiuntiva (durabilità, ritiro, ecc.) che interessa conferire al materiale.¹⁰

Le miscele verranno poi mostrate alla sezione XXX

¹⁰ Il nuovo calcestruzzo, Mario Collepardi, 2010

3. METODI

3.1 LAVORAZIONE PANNELLI LCD

Una serie di monitor di diversa dimensione e tipologia, sono stati smontati per ricavare il pannello di LCD necessario per la nostra sperimentazione. La parte in plastica e i circuiti elettrici presenti nella normale composizione dei monitor sono stati correttamente riciclati.

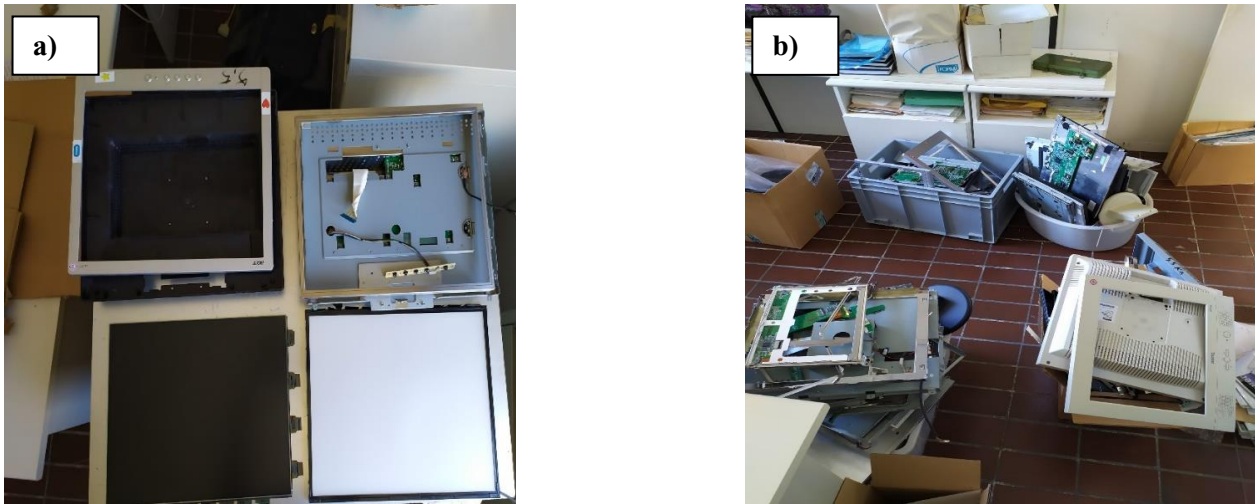


Figura 3.1 – Smontaggio schermi (a) e frazione non utilizzata (b)

3.1.1 LCD: DA PANNELLO A FRAMMENTI

Dopo aver smontato gli schermi e separato la frazione non utilizzata nella seguente sperimentazione (figura 3.1) abbiamo preso un campione di LCD del peso di 1035,60 g che è stato frantumato grossolanamente con delle forbici.

Quindi abbiamo ripesato il materiale, la nuova misurazione era di 1029,32 g, ciò indica che lo 0,61% di materiale è andato perso durante la lavorazione.

A questo punto utilizzando un frullatore e un macinino abbiamo fatto una seconda macinazione per ottenere una pezzatura < 1mm almeno per il 95% della campionatura, pari a 977,00 g di materiale, così da poter ottenere un campione rappresentativo degli schermi iniziali. L'aspetto delle frazioni è mostrato in figura 3.2 e 3.3

Nel dettaglio, per poterlo ottenere, abbiamo fatto 24 cicli di macinazioni ognuno dei quali è stato eseguito manualmente per 1 minuto con il frullatore e 30 secondi con il macinino.

Man mano che abbiamo macinato il materiale è stato messo in un setaccio con apertura di 1 mm. Il passante veniva accumulato in modo da poterlo pesare per ogni ciclo di macinazione, mentre il trattenuto veniva nuovamente macinato.

Al termine, per renderlo il più omogeneo possibile tra la componente di vetro e di plastica abbiamo effettuato una quartatura:

- Separazione del campione in due parti uguali:
- Separazione di ogni metà in ulteriori due parti uguali:

- Miscelazione e unione del tutto in un unico campione

Quindi abbiamo preso un cilindro di volume noto, abbiamo inserito il nostro materiale al suo interno, costipato e pesato. Sono state eseguite due misurazioni: 190,38 g e 186,34 g per una media di 188,36 g, con questo risultato ottenuto possiamo dire che il campione è comparabile con quello fatto nella precedente sperimentazione da altri studenti in cui il risultato nella media era di 189,14 g.



Figura 3.2 – LCD macinato $\varnothing < 1\text{mm}$



Figura 3.3 – LCD macinato $\varnothing > 1\text{mm}$

3.1.2 ESTRAZIONE INDIO

Una fase importante per la valorizzazione dello schermo LCD è stato quello di estrarre i metalli, in particolare l'indio, dal nostro campione con diametro minore di 1 mm. Questo è stato possibile effettuando un processo di estrazione con l'uso di acido solforico (H_2SO_4) 2 molare al 20%.

La procedura di estrazione è stata studiata appositamente all'interno del gruppo di ricerca delle professoressse Beolchini Francesca e Amato Alessia del Dipartimento di Scienze della Vita e dell'Ambiente DISVA - UNIVPM ed è illustrata di seguito.

Sono stati presi 40g di campione LCD macinato con pezzatura inferiore ad 1 mm, per 200 ml di acido al 20%.

Si inserisce un becker con l'acido dentro ad un recipiente con dell'acqua, lo si scalda su un agitatore magnetico fino ad una temperatura di 80 °C sotto una cappa aspirante per evitare esposizione ai vapori.

Raggiunta la temperatura stabilita si inseriscono 40 g di campione nel becker con l'acido e lo si lascia miscelare per 10 minuti. Importante è mantenere costante la temperatura per evitare l'evaporazione dell'acido.

Si filtra tutto con un imbuto dove è presente la carta filtro con mesh 45 μm in modo da ottenere una parte solida e una liquida. La parte solida andrà lavata per eliminare la frazione di acido rimanente mentre la parte liquida viene rabboccata con la soluzione 2M di acido solforico al 20%. L'acido può essere riutilizzato per 3 estrazioni mantenendo un'elevata percentuale di efficienza (circa del 95%).



Figura 3.4 – miscelazione LCD con H₂SO₄



Figura 3.5 – LCD con H₂SO₄



Figura 3.6 – filtrazione LCD con H₂SO₄

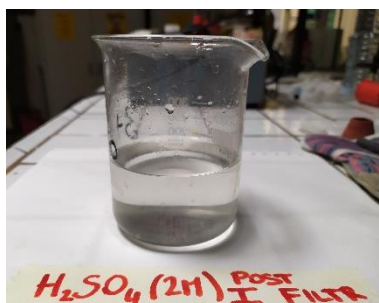


Figura 3.7 – H₂SO₄ post 1° filtrazione LCD

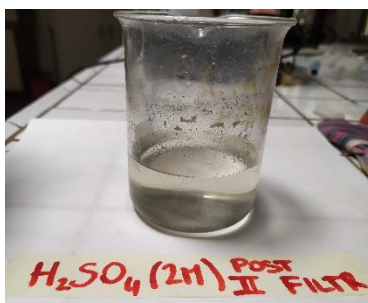


Figura 3.8 – H₂SO₄ post 2° filtrazione LCD

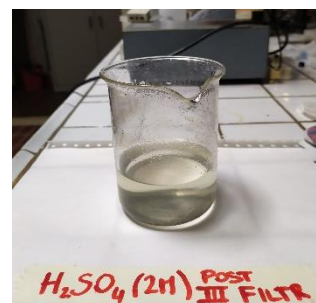


Figura 3.9 – H₂SO₄ post 3° filtrazione LCD

3.1.3 LAVAGGIO FRAMMENTI

Una volta filtrato una prima volta il campione risulterà avere un pH pari a circa 1 a causa della presenza dell'acido solforico. Per ricondizionare il pH e portarlo alla neutralità (circa 7) si effettuano 3 lavaggi per ogni campione. Il lavaggio consiste nel prendere il campione lavararlo con acqua con rapporto 1:5, cioè 40g di LCD con 200ml di acqua e farlo filtrare attraverso carta filtro, questa operazione viene eseguita 3 volte per ogni 40 g di campione.

Il lavaggio è essenziale in quanto bisogna rimuovere il più possibile l'acido solforico usato per estrarre l'indio per poterlo poi riutilizzare evitando la formazione di ettringite nel materiale finale data proprio dalla presenza del solfato stesso oltre che non rispettare i limiti in termini di solfati SO₂⁻ dati dalla normativa¹¹ stessa. L'acqua di questi lavaggi può essere riutilizzata all'interno del ciclo stesso al momento della preparazione del campione.

Eseguiti i lavaggi il campione estratto viene fatto poi essiccare fino al raggiungimento del peso costante.

¹¹ UNI EN 1744-1



Figura 3.10 – LCD post 1° filtrazione e lavaggio con acqua

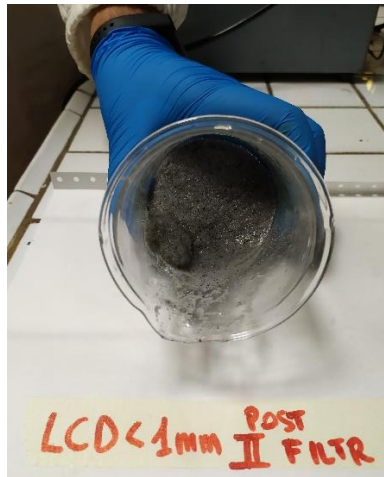


Figura 3.11 – LCD post 2° filtrazione e lavaggio con acqua



Figura 3.12 – LCD post 3° filtrazione e lavaggio con acqua



Figura 3.13 – LCD mantenuto in acido

3.1.4 CROMATOGRAFIA IONICA: DETERMINAZIONE CLORURI E SOLFATI NELLE ACQUE DI LAVAGGIO



Figura 3.14 – acqua filtrata post 1° filtrazione LCD

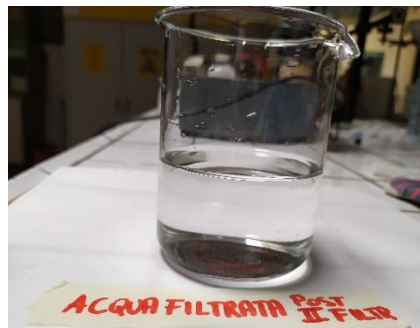


Figura 3.15 – acqua filtrata post 2° filtrazione LCD

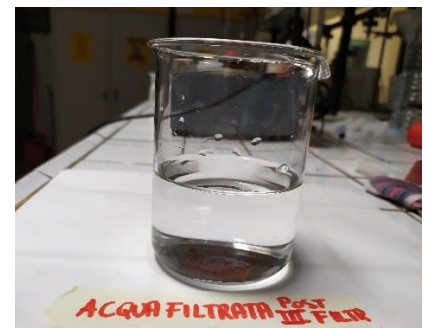


Figura 3.16 – LCD post 3° filtrazione e lavaggio con acqua

3.1.5 SUDDIVISIONE GRANULOMETRICA

Una volta che abbiamo macinato, eseguito l'estrazione e lasciato asciugare il campione di LCD, ci siamo occupati di fare una separazione granulometrica del LCD in due parti:

- LCD fine (LCDf), di diametro inferiore a $75\ \mu\text{m}$;
- LCD grossolano (LCDg) di diametro compreso tra $1\ \text{mm}$ e $75\ \mu\text{m}$.

La parte di LCD fine è stata sostituita, in peso, al cemento, mentre la parte di LCD grossolano è stata sostituita, in peso, all'aggregato.

La separazione granulometrica è stata eseguita meccanicamente utilizzando un setaccio con un'apertura di $75\ \mu\text{m}$.

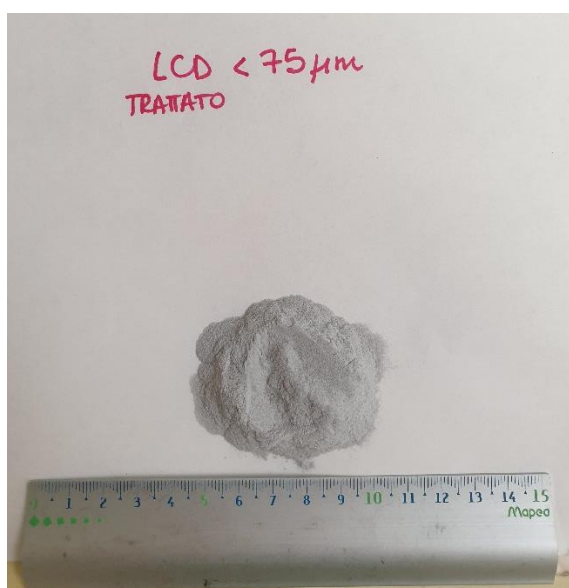


Figura 3.17 – LCDf

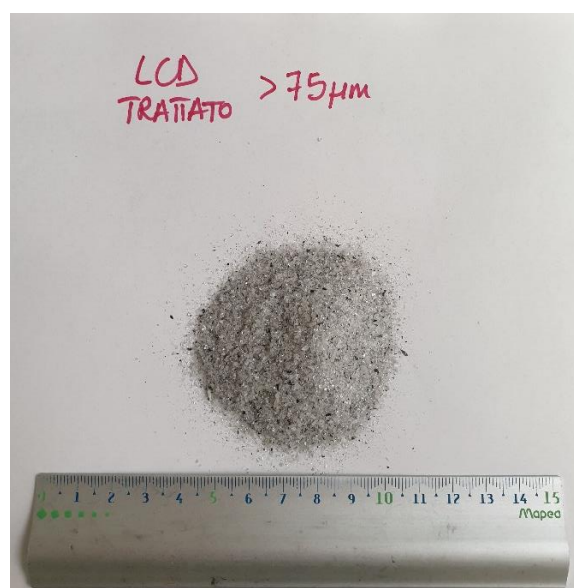


Figura 3.18 - LCDg

3.2 CARATTERIZZAZIONE MATERIALI

La caratterizzazione di un materiale consiste in una serie di prove per determinare proprietà chimiche e fisiche del materiale stesso.

3.2.1 ANALISI GRANULOMETRICA

La setacciatura (o vagliatura) è una metodica utilizzata per stabilire la distribuzione di dimensioni di granuli di un solido granulare. La determinazione della distribuzione delle dimensioni dei granuli (o distribuzione granulometrica) viene detta analisi granulometrica.



Figura 3.19 – pila di setacci

Nell'analisi granulometrica per setacciatura si fa uso di appositi setacci disposti in serie, ognuno dei quali trattiene la frazione di solido i cui granuli hanno dimensioni maggiori dei fori del setaccio.

Dopo avere impilato i setacci, un campione pesato di materiale viene adagiato sul piatto superiore, che è rappresentato dal setaccio a maglia più larga. I piatti inferiori sono costituiti da setacci a maglia via via più fine, e il piatto alla base della colonna è costituito da una scodella piana, in cui vengono raccolti tutti i granuli con diametro minore dell'apertura della maglia del setaccio più basso. La colonna di setacci viene scossa manualmente per un determinato lasso di tempo, passato il quale si procede alla pesatura delle frazioni di solido trattenute in ciascun setaccio. Il peso di ciascuna frazione solida viene quindi rapportato al peso del solido totale, per ottenere la percentuale (in massa) di solido trattenuto in ciascun piatto.

Si costruisce quindi la cosiddetta curva granulometrica, riportando in ascissa il diametro dei grani e in ordinata la percentuale massica di solido trattenuto avente tale diametro dei grani. In questa sperimentazione l'analisi granulometrica è stata effettuata sia sulla sabbia sia sulla frazione di LCD dopo l'estrazione ed il lavaggio

La procedura completa viene descritta dall'American Society for Testing and Materials (ASTM) C 136¹².

3.2.2 IDONEITA' COME AGGREGATO: ANALISI CLORURI E SOLFATI SECONDO UNI EN 1744-1

I materiali per essere utilizzati come aggregati per la realizzazione di malte cementizie, hanno bisogno di rispettare dei limiti in termini di cloruri e solfati determinati secondo una procedura specifica riportata nella normativa europea UNI EN 1744-1. Va verificata l'idoneità ai cloruri per evitare il rischio di corrosione negli eventuali ferri di armatura e per la deposizione di depositi salini sulla superficie: limite 0,03%. La presenza di solfato invece comporta rischio di fessurazione per la

¹² ASTM International - Standards Worldwide. (2006). ASTM C136-06

formazione di ettringite espansiva per reazione del solfato con gli alluminati del cemento: limite 0,2% se c'è presenza di inerte, limite di 0,8% se presente solo frazione fine.

Per la nostra analisi sono stati presi due campioni di materiale

Tabella 3 – campioni per analisi cloruri e solfati

CAMPIONE	PESO UMIDO g	PESO SECCO g	UMIDITA' %
Campione 1	50	49,94	0,12
Campione 2	50	49,89	0,22

Per umidità si intende il rapporto tra $[(\text{Peso Umido} - \text{Peso Secco})/\text{Peso Secco}] * 100$, dopo aver passato 24h in stufa per far evaporare la massa d'acqua presente.

DETERMINAZIONE CLORURI

- Preparazione dei provini: essiccare il campione ridotto a (110 ± 5) °C fino a massa costante (pesate successive dopo essiccazione, a distanza di 1h, che differiscono non più dello 0,1%). Setacciare il campione a 16mm. Utilizzando il procedimento della EN 932-2 preparare 2 provini aventi ciascuno massa di circa $(2 \pm 0,3)$ kg per aggregati grossi, o di (500 ± 75) g per aggregati fini.
- Preparazione degli estratti: per aggregati fini utilizzare 2 bottiglie (collo largo con chiusura a tenuta) di capacità 2l. Per aggregati grossi o leggeri utilizzare 2 bottiglie di capacità 5l. Pesare ciascuna bottiglie e registrare la loro massa, trasferire i provini nelle bottiglie. Per differenza pesare la massa dell'aggregato in ciascuna bottiglia. Aggiungere a ciascuna bottiglia una massa d'acqua pari a quella del provino, per aggregati leggeri aggiungere 1l di acqua. Agitare le bottiglie per 60 minuti per mezzo di scuotitore meccanico o miscelatore a rulli. Filtrare gli estratti attraverso carta filtro asciutta di porosità media fino a quando almeno 100 ml di filtrato chiaro o leggermente opalescente sono stati raccolti.

DETERMINAZIONE SOLFATI

- Preparazione dei provini: essiccare il campione ridotto a (110 ± 5) °C fino a massa costante (pesate successive dopo essiccazione, a distanza di 1h, che differiscono non più dello 0,1%). Setacciare il campione a 16mm. Utilizzando il procedimento della EN 932-2 preparare 2 provini aventi ciascuno massa di circa $(2 \pm 0,3)$ kg per aggregati grossi, o di (500 ± 75) g per aggregati fini.
- Preparazione degli estratti: per aggregati fini utilizzare 2 bottiglie (collo largo con chiusura a tenuta) di capacità 2l. Per aggregati grossi o leggeri utilizzare 2 bottiglie di capacità 5l. Pesare ciascuna bottiglie e registrare la loro massa, trasferire i provini nelle bottiglie. Per differenza pesare la massa dell'aggregato in ciascuna bottiglia. Aggiungere a ciascuna bottiglia una massa d'acqua pari a due volte quella del provino, per aggregati leggeri aggiungere 1l di acqua. Agitare le bottiglie per 24 h per mezzo di scuotitore meccanico o miscelatore a rulli. Filtrare gli estratti attraverso carta filtro asciutta di porosità media fino a quando almeno 100 ml di filtrato chiaro o leggermente opalescente sono stati raccolti.

3.3 REALIZZAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DELLE PASTE

3.3.1 REALIZZAZIONE DELLE PASTE E MIX DESIGN PASTE

Per la realizzazione delle paste è stato sostituito LCD in varie percentuali sul quantitativo di cemento calcolato attraverso i mix design.

È stato usato anche LCD fino solo vetro (LCDf vetro), carbonato di calcio CaCO_3 e idrossido di calcio Ca(OH)_2 per poter verificare l'effetto fillerizzante (nel caso del CaCO_3) e la reattività dell'LCD nel formare eventuali prodotti di idratazione secondaria con il Ca(OH)_2 .

Tabella 3.1 – rapporti per realizzazione delle paste

rapporti per paste			
cemento	acqua	aggregato	TOT miscela
<i>parti</i>	<i>parti</i>	<i>parti</i>	<i>Parti</i>
1	0,35	0	1,35

Tabella 3.2 – Miscele definitive delle paste

ID PASTE	Provino	ACQUA	CEM	Ca(OH)_2	LCDf vetro	LCDf tq	CaCO_3	% sost
	grammi da pesare							
1	RIF	2,10	6,00					0
2	CEM_LCD10_ftQ	2,10	5,40			0,60		10
3	CEM_LCD20_ftQ	2,10	4,80			1,20		20
4	CEM_LCD35_ftQ	2,10	3,90			2,10		35
5	CEM_LCD10_fvetro	2,10	5,40		0,60			10
6	CEM_LCD20_fvetro	2,10	4,80		1,20			20
7	CEM_LCD35_fvetro	2,10	3,90		2,10			35
8	Cal_LCD35_ftQ	2,10		3,90		2,10		35
9	Cal_LCD75_ftQ	2,10		1,50		4,50		75
10	Cal_LCD35_vetro	2,10		3,90	2,10			35
11	Cal_LCD75_vetro	2,10		1,50	4,50			75
12	CEM_CaCO3	2,10	5,40				0,60	10
13	CEM_CaCO3	2,10	4,80				1,20	20
14	CEM_CaCO3	2,10	3,90				2,10	35



Figura 3.20 – LCDf solo vetro



Figura 3.21 -Realizzazione paste

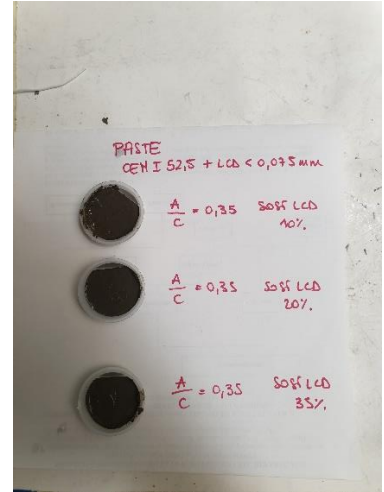


Figura 3.22 – Realizzazione paste



Figura 3.23 – 1 RIF

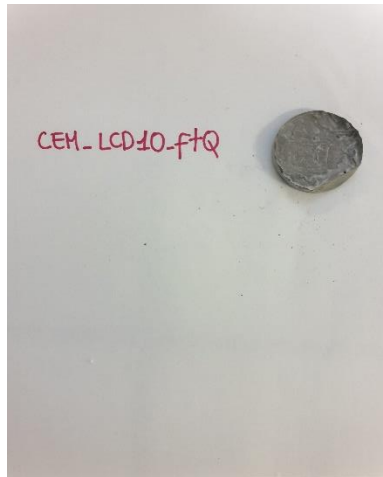


Figura 3.24 –
2 CEM_LCD10_ftQ

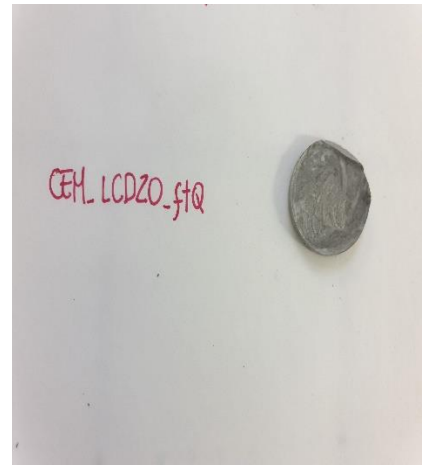


Figura 3.25 –
3 CEM_LCD20_ftQ

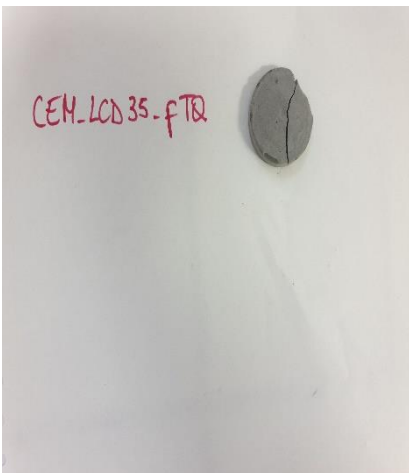


Figura 3.26 –
4 CEM_LCD35_ftQ

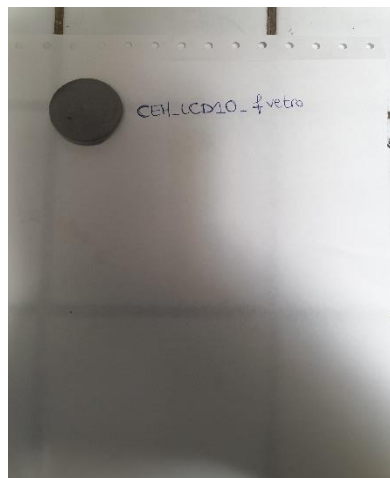


Figura 3.27 –
5 CEM_LCD10_fvetro



Figura 3.28 –
6 CEM_LCD20_fvetro

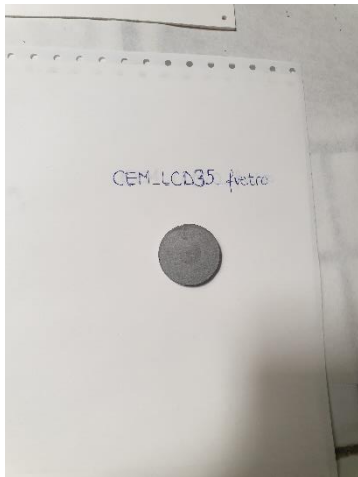


Figura 3.29 –
7 CEM_LCD35_fvetro

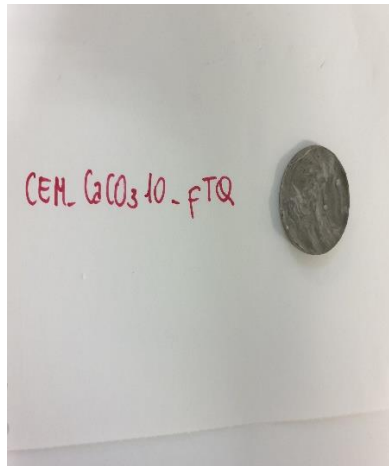


Figura 3.30 –
12 CEM_CaCO3

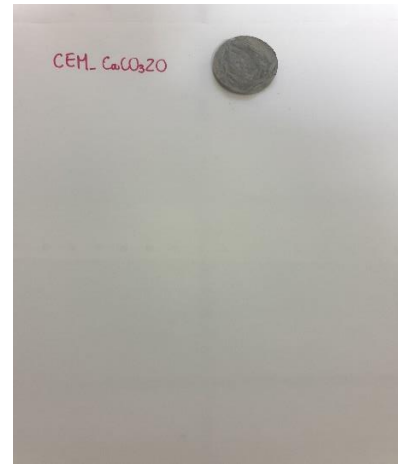


Figura 3.31 –
13 CEM_CaCO3

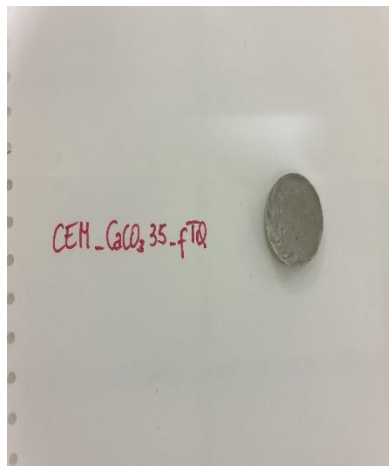


Figura 3.32 – 13 CEM_CaCO3

3.3.2 ANALISI TERMOGRAVIMETRICA

La termogravimetria (TG) o analisi termogravimetrica (TGA) è una tecnica sperimentale di caratterizzazione dei materiali rientrante nella più ampia famiglia dell'analisi termica. La tecnica consiste nella misurazione continua nel tempo della variazione di massa di un campione di materiale in funzione del tempo stesso (isoterma) o della temperatura (rampa di riscaldamento/raffreddamento), in condizioni di atmosfera controllata, inerte, riducente od ossidante. Le sostanze per effetto di un riscaldamento si decompongono producendo composti gassosi volatili, e queste perdite di peso avvengono a range di temperatura caratteristici per ogni sostanza. Correlando la perdita di peso del campione alla temperatura cui è avvenuta è possibile quantificare il materiale iniziale che compone il campione analizzato. I risultati vengono riportati in un grafico chiamato termogramma o curva di decomposizione termica, nel quale viene riportata la variazione di peso (asse Y), in valore assoluto o percentuale, in funzione del tempo o della temperatura (asse X). Spesso è accompagnata da un'analisi ai raggi X che determina la presenza qualitativa delle specie cristalline del campione.

Alcuni esempi di range di temperatura noti sono:

- Gesso = $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a $150\text{ }^\circ\text{C}$ \longrightarrow $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (acqua evapora)
- Carbonato di calcio = CaCO_3 a $550/750\text{ }^\circ\text{C}$ \longrightarrow $\text{CaO} + \text{CO}_2$ (anidride carbonica evapora)

- Idrossido di calcio = $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a $500\text{ }^\circ\text{C}$ \longrightarrow $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$ (acqua evapora)

I principali componenti necessari per lo svolgimento di tale analisi sono:

- Bilancia Termica o Termobilancia: componente chiave atta a monitorare il peso del campione analizzato; la tecnologia comunemente impiegata si basa sull'uso di un sistema di monitoraggio elettronico a fotodiodi, utilizzati per il rilevamento continuo della posizione dei due bracci della bilancia: uno inserito nella fornace contenente il campione e uno sul quale viene posto un porta campione vuoto di riferimento.
- Fornace: realizzata generalmente in materiale refrattario, con raggiungimento di temperature superiori a $1700\text{ }^\circ\text{C}$, atto a garantire il raggiungimento di temperature elevate senza rischi di danneggiamento per il materiale stesso;
- Crogioli: contenitori utilizzati per l'inserimento del campione e come contrappeso di riferimento; generalmente in materiale inerte, i più comuni sono realizzati in acciaio (applicazioni per temperature inferiori ai $600\text{-}650\text{ }^\circ\text{C}$), platino o allumina (quelli utilizzati nella nostra sperimentazione).

Le termobalance attualmente disponibili consentono di analizzare quantità di materiale nell'ordine dei milligrammi (5-20 mg).

Per facilitare l'individuazione del prodotto che si ottiene si fa la derivata della curva TG ottenendo la curva DTG (differenziale termogravimetrica).

Sono state sviluppate altre 2 analisi termiche chiamate analisi termiche differenziali che ci permettono di avere informazioni anche se il campione non perde peso durante il riscaldamento, si sfruttano le trasformazioni di fase che possono essere: esotermiche (cedono calore) oppure endotermiche (assorbono calore).

Si parla di analisi differenziali perché si confronta il comportamento del materiale incognito con un materiale di riferimento inerte (che non subisce trasformazioni di stato durante il processo di riscaldamento).

Ce ne sono 2 tipi:

- DTA (analisi termica differenziale): lo strumento fornisce la stessa quantità di calore sia al campione che all'inerte e viene misurata la differenza di temperatura. A seconda della taratura dello strumento la direzione del picco indica se nella reazione è stato ceduto o acquistato calore. Nel nostro caso quando abbiamo un picco verso l'alto allora la reazione sarà esotermica altrimenti un picco verso il basso mi indica una reazione endotermica.
- DCS (calorimetria differenziale a scansione): il campione e il riferimento vengono mantenuti alla stessa temperatura e si misura il calore acquistato o liberato dal campione durante la prova. Il DSC è utilizzato soprattutto nella misurazione della temperatura di transizione vetrosa nei polimeri.

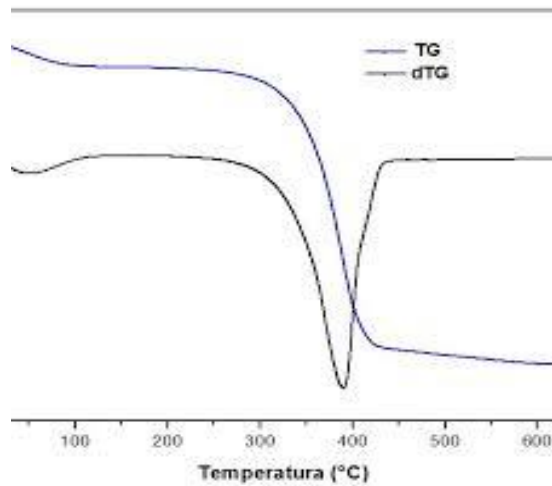


Figura 3.33 – esempio TG e DTG

3.3.3 ANALISI DIFFRATTOMETRICA

La diffrazione dei raggi X è una tecnica che mi dà informazioni sulla composizione molecolare del campione analizzato.

Sappiamo che ogni solido cristallino è caratterizzato da un certo reticolo con distanze reticolari che dipendono dal tipo di atomi coinvolti nei legami, i solidi cristallini hanno delle distanze intermolecolari dell'ordine del nanometro quindi facendo interagire col mio composto una radiazione che abbia una lunghezza d'onda confrontabile con il nanometro e quindi con le distanze intermolecolari all'interno del reticolo cristallino, queste radiazioni sono i raggi X.

Quando un fascio di raggi incontra un materiale cristallino avviene il fenomeno della diffrazione, le onde diffratte possono arrivare al rivelatore in due configurazioni: in fase, in cui il rivelatore misura un aumento dell'intensità del segnale oppure sfasate in cui il rivelatore misurerà 0.

La legge di Bragg mi indica in quali condizioni due raggi X diffratti arrivano in fase al rivelatore: $n\lambda = 2d\sin\theta$ con n = numero di lunghezze d'onda, λ = lunghezza d'onda, d =distanza tra due piani adiacenti e θ = angolo del fascio uscente con il reticolo cristallino.

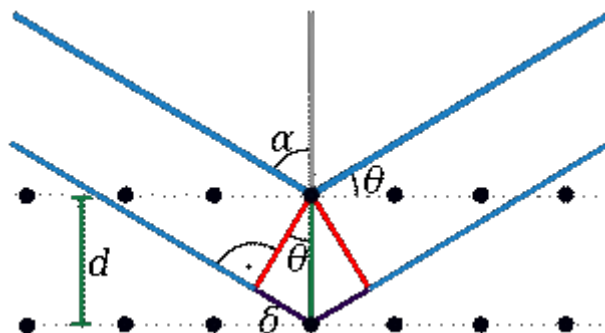


Figura 3.34 – Raggi X riflessi

A livello pratico poiché le distanze reticolari sono caratteristiche del composto, la diffrazione permette di individuare quali siano i singoli componenti.

Dai valori degli angoli corrispondenti ai relativi picchi si risale alle relative distanze reticolari. Per riconoscere quale sia la sostanza cristallina non bisogna individuare solo la posizione dei picchi ma anche individuare la grandezza dei picchi.

La diffrazione a raggi X permette di rilevare le specie cristalline che compongono il campione e di diagnosticare un eventuale attacco solfatico individuando la presenza di gesso o ettringite. Il campione per essere analizzato dovrà essere omogeneo e per questo si provvede alla macinatura prima di effettuare la prova (figura 3.35)

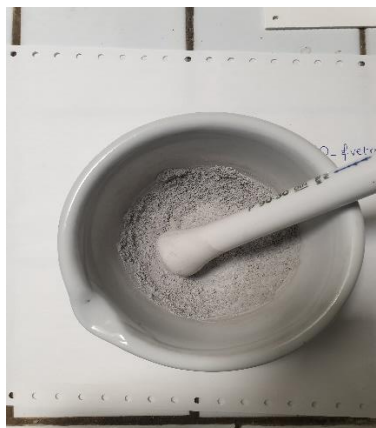


Figura 3.35 – Preparazione provini per analisi termica e raggi X

3.4 REALIZZAZIONE DELLE MALTE

Una malta standard è confezionata con $a/c = 0,5$ e $i/c = 3$ e con inerte con granulometria standard. Per quanto riguarda il rapporto a/c abbiamo scelto un valore diverso in quanto abbiamo utilizzato la sabbia secca e quindi si deve considerare il quantitativo di acqua assorbito dalla sabbia stessa, ma abbiamo aggiunto un quantitativo maggiore d'acqua, mantenendo costante il quantitativo di cemento, per migliorare la lavorabilità dell'impasto. Per quanto riguarda l'inerte non viene utilizzato un inerte con la distribuzione granulometrica proposta dalla normativa ma viene utilizzata la sabbia del Po, con diametro massimo 1 mm, poiché confrontabile con la frazione di LCD sostituita all'aggregato.

Tabella 3.2.1 – Mix design malte

		Acqua	Cemento	LCD fine	CA100 (CaCO ₃)	Aggregato	LCD grossolano
		g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L
1	RIF	270	450	0	0	1350	0
2	C10	270	405	45	0	1350	0
3	C20	270	360	90	0	1350	0
4	CA10	270	405	0	45	1350	0
5	CA20	270	360	0	90	1350	0
6	A10	270	450	0	0	1215	135
7	A20	270	450	0	0	1080	270
8	A30	270	450	0	0	945	405
9	A40	270	450	0	0	810	540
10	C10A40	270	405	45	0	810	540

I vari componenti sono descritti in termini di grammi per 1,6l di getto, dato ottenuto considerando di completare almeno 5 provini di dimensioni standard 4x4x16. Di seguito sono riportati i grammi di materiale utilizzato per confezionare le varie malte:

Tabella 3.3 – Mix design malte per 1,6l di getto

		Acqua	Cemento	LCD fine	CA100 (CaCO₃)	Aggregato	LCD grossolano
		g	g	g	g	g	g
1	Rif	450,90	751,50	0,00	0,00	2254,50	0,00
2	C10	437,94	656,91	72,99	0,00	2189,70	0,00
3	C20	437,94	583,92	145,98	0,00	2189,70	0,00
4	Ca10	450,90	676,35	0,00	75,15	2254,50	0,00
5	Ca20	450,90	601,20	0,00	150,30	2254,50	0,00
6	A10	450,90	751,50	0,00	0,00	2029,05	225,45
7	A20	450,90	751,50	0,00	0,00	1803,60	450,90
8	A30	450,90	751,50	0,00	0,00	1578,15	676,35
9	A40	450,90	751,50	0,00	0,00	1352,70	901,80
10	C10A40	437,94	656,91	72,99	0,00	1313,82	875,88

Le varie miscele vengono messe a confronto con altre di riferimento. Le miscele di riferimento sono:

- a) CEM I 52.5R, nominato come Rif, ci è servito come riferimento delle miscele in cui abbiamo sostituito l'aggregato con LCD grossolano
- b) Ca10, Ca20, dove abbiamo sostituito in peso diverse quantità di filler calcareo nel cemento che ci serve come riferimento per la pasta cementizia in cui abbiamo sostituito la parte di cemento con LCD fine.

Le varie malte l'abbiamo miscelate e fatte stagionare secondo la UNI-EN 196-1 2005¹³ e la UNI EN 1015-11 2007 in cu:

dobbiamo versare acqua e cemento nella bacinella, appena entrano in contatto avviare la mescolatrice a bassa velocità. Dopo 30s di miscelazione dobbiamo aggiungere la sabbia a flusso costante per i successivi 30s. Dobbiamo poi portare ad alta velocità e continuare per 30s. Fermiamo la miscelazione per 90s e con un raschietto rimuoviamo la malta che aderisce alle pareti e riportarla al centro. Si conclude poi la miscelazione per 60s a velocità alta.

Rispetto alla procedura standard riportata sono state effettuate le seguenti modifiche:

per poter garantire una più omogenea miscelazione, abbiamo miscelato manualmente per 2 minuti le parti solide all'interno di un contenitore per evitare la dispersione delle polveri. Abbiamo a quel punto aggiunto il superfluidificante all'interno della bacinella con metà dell'acqua prevista per l'impasto. Le parti solide sono state aggiunte all'impasto e si è iniziata la miscelazione a bassa velocità per 30s, dove abbiamo aggiunto l'acqua rimanente per i primi 15 s.

¹³ UNI-EN 196-1 2005, Metodi di prova dei cementi - Parte 1: Determinazione delle resistenze meccaniche

Per quanto riguarda la stagionatura invece bisogna garantire l'umidità relativa superiore al 95%, in un ambiente in cui la stagionatura avvenga a $(20,0 \pm 1,0)$ °C. Passati i primi 7 giorni, collocare i provini in un ambiente a 60% di umidità relativa ed alla medesima temperatura.



Figura 3.36 - Miscelatrice

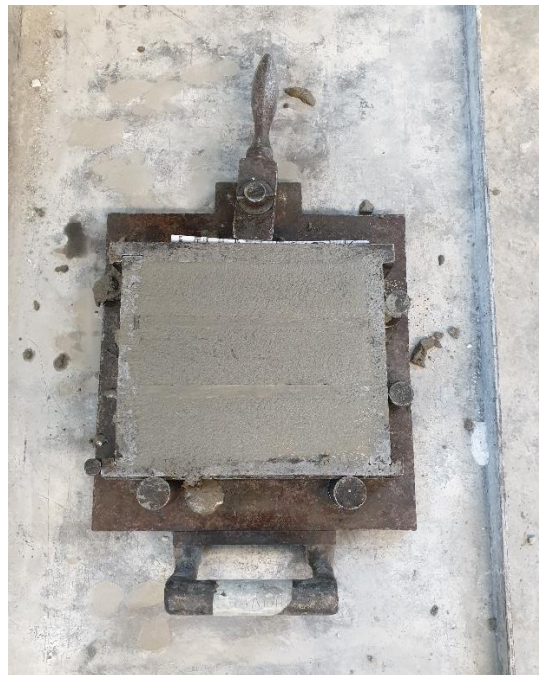


Figura 3.37 – Malta gettata nel cassero

3.4.1 LAVORABILITA'

La determinazione della lavorabilità delle malte cementizie è regolata dalla norma UNI-EN 1015-3¹⁴. L'apparecchiatura che abbiamo utilizzato è la tavola a scosse (Figura 3.34) per effettuare la prova consiste in un anello troncoconico (altezza 60 mm, diametro superiore a 70 mm e diametro inferiore 100 mm), cavo alle due estremità, che viene appoggiato su di una superficie di vetro circolare.



Figura 3.38 – Apparecchiatura per lo slump-flow test

L'anello, una volta riempito con malta, viene sollevato e si sottopone la malta a 15 scosse verticali della tavola circolare. Successivamente, abbiamo misurato per 2 volte 2 diametri tra loro perpendicolari e la media ottenuta rappresenta lo slump della malta.

3.5 CARATTERIZZAZIONE 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.

Le prove meccaniche le abbiamo eseguite utilizzando una pressa idraulica (Figura 4.3) munita di cella di carico collegata ad un terminale per registrare i dati. Le prove condotte, in accordo alla norma UNI-EN 1015-11¹⁵, ci hanno permesso di determinare la resistenza a flessione e a compressione di provini con dimensione 40x40x160 mm.

¹⁴ UNI-EN 1015-3, Metodi di prova per malte per opere murarie - Parte 3: Determinazione della consistenza della malta fresca

¹⁵ UNI-EN 1015-11, Metodi di prova per malte per opere murarie – Parte 11: Determinazione della resistenza a flessione e a compressione della malta indurita.



Figura 3.39 – Pressa idraulica

3.5.1 RESISTENZA MECCANICA A COMPRESSIONE

Per la prova di resistenza a compressione abbiamo utilizzato la stessa pressa idraulica utilizzata per le prove a flessione, ma con un differente tipo di supporto (Figura 4.6) costituito da due piastre metalliche, una sottostante e l'altra sovrastante il provino. La piastra superiore, non vincolata alla rotazione ha una superficie 40x40 mm e spessore 10 mm. Essa distribuisce uniformemente sul provino lo sforzo di compressione impresso dalla pressa idraulica.



Figura 3.40- Provino sottoposto a rottura a compressione

I provini che abbiamo utilizzato per questa prova sono le metà ottenute dalla prova di resistenza a flessione. Durante la prova, il pistone applica progressivamente, una forza di compressione, perpendicolare al provino fino a portarlo a rottura. Il terminale acquisisce i dati ricavando i valori di carico (espressi in kN) e i valori di deformazione assiali misurate durante la prova. Determinati i valori di carico, da essi abbiamo ottenuto i corrispettivi valori di resistenza a compressione R_c secondo la seguente relazione:

$$R_c = \frac{F_n}{A} [MPa]$$

Dove:

F_n è la forza normale misurata in N;

A è l'area della sezione trasversale di carico pari a 1600 mm^2 .

Capitolo 4

4.RISULTATI E DISCUSSIONI

Nel seguente capitolo si riportano tutti i risultati che abbiamo ottenuto dalle prove descritte nel capitolo precedente e le relative discussioni dei medesimi dati.

4.1 CARATTERIZZAZIONE MATERIALI

4.1.1 CURVA GRANULOMETRICA: LCD E SABBIA SILICEA

Si riporta il risultato della curva granulometrica della sabbia del Po ottenuta seguendo le modalità descritte nel paragrafo 3.2.1

Tabella 4.1 - Curva granulometrica Sabbia del Po prova A1

setaccio	tara setaccio	lordo setaccio	sabbia	trattenuto	passante cumulativo	passante cumulativo percentuale
μm	g	g	g	g	g	%
2000			0	0	201,75	100,00
1400	535,5	535,5	0	0	201,75	100,00
500	460,71	473,04	12,33	12,33	189,42	93,89
250	423,21	552,64	129,43	141,76	59,99	29,73
125	412,82	467,64	54,82	196,58	5,17	2,56
63	395,5	399,8	4,3	200,88	0,87	0,43
0,1	466,72	467,59	0,87	201,75	0	0,00
Totale			201,75			

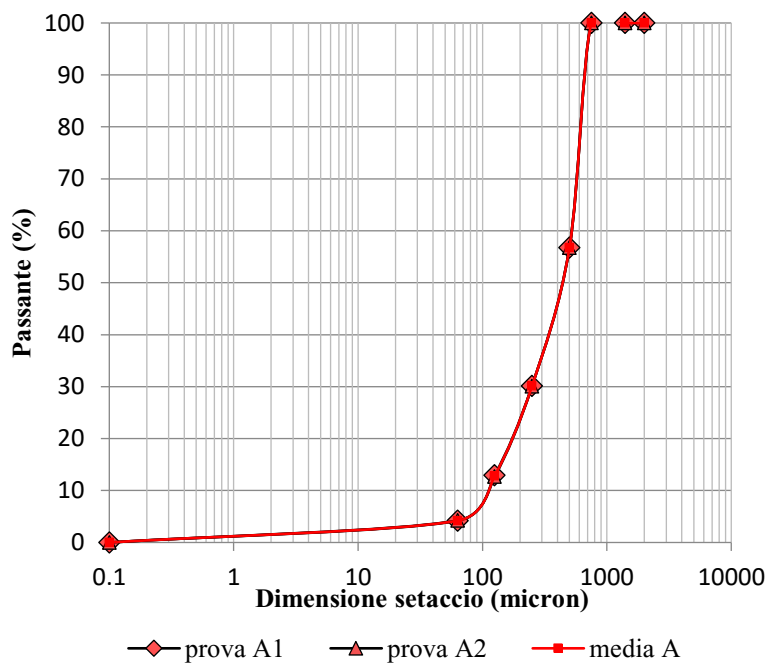
Tabella 4.1.1 - Curva granulometrica Sabbia del Po prova A2

setaccio	tara setaccio	lordo setaccio	sabbia	trattenuto	passante cumulativo	passante cumulativo percentuale
μm	g	g	g	g	g	%
2000			0	0	201,84	100,00
1400	535,4	535,4	0	0	201,84	100,00
750			0	0	201,84	100,00
500	460,73	476,29	15,56	15,56	186,28	92,29
250	423,22	560,13	136,91	152,47	49,37	24,46
125	412,84	459,24	46,4	198,87	2,97	1,47
63	395,31	397,7	2,39	201,26	0,58	0,29
0,1	466,55	467,13	0,58	201,84	0	0,00
Totale			201,84			

Tabella 4.1.2 – Media prova A1 e A2 del passante cumulativo percentuale

media A	passante cumulativo percentuale
μm	%
2000	100,00
1000	100,00
750	100,00
500	93,09
250	27,10
125	2,02
63	0,36
0,1	0,00

Grafico 1 - Curva granulometrica sabbia del Po



Di seguito si riporta la curva granulometrica ottenuta abbiamo fatto l'analisi granulometrica su due campioni di LCD una volta estratto l'indio e lavati. In questo caso su ogni campionatura la prova è stata effettuata 2 volte e si propone come media dei risultati la media tra le 4 misurazioni effettuate.

Tabella 4.2 – Curva granulometrica LCD prova A1

setaccio	tara setaccio	lordo setaccio	LCD	trattenuto	passante cumulativo	passante cumulativo percentuale
μm	g	g	g	g	g	%
2000			0	0	202,2	100,00
1400	534,8	534,8	0	0	202,2	100,00
500	459,71	547,23	87,52	87,52	114,68	56,72
250	422,62	476,51	53,89	141,41	60,79	30,06
125	412,17	447,36	35,19	176,6	25,6	12,66
63	394,89	411,98	17,09	193,69	8,51	4,21
0,1	466,12	474,63	8,51	202,2	0	0,00
Totale			202,2			

Tabella 4.2.1 – Curva granulometrica LCD prova A2

setaccio	tara setaccio	lordo setaccio	LCD	trattenuto	passante cumulativo	passante cumulativo percentuale
μm	g	g	g	g	g	%
2000			0	0	201,45	100,00
1400	534,8	534,8	0	0	201,45	100,00
500	459,71	546,93	87,22	87,22	114,23	56,70
250	422,62	476,16	53,54	140,76	60,69	30,13
125	412,17	446,8	34,63	175,39	26,06	12,94
63	394,89	412,55	17,66	193,05	8,4	4,17
0,1	466,12	474,52	8,4	201,45	0	0,00
Totale			201,45	797,87	-596,42	-296,06

Tabella 4.2.2 – Media prova A1 e A2

media A	
μm	%
2000	100,00
1000	100,00
750	100,00
500	56,71
250	30,10
125	12,80
63	4,19
0,1	0,00

Tabella 4.3 – Curva granulometrica LCD prova B1

setaccio	tara setaccio	lordo setaccio	LCD	trattenuto	passante cumulativo	passante cumulativo percentuale
μm	g	g	g	g	g	%
2000			0	0	199,31	100,00
1400	535,18	535,18	0	0	199,31	100,00
750			0	0	199,31	100,00
500	460,33	553,58	93,25	93,25	106,06	53,21
250	423,03	475,51	52,48	145,73	53,58	26,88
125	412,52	443,16	30,64	176,37	22,94	11,51
63	395,07	410,34	15,27	191,64	7,67	3,85
0,1	466,31	473,98	7,67	199,31	0	0,00

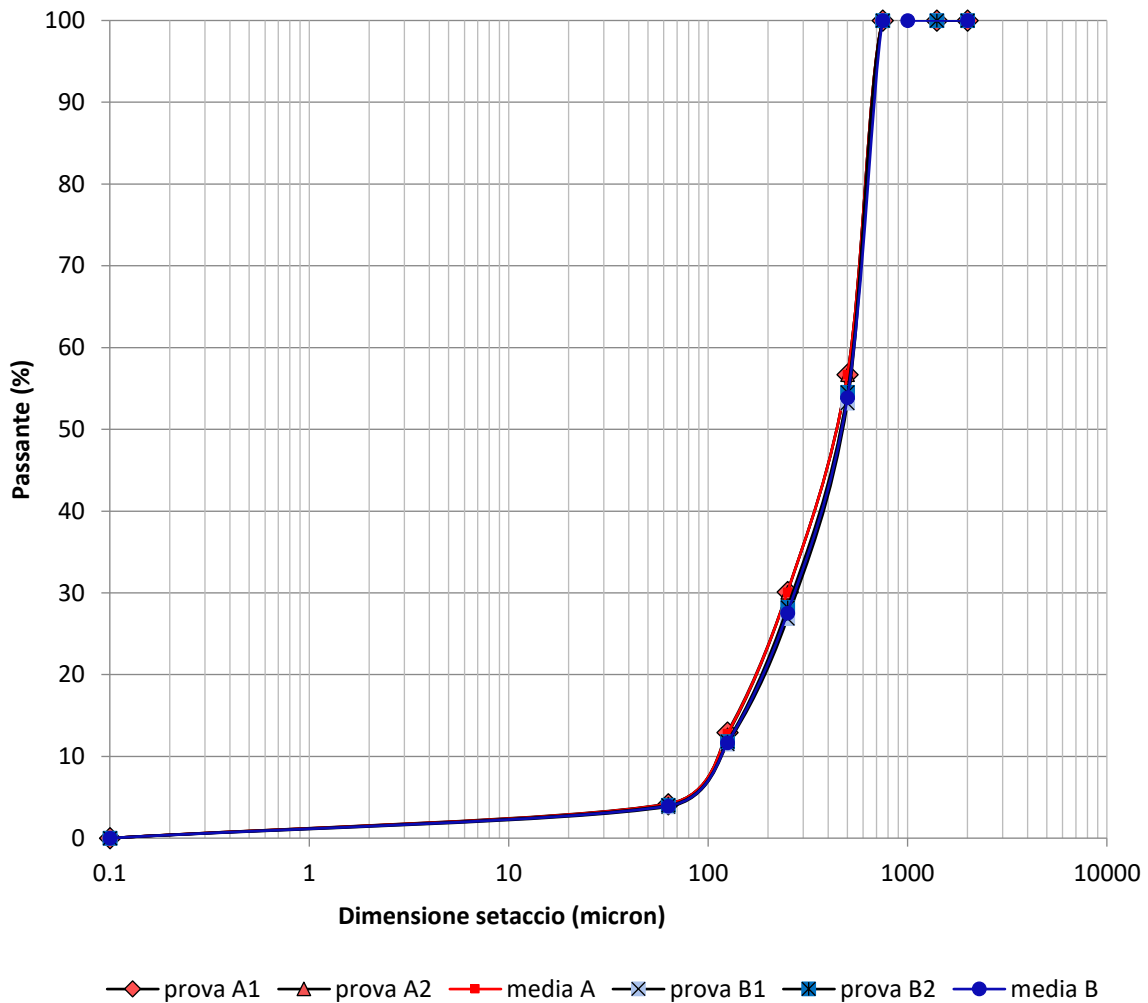
Tabella 4.3.1 – Curva granulometrica LCD prova B1

setaccio	tara setaccio	lordo setaccio	LCD	trattenuto	passante cumulativo	passante cumulativo percentuale
μm	g	g	g	g	g	%
2000			0	0	201,65	100,00
1400	534,89	534,89	0	0	201,65	100,00
500	461,36	553,05	91,69	91,69	109,96	54,53
250	423,42	476,48	53,06	144,75	56,9	28,22
125	412,37	445,45	33,08	177,83	23,82	11,81
63	394,84	410,55	15,71	193,54	8,11	4,02
0,1	466,23	474,34	8,11	201,65	0	0,00
Totale			201,65			

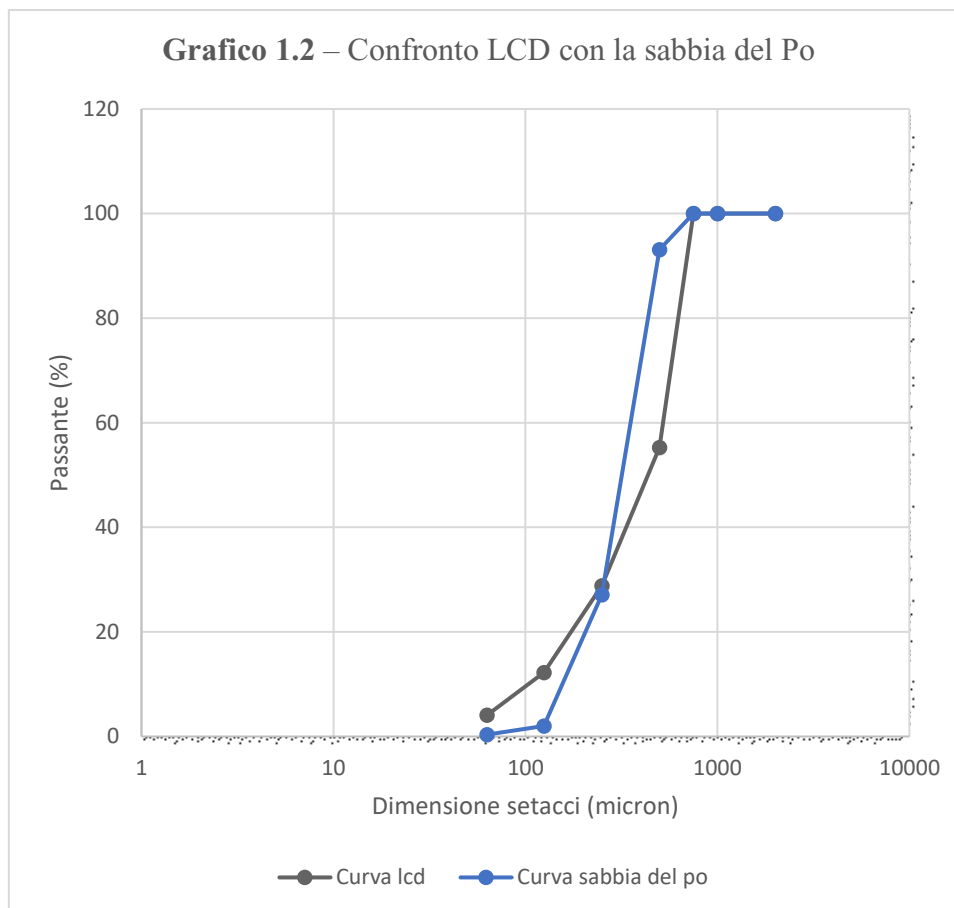
Tabella 4.3.2 – Media prova A1 e A2

media B	passante cumulativo percentuale
μm	%
2000	100,00
1000	100,00
750	100,00
500	53,87
250	27,55
125	11,66
63	3,94
0,1	0,00

Grafico 1.1 - Curva granulometrica LCDtq



Di seguito si riporta il confronto della curva granulometrica LCD tq con quella della sabbia del Po, in cui possiamo notare che nel tratto iniziale l'LCD contiene un quantitativo maggiore di materiale grossolano rispetto alla sabbia, mentre nella parte finale la sabbia contiene un quantitativo minore di materiale fine rispetto al LCD. La sabbia del Po risulta avere quindi una distribuzione meno omogenea rispetto a quella dell'LCD. Per poterla uniformare e controllare, la parte passante al 75 um non è stata considerata nella sostituzione e si è considerato come aggregato solo LCDg.

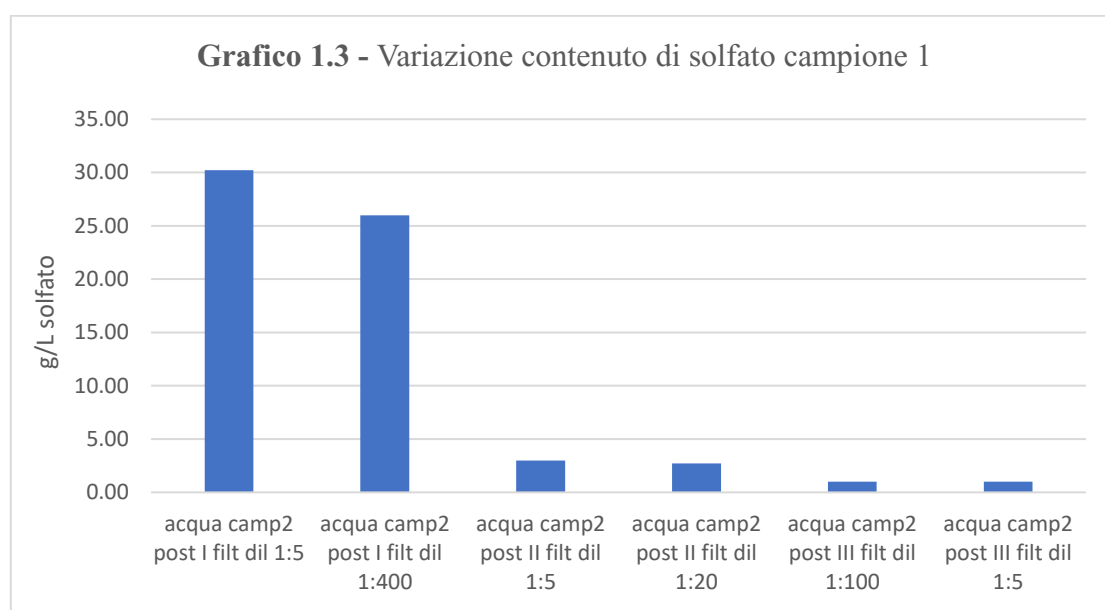


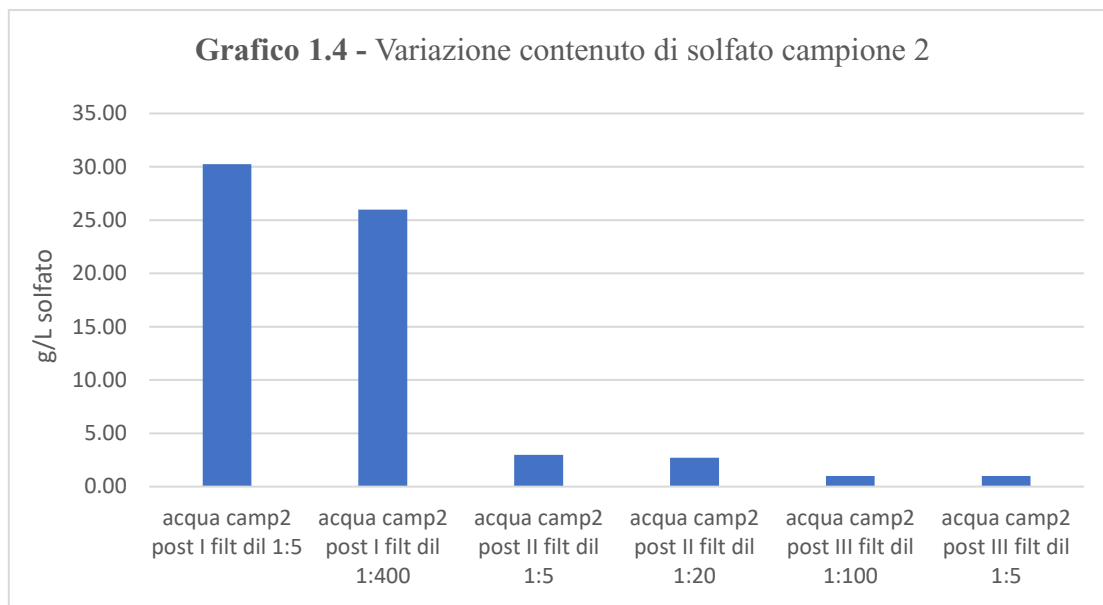
4.1.2 DETERMINAZIONE CLORURI E SOLFATI NELLE ACQUE DI LAVAGGIO
 Analizzando le acque di lavaggio dell’LCD per eliminare l’acido solforico, attraverso la cromatografia si è giunti ai seguenti risultati:

Tabella 4.4 – Risultati cromatografia su acque di lavaggio

	Cloruro mg/L	Nitrato mg/L	Solfato mg/L	Cloruro mg/L	Nitrato g/L	Solfato mg/L	Solfato g/L	Solfato % in 40g
Concentrazione teorica iniziale in 1 litro (acido 2 M)						192000	192,00	
acqua solo vetro post I filt dil 1:5	10	4	3108	48	20	15541	15,54	38,85
acqua solo vetro post I filt dil 1:200	0	n.a.	69	59		13805	13,80	34,51
acqua solo vetro post I filt dil 1:200	0	n.a.	60	50		12088	12,09	30,22
acqua solo vetro post II filt dil 1:5	6	1	284	30	4	1419	1,42	3,55
acqua solo vetro post II filt dil 1:100	0	n.a.	14	38		1405	1,40	3,51
acqua solo vetro post III filt dil 1:5	8	n.a.	45	40	n.a.	227	0,23	0,57

acqua solo vetro post III filt dil 1:5	8	1	45	40	4	223	0,22	0,56
acqua solo vetro post III filt dil 1:20	2	0	11	42	5	219	0,22	0,55
acqua camp1 post I filt dil 1:5	6	9	n.a.	32	44			
acqua camp1 post I filt dil 1:400	n.a.	n.a.	61			24303	24,30	60,76
acqua camp1 post I filt dil 1:400	0	n.a.	61	66		24374	24,37	60,93
acqua camp1 post II filt dil 1:5	6	1	886	29	3	4429	4,43	11,07
acqua camp1 post II filt dil 1:100	0	n.a.	38	29		3849	3,85	9,62
acqua camp1 post III filt dil 1:5	6	1	127	28	5	637	0,64	1,59
acqua camp1 post III filt dil 1:20	1	n.a.	31	25		612	0,61	1,53
acqua camp2 post I filt dil 1:5	6	3	2419	32	13	12093	12,09	30,23
acqua camp2 post I filt dil 1:400	0	n.a.	26	99		10391	10,39	25,98
acqua camp2 post II filt dil 1:5	5	1	238	27	4	1191	1,19	2,98
acqua camp2 post II filt dil 1:20	1	n.a.	54	25		1085	1,08	2,71
acqua camp2 post III filt dil 1:100	0	n.a.	4	25		405	0,41	1,01
acqua camp2 post III filt dil 1:5	5	2	81	26	9	403	0,40	1,01





Nella tabella sono riportati solo i dati di principali anioni trovati. Di questi vengono però analizzati solo i solfati in quanto, data la presenza in modo costante di cloruri e nitrati che vengono supposti avere origine dall'acqua di lavaggio stessa.

Dall'analisi di concentrazione di solfati è possibile notare come la concentrazione di solfati presente nelle acque di lavaggio diminuisca all'aumentare dei lavaggi. Ovviamente, la presenza massima di solfati si ha nell'acqua del primo lavaggio, si può notare come ci sia una diminuzione di circa 10 volte nella concentrazione di solfato dall'acqua proveniente dal primo rispetto al secondo lavaggio.

4.1.3 IDONEITA' COME AGGREGATO: ANALISI SOLFATI E CLORURI

Tabella 4.5 – Risultati analisi cloruri e solfati su campione di LCD

	Limiti concentrazione secondo normativa	mg/L	g/L	% in 50g
	<0,05% in peso	Dato fornito		
Cloruri		24,00	0,024	0,002
50g LCD/50g di H2O distillata				
	<0,2% in peso			
Solfati		175,29	0,175	0,035
50g LCD/100g di H2O distillata				

Di seguito vengono riportati i risultati ottenuti dall'analisi dei campioni di LCD (descritti nel paragrafo 3.2.2) sottoposti a cromatografia per determinare il contenuto di solfati e cloruri per ottenere l'idoneità ad essere usato come aggregato.

Dai risultati di tale analisi possiamo affermare che la serie di tre lavaggi che abbiamo effettuato sono risultati utili per eliminare la parte di acido solforico che non ha partecipato all'estrazione dell'indio è che quindi è rimasta sul campione di LCD.

Un risultato negativo di tale prova avrebbe determinato una non idoneità del LCD come aggregato in quanto lo ione solfato è responsabile dell'attacco solfatico. L'attacco solfatico consiste nella interazione tra lo ione solfato ed i prodotti presenti nella matrice cementizia. In particolare, in questo caso si parlerà di attacco solfatico interno (ISA) in quanto lo ione solfato è presente all'interno del materiale stesso e non proviene dall'ambiente esterno. Il degrado da ISA è caratterizzato dalla formazione di ettringite secondaria la cui formazione localizzata è accompagnata da espansioni differenziali in una matrice rigida e quindi di natura fessurativa.¹⁶

4.2 CARATTERIZZAZIONE PASTE

4.2.1 ANALISI TERMOGRAVIMETRICA

Attraverso l'analisi termogravimetrica è stato possibile osservare la variazione di massa subite dai diversi campioni sottoposti alla prova e ricavare quindi la composizione del campione, sia come parte vetrosa sia come parte polimerica.

Tabella 4.6 – Composizione LCD

		T = 20 °C		T = 1000 °C		peso campione iniziale		peso campione finale	
		dopo estrazione e lavaggi	Peso crogiolo	peso LCD + crogiolo	peso LCD + crogiolo	vetro+polimero	vetro	polimero	
Materiali	LCD tq (0-1000 μm)		24,52	32,75	32,21	8,22	7,68	0,53	
							93,49	6,51	g %

Da questa analisi termica effettuata su un campione di LCD post estrazione e lavaggio è possibile osservare come il 93,49% del campione è costituito da materiale vetroso e solo il 6,51% rappresenta materiale polimerico (prevalentemente plastica). Importante sottolineare che questo rapporto è stato ricavato in peso, sarebbe diverso se si andassero a valutare i volumi e quindi le densità degli stessi.

¹⁶ Il Nuovo Calcestruzzo, Mario Collepardi, 2010

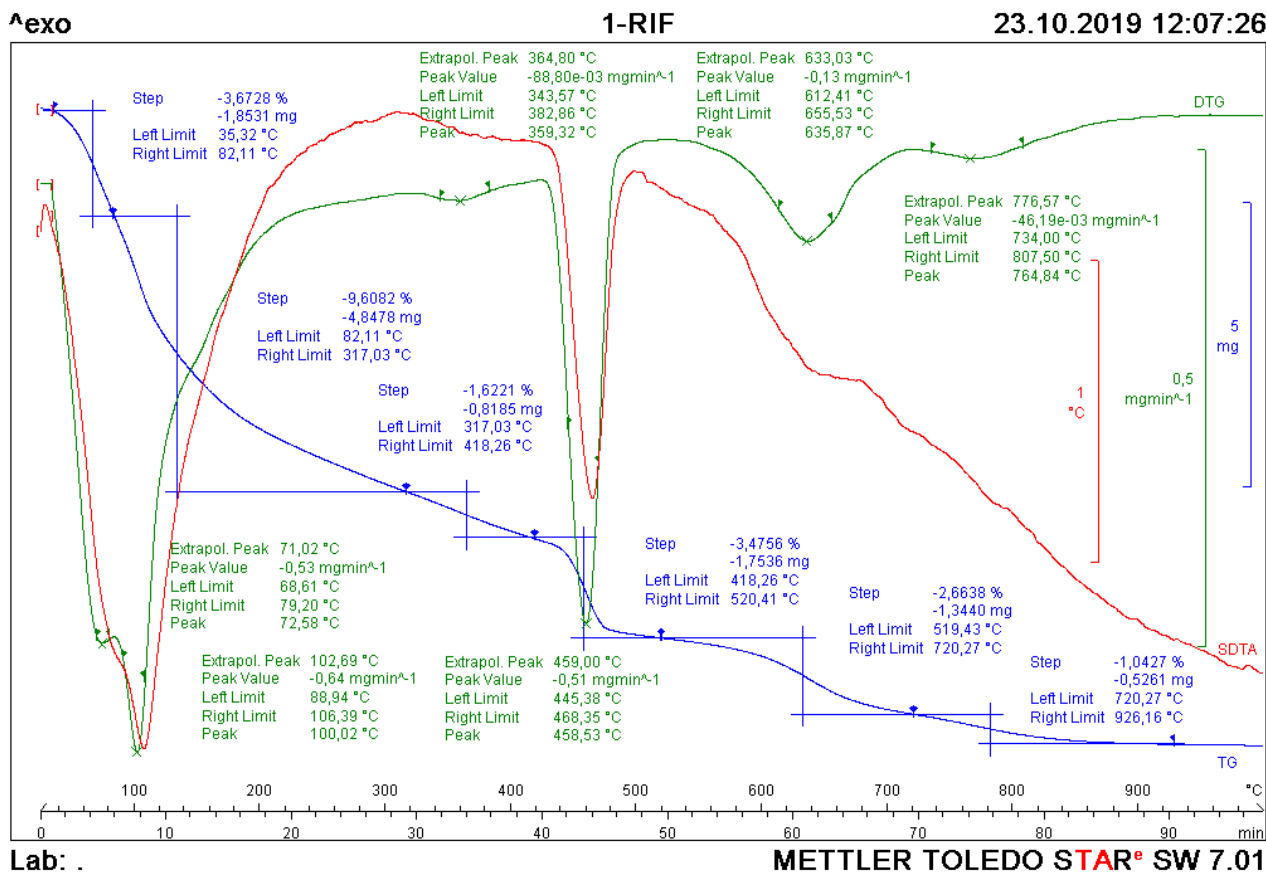


Figura 5 – Analisi termogravimetrica 1-RIF

Dall'analisi termica del campione di riferimento 1-RIF (Figura 5) si nota una prima perdita di massa, cui corrisponde una trasformazione endotermica, in corrispondenza di circa 100 °C che può essere attribuita all'evaporazione dell'acqua non legata. È stata rilevata inoltre una perdita di peso pari al 3,4756% in prossimità di 450 °C (trasformazione endotermica) dovuta alla perdita di H₂O legata e un'ultima variazione di massa nell'intervallo tra 610 e 633°C (trasformazione endotermica) pari al 1,0427% dovuta alla perdita di CO₂ dovuta alla decomposizione del carbonato di calcio (CaCO₃).

Andando poi ad effettuare il calcolo stechiometrico, si ricava che la presenza di Ca(OH)₂ nel campione iniziale è di 14,28% e di CaCO₃ è di 2,37%

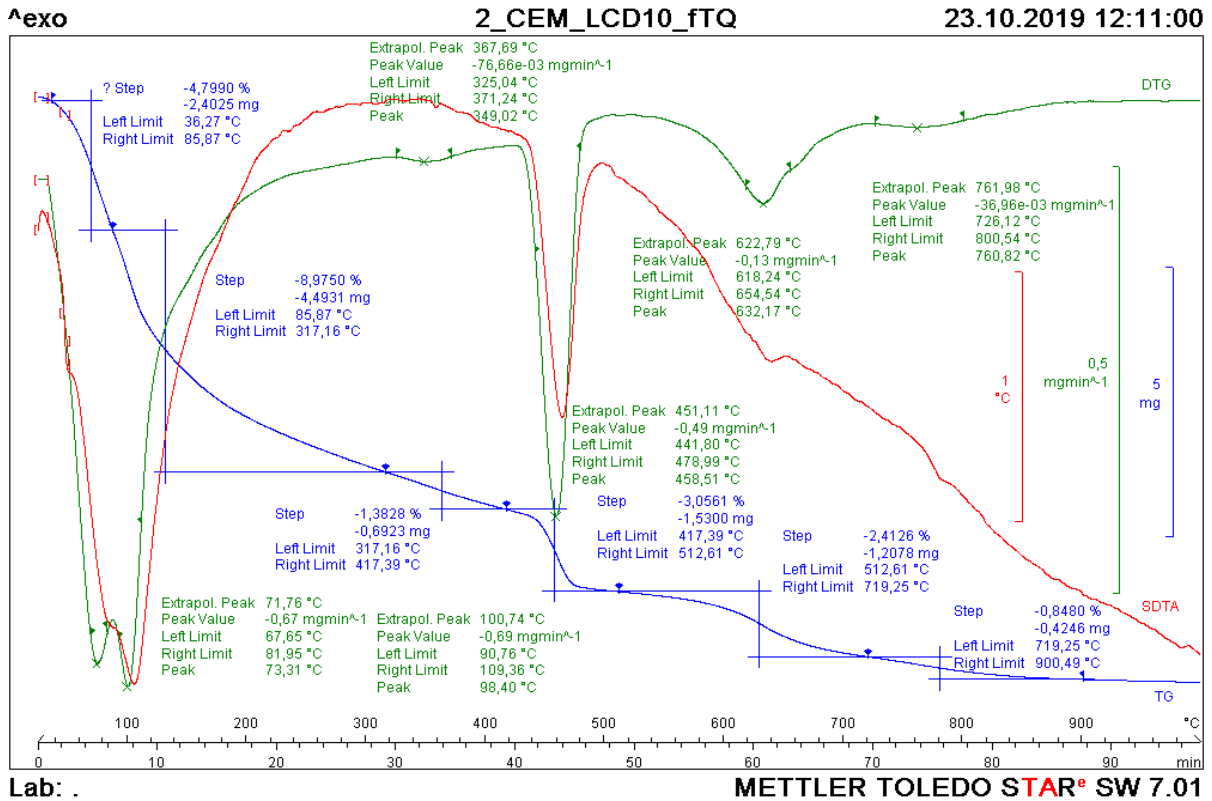


Figura 5.1 – Analisi termogravimetrica 2-CEM_LCD10_fTQ

L'analisi termica della pasta 2-CEM_LCD10_fTQ (Figura 5.1) è molto simile a quella del campione di riferimento. La prima variazione di massa la possiamo notare in corrispondenza di 100°C rappresenta l'evaporazione di acqua non legata (trasformazione endotermica), una seconda variazione di massa del 3,0561% in un range tra 450 e 480°C (endotermica) dovuta alla decomposizione dell'idrossido di calcio e un'ultima variazione del 2,4126% sempre endotermica in prossimità di 630°C dovuta alla decomposizione del carbonato di calcio che si trasforma in ossido di calcio (CaO) e libera anidride carbonica (CO₂).

Andando poi ad effettuare il calcolo stechiometrico, si ricava che la presenza di Ca(OH)₂ nel campione iniziale è di 12,56% e di CaCO₃ è di 5,47%

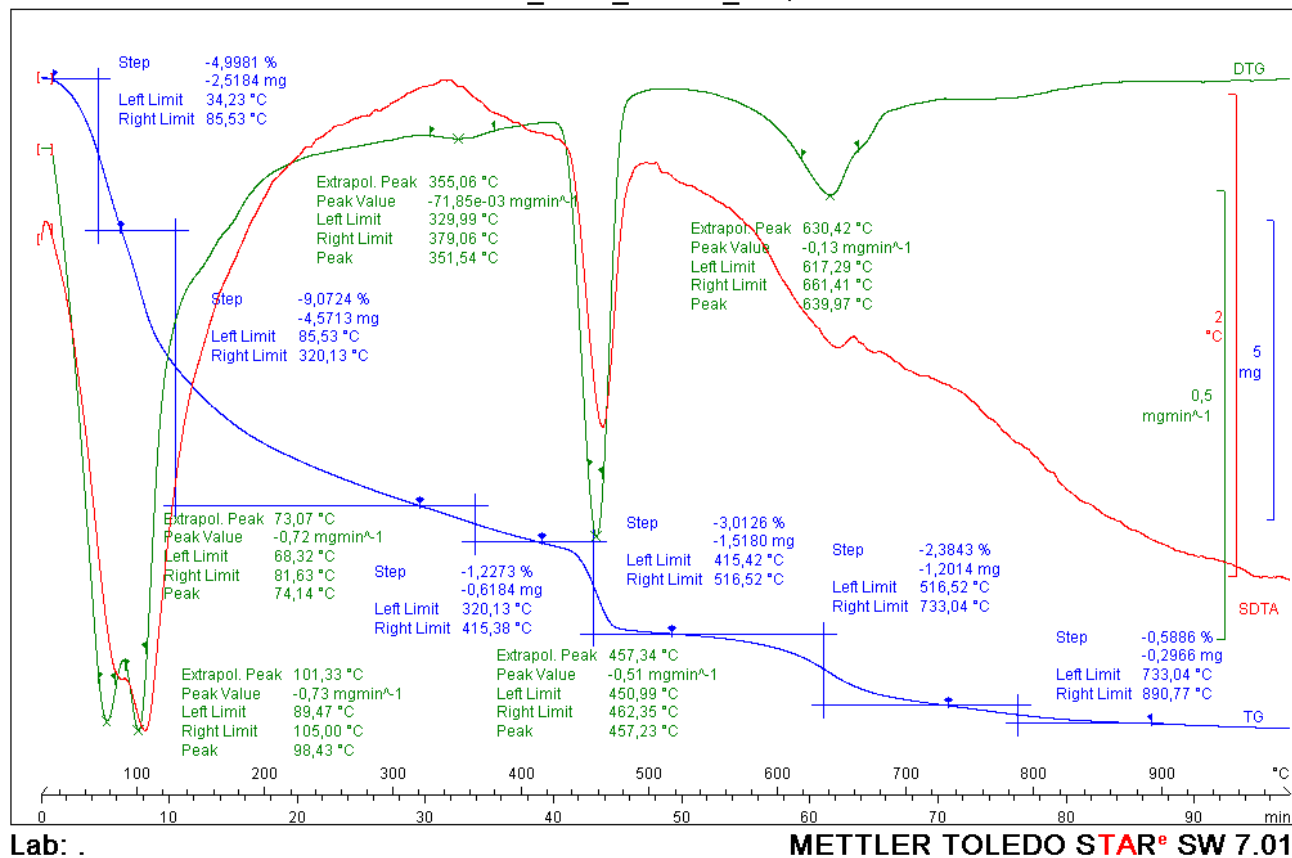


Figura 5.2 – Analisi termogravimetrica 3-CEM_LCD20_fTQ

L'analisi termica del campione 3-CEM_LCD20_fTQ (Figura 5.2) è simile a quella del campione di riferimento. Possiamo notare una variazione di massa dovuta alla perdita di acqua non legata in prossimità di 100°C, una seconda variazione di massa del 3,0126% dovuta alla perdita di idrossido di calcio Ca(OH)_2 nell'intorno di 460°C (endotermica) e una terza variazione di massa del 2,3843% sempre endotermica cioè con assorbimento di calore in un range di 620/660°C dovuta alla scomposizione del carbonato di calcio.

Andando poi ad effettuare il calcolo stechiometrico, si ricava che la presenza di Ca(OH)_2 nel campione iniziale è di 12,38% e di CaCO_3 è di 5,41%

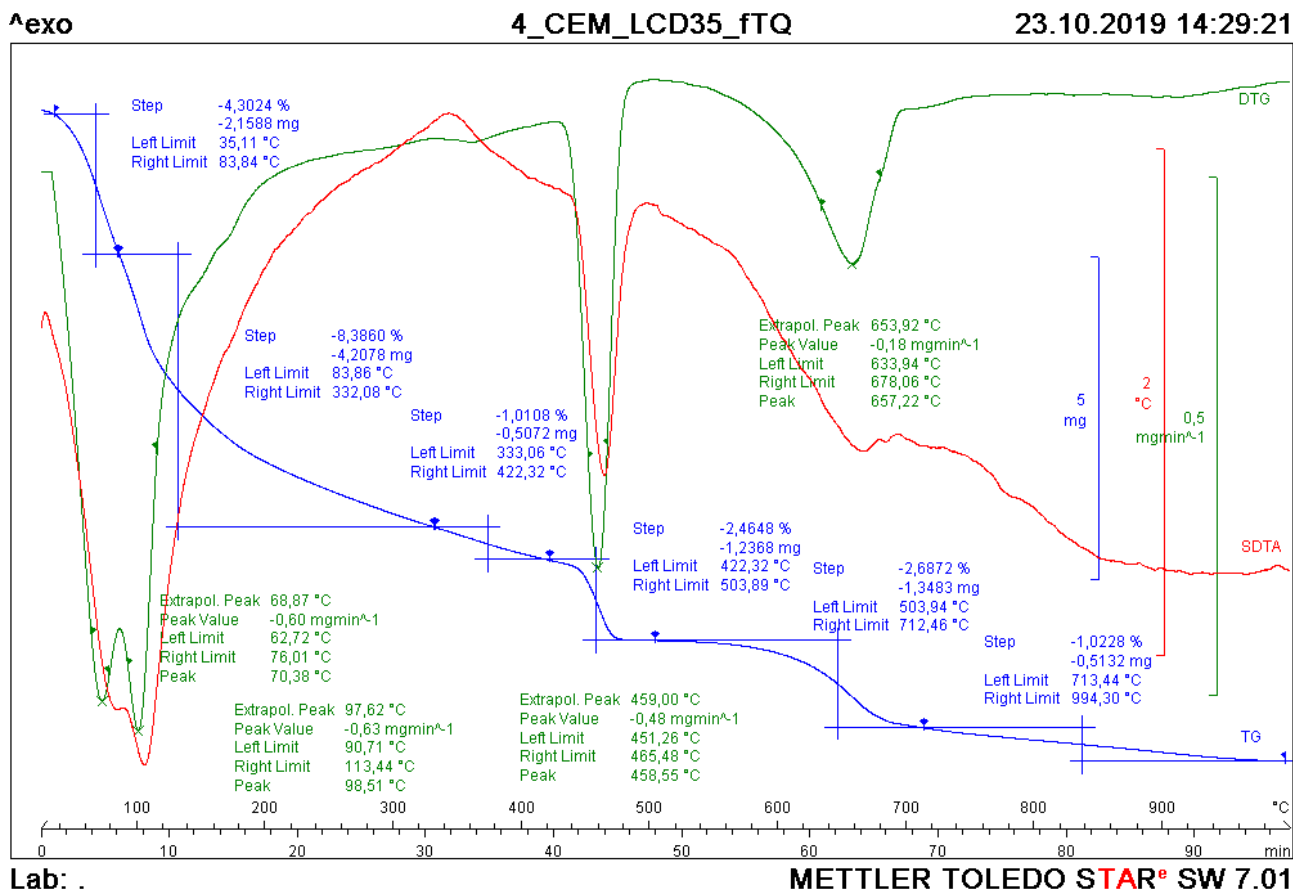


Figura 5.3 – Analisi termogravimetrica 4-CEM_LCD35_fTQ

L'analisi termica del campione 4-CEM_LCD35_fTQ (Figura 5.3) è anch'essa simile a quella del campione di riferimento. Possiamo individuare la solita variazione di massa dovuta alla perdita di acqua non legata a 100°C, un'altra perdita di massa del 2,4648% dovuta all'idrossido di calcio che si decompone nell'intervallo tra 450 e 465°C e un'ultima variazione di 2,6872% dovuta alla decomposizione del carbonato di calcio a temperature prossime ai 660°C.

Dai rapporti stechiometrici si ricava che la presenza di carbonato di calcio iniziale è del 6,09% e quella dell'idrossido di calcio è del 10,13%

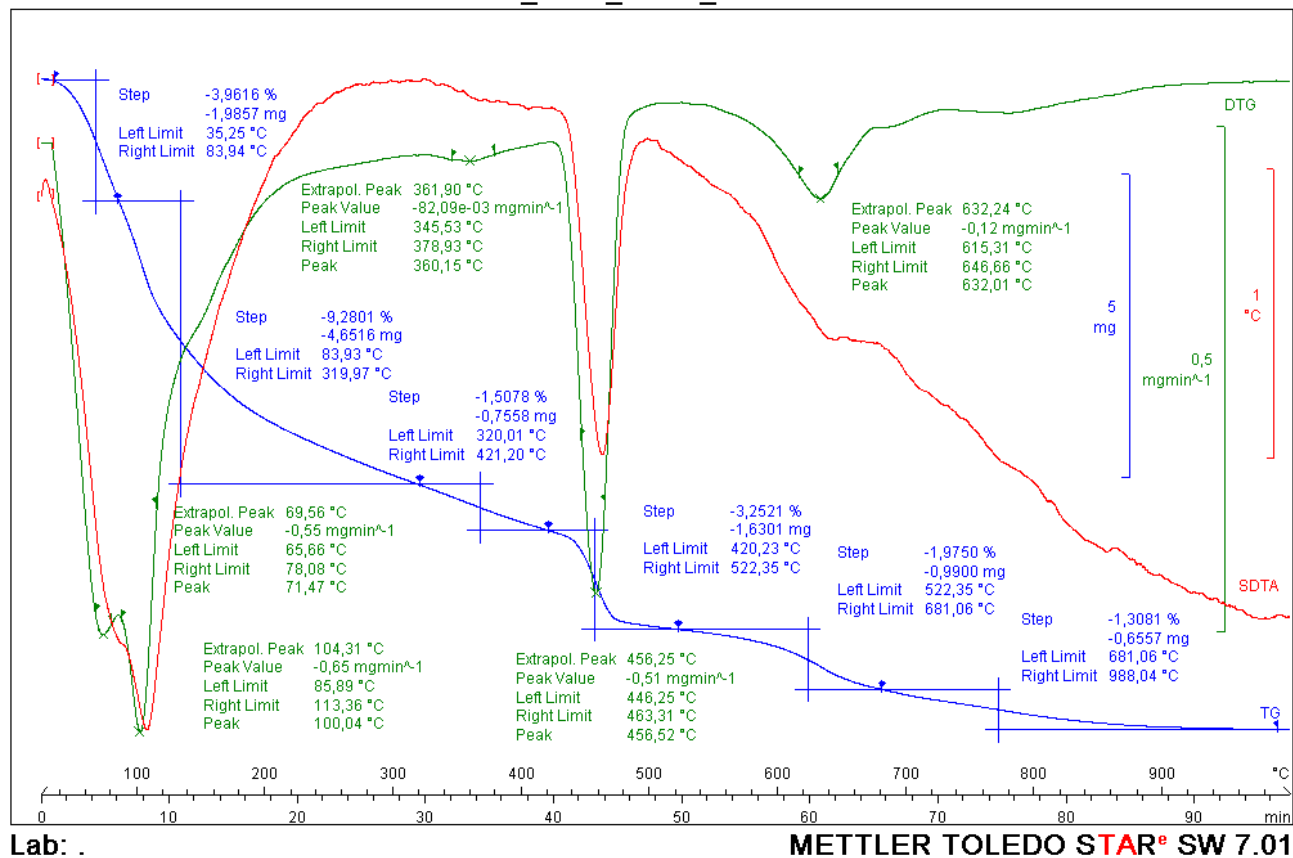


Figura 5.4 – Analisi termogravimetrica 5-CEM_LCD10_f vetro

L'analisi termica della pasta 5-CEM_LCD10_fvetro (Figura 5.4) è molto simile a quella del campione di riferimento. La prima variazione di massa la possiamo notare in corrispondenza di 100°C rappresenta l'evaporazione di acqua non legata (trasformazione endotermica), una seconda variazione di massa del 3,2521% in un range tra 446 e 46°C (endotermica) dovuta alla scomposizione dell'idrossido di calcio e un'ultima variazione del 1,9750% sempre endotermica in prossimità di 630°C dovuta alla decomposizione del carbonato di calcio che si trasforma in ossido di calcio (CaO) e libera anidride carbonica (CO₂).

Dai rapporti stechiometrici si risale ad un 13,36% di idrossido di calcio e un 5,47% di carbonato di calcio presenti nel campione iniziale

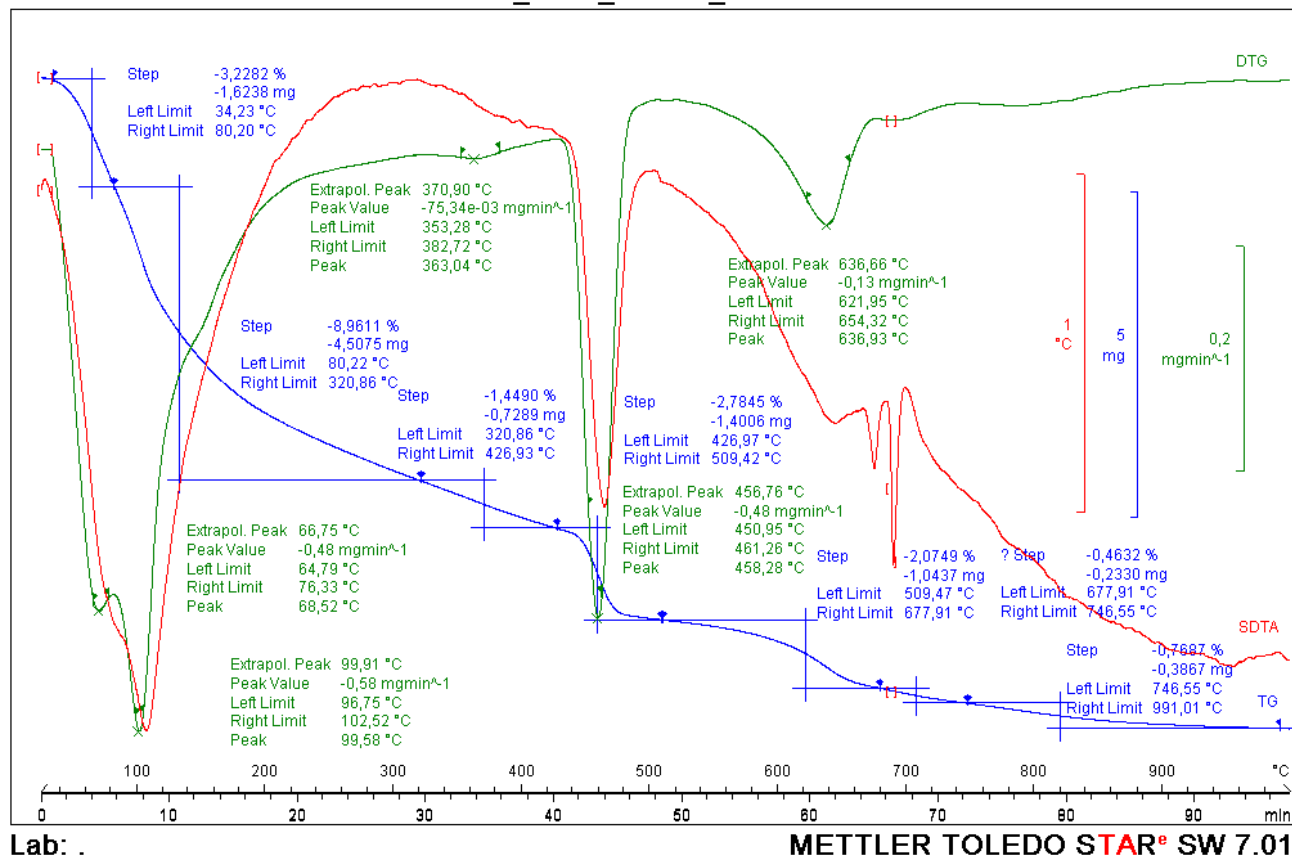


Figura 5.5 – Analisi termogravimetrica 5-CEM_LCD20_f vetro

Dall'analisi termica del campione 5-CEM_LCD20_fvetro si rileva una prima diminuzione di massa nell'intervallo di 100°C dovuta alla perdita di acqua non legata. Un' ulteriore variazione di massa del 2,7845% intorno ai 450°C (reazione endotermica) dovuta sostanzialmente alla scomposizione di idrossido di calcio e una perdita del 2,0749% dovuta al carbonato di calcio

Dai rapporti stechiometrici si ricava una percentuale del 5,74% di carbonato di calcio e del 11,44% di idrossido di calcio presenti nel campione iniziale.

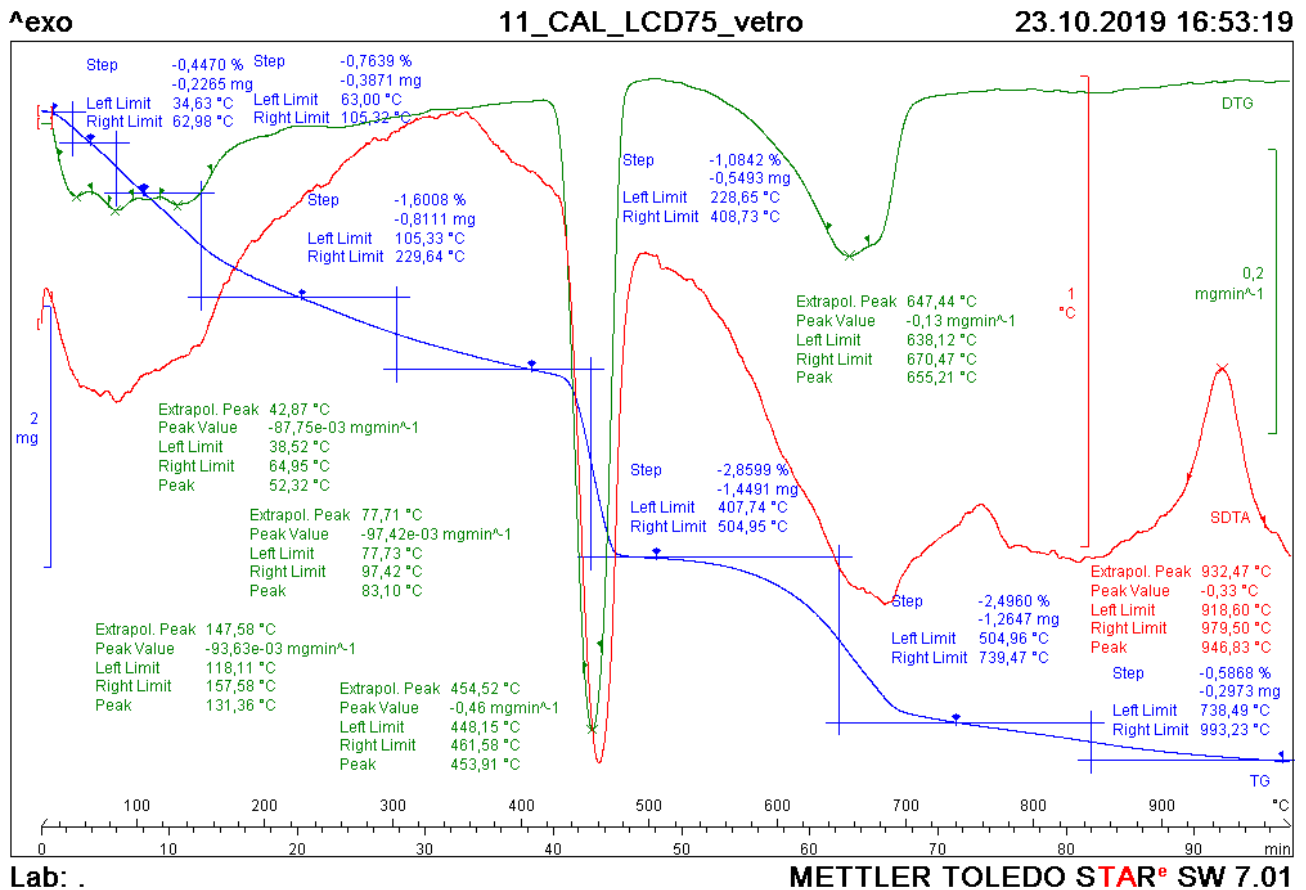
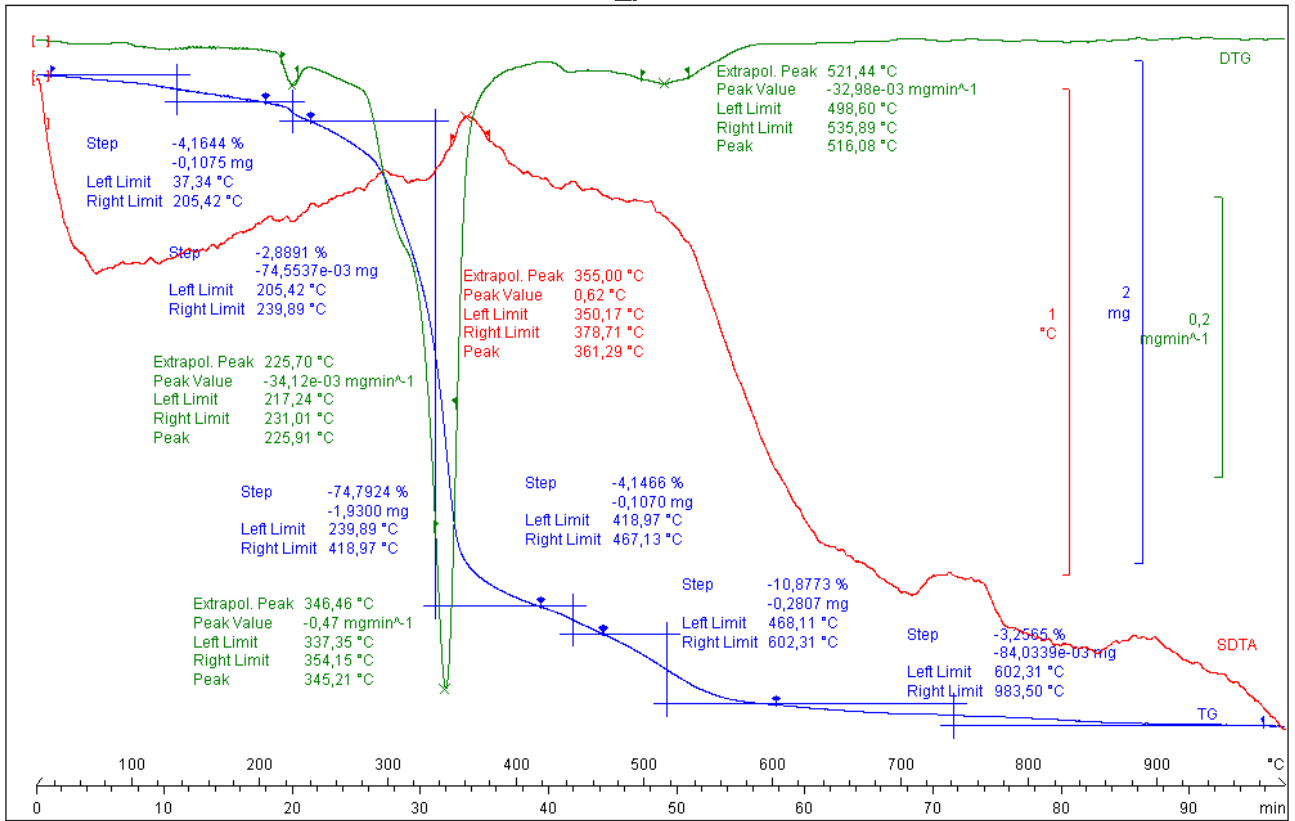


Figura 5.6 – Analisi termogravimetrica 11-CAL_LCD75_vetro

Dall'analisi termica del campione 11-CAL_LCD75_vetro (figura 5.6) si nota una piccola variazione di massa a ridosso dei 100°C dovuta probabilmente all'acqua non legata, una variazione minore rispetto agli altri campioni può indicare che la totalità dell'acqua è stata utilizzata nei processi di idratazione. Una successiva perdita di massa del 2,8599% nell'intorno di 450°C dovuto alla decomposizione dell'idrossido di calcio e un picco (reazione esotermica) tra 920 e 980°C dovuto forse alla transizione vetrosa cioè alla formazione di una struttura solida vetrosa, in pratica la transizione vetrosa indica il confine tra stato amorfo vetroso e stato amorfo gommoso.



Lab: .

METTLER TOLEDO STAR[®] SW 7.01

Figura 5.7 – Analisi termogravimetrica LCD_plastica

4.2.2 ANALISI DIFFRATTOMETRICA

Di seguito sono riportati i risultati ottenuti dall'analisi ai raggi X.

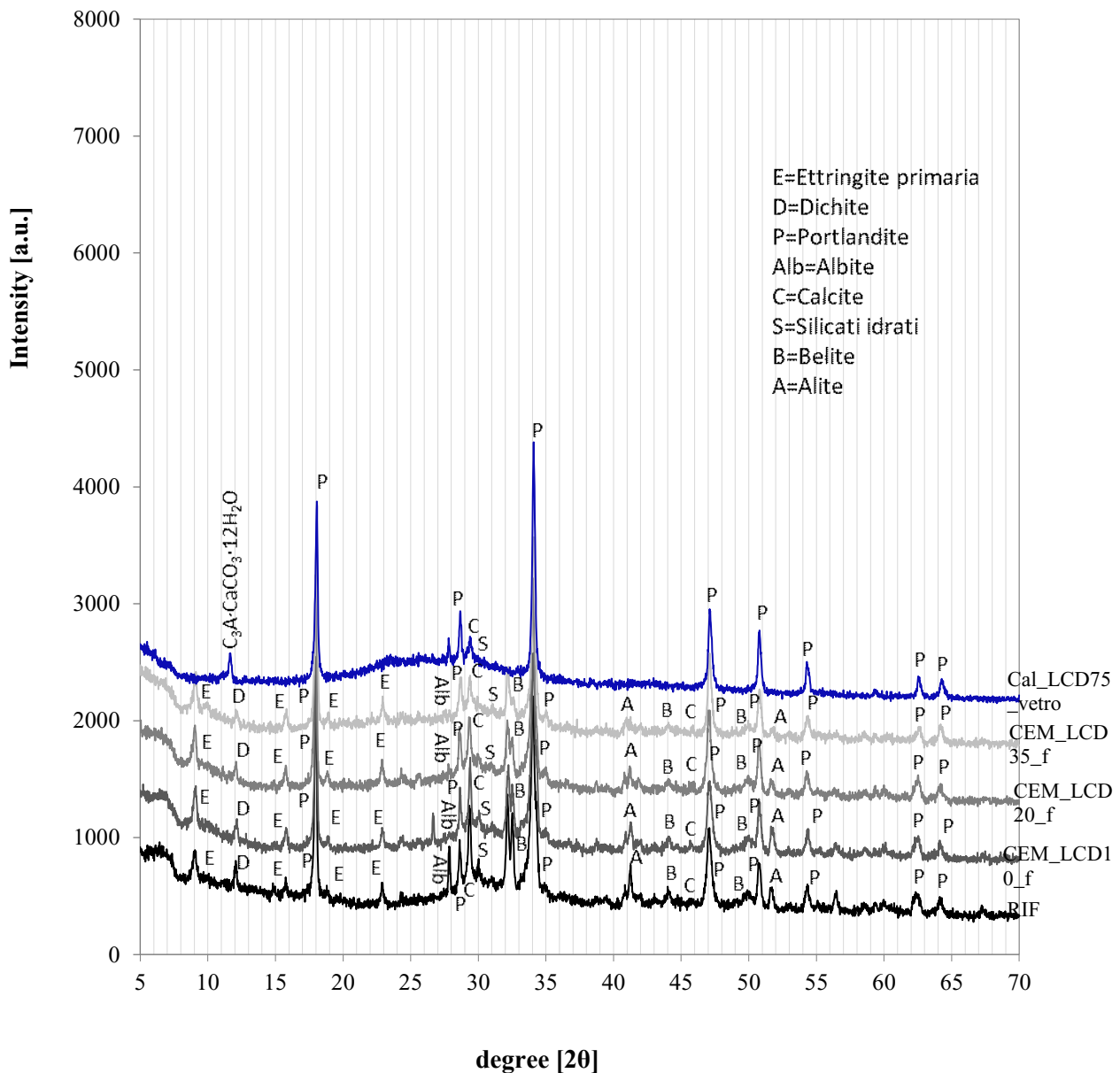


Figura 6 – Confronto spettri XRD

Le diverse paste sono state poi caratterizzate per poter analizzare le specie cristalline presenti. In questo caso si sono rilevate: portlandite, ettringite, albite, calcite, dichite, alite e belite. Gli spettri XRD delle varie paste sono molto simili, si può notare la formazione di ettringite primaria (E), oltre ai componenti del cemento portland come alite, belite e portlandite. Nello spettro XRD del CAL_LCD75_vetro si può notare una piccola presenza di $C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 12H_2O$, prodotto che potrebbe essere legato all'idratazione. In questo caso da attribuire all'LCD e dovuto all'assenza di cemento portland.

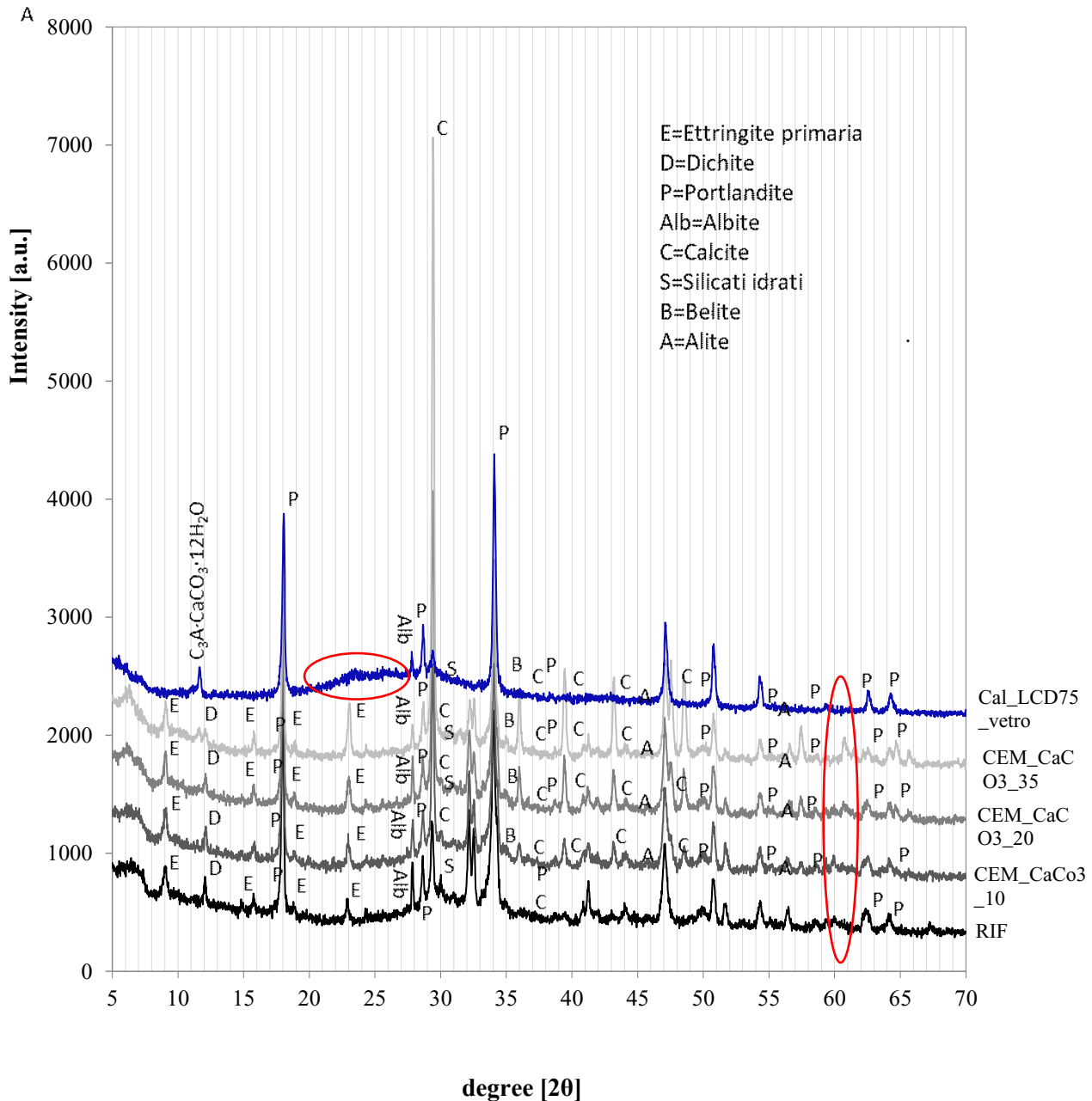


Figura 6.1 – Confronto spettri XRD

In questo confronto tra spettri XRD si nota come il campione Ca_LCD75_vetro presenta differenze marcate con i restanti campioni analizzati. In particolare, una prima parte in cui è possibile osservare la natura amorfa del vetro presente nel campione poiché l'analisi con i raggi X non è in grado di rilevare materiali amorfi ma si può osservare la curva caratteristica dei prodotti amorfi nell'intorno dei 20/25 °.

Per quanto riguarda gli altri campioni si può notare come non ci siano sostanziali differenze tra il campione di riferimento e i campioni in cui è stato sostituito carbonato di calcio al cemento portland. La maggiore è dovuta all'ovvio aumento del carbonato e l'aumento del picco dell'ettringite con l'aumento del contenuto del carbonato di calcio.

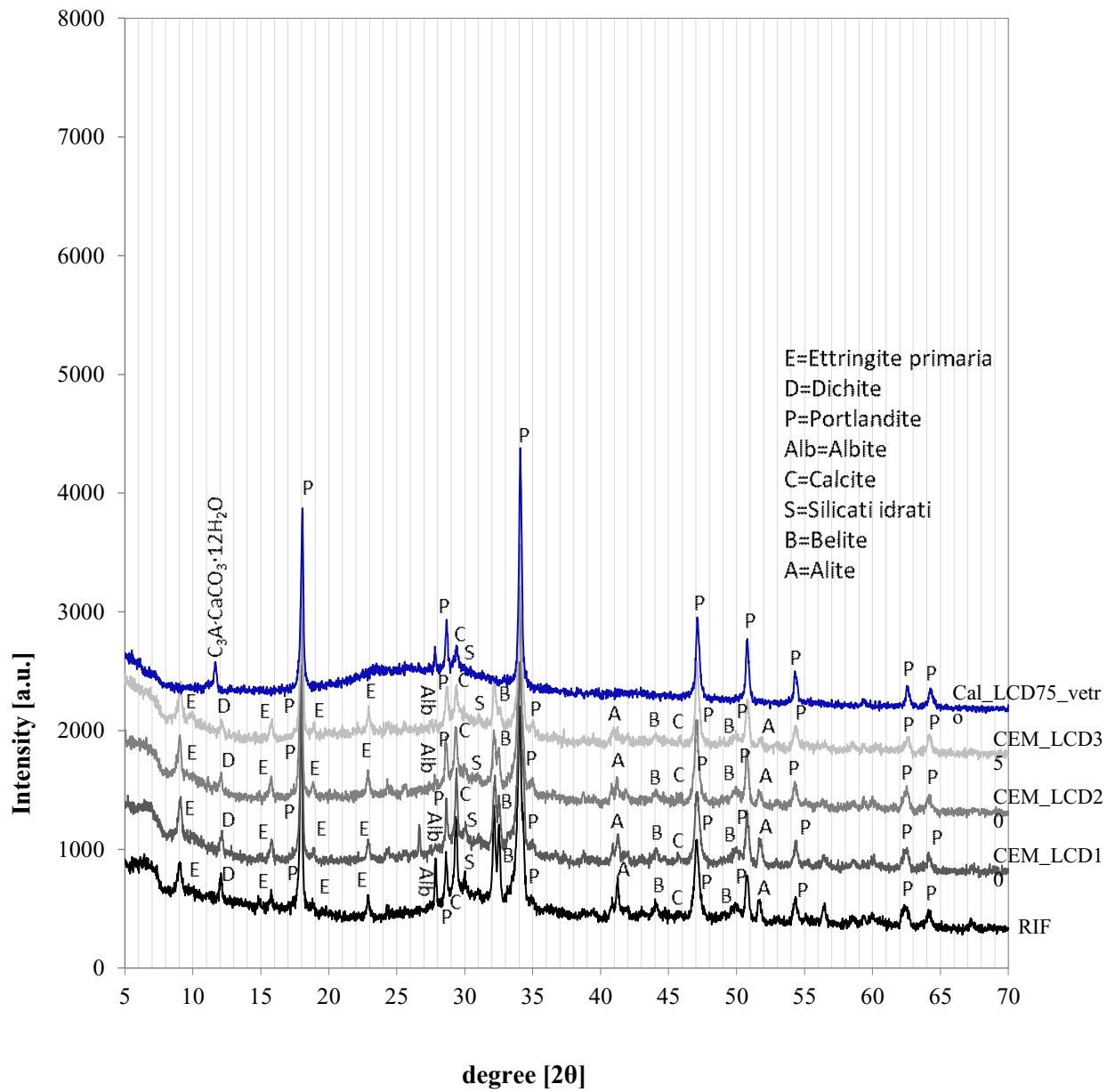


Figura 6.2 – Confronto spettri XRD

4.3 CARATTERIZZAZIONE DELLE MALTE

4.3.1 LAVORABILITA'

Di seguito si riportano i risultati della lavorabilità ottenuti attraverso il metodo descritto nel paragrafo 3.4.1:

Tabella 6 – Risultati Slump

	% sostituzione LCD	slump (mm)
Rif	0	119,5
Ca10	0	126
Ca20	0	120
C10	10 su legante	155
C20	20 su legante	162
A10	10 su aggregato	136
A20	20 su aggregato	140
A30	30 su aggregato	145
A40	40 su aggregato	147
C10A40	10su legante 40 su aggregato	156



Figura 5.1 - Riferimento



Figura 5.2 – Ca10



Figura 5.3 – Ca20



Figura 5.4 – A10



Figura 5.5 – A20



Figura 5.6 – A30



Figura 5.7 – A40



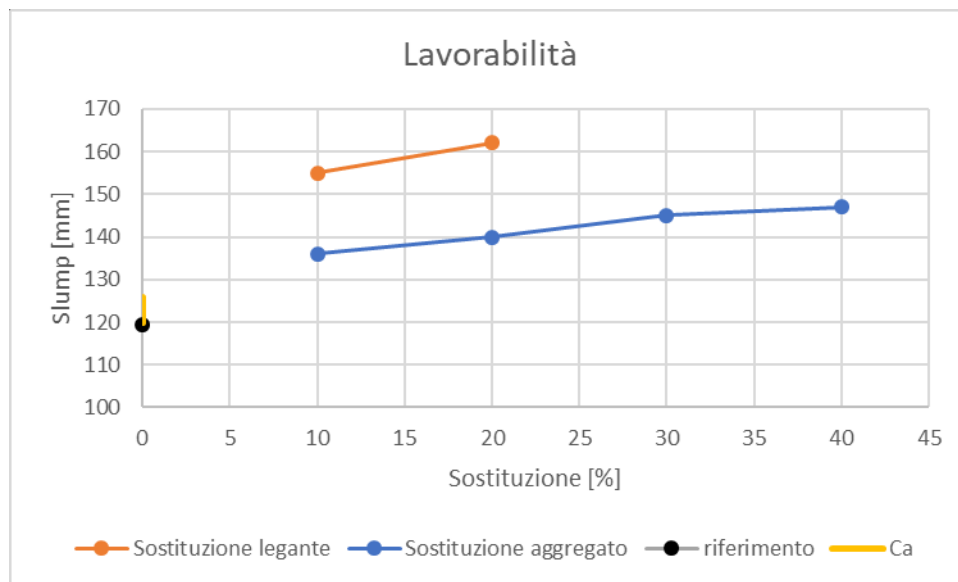
Figura 5.8 – C10



Figura 5.9 – C20



Dai risultati sopra citati abbiamo intuito che l'aggiunta di LCD migliora la lavorabilità del 30-32% rispetto al riferimento del nostro impasto, a parità di aggiunta di superfluidificante.



Nel provino in cui abbiamo sostituito sia l'LCDf per un 10% sul cemento e l'LCDg per un 40% sull'aggregato abbiamo ottenuto un miglioramento del 30% rispetto al riferimento. Per concludere, l'aggiunta di LCD nei nostri impasti ci ha permesso di avere un miglioramento in termini di

lavorabilità e si potrebbe anche pensare di fare delle modifiche in termini del quantitativo d'acqua e aggiunta di superfluidificante e vedere le differenze.

4.3.2 RESISTENZA MECCANICA A COMPRESIONE

I risultati ottenuti dalla prova sono i seguenti:

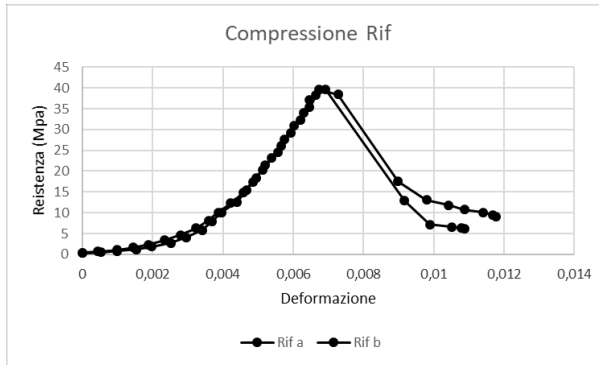


Grafico 2.1 – Resistenza a compressione Rif

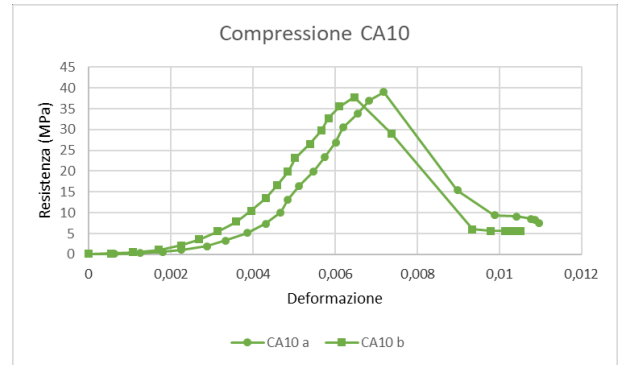


Grafico 2.2 – Resistenza a compressione CA10

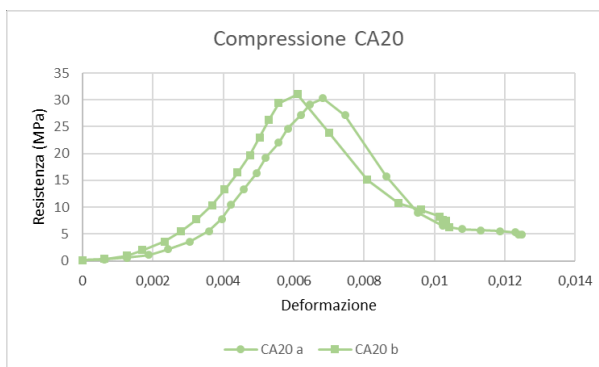


Grafico 2.3 – Resistenza a compressione CA20

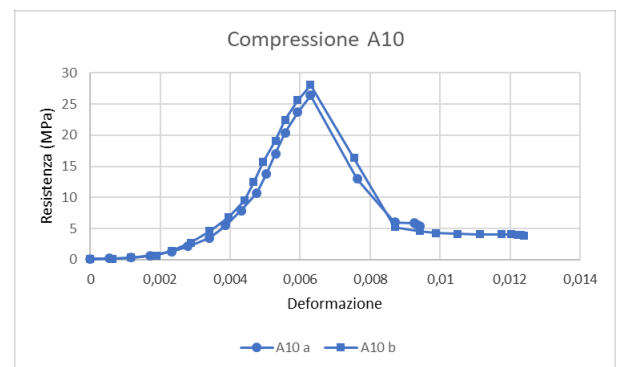


Grafico 2.4 – Resistenza a compressione A10

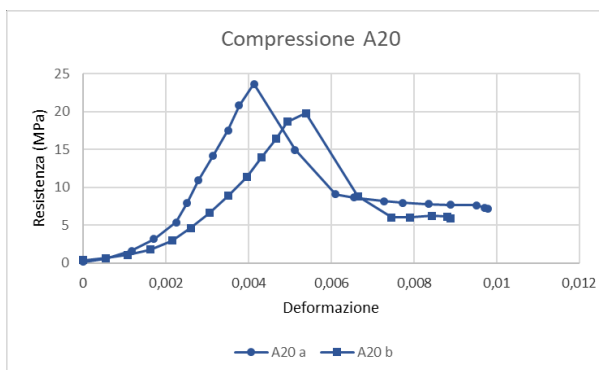


Grafico 2.5 – Resistenza a compressione A20

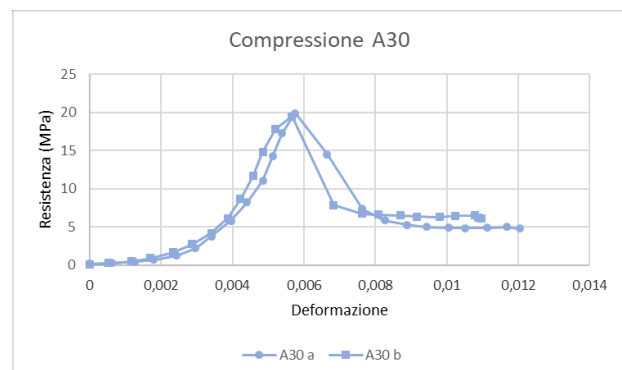


Grafico 2.6 – Resistenza a compressione A30

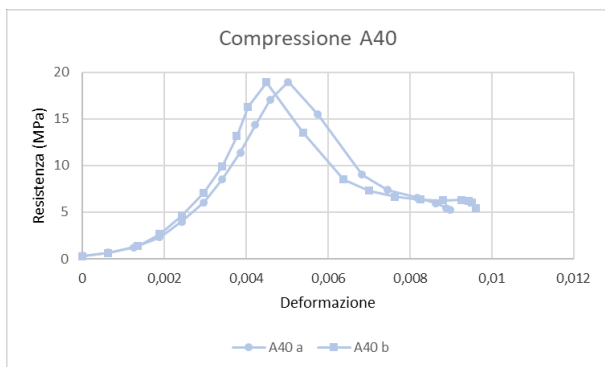


Grafico 2.7 – Resistenza a compressione A40

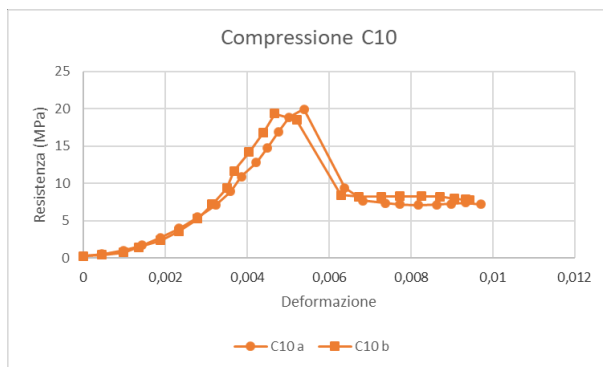


Grafico 2.8 – Resistenza a compressione C10

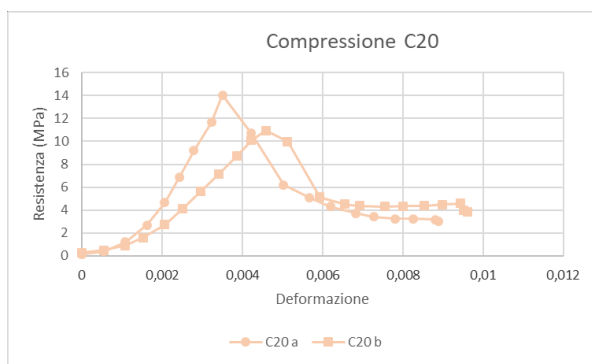


Grafico 2.9 – Resistenza a compressione C20

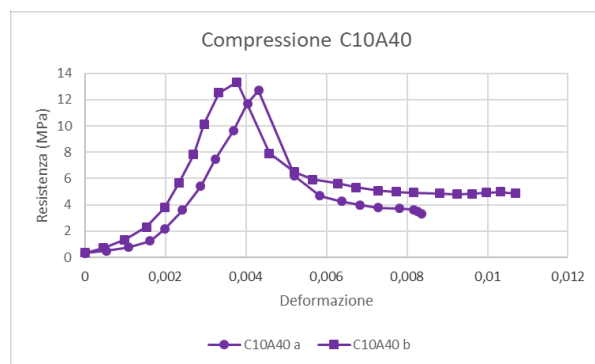


Grafico 3 – Resistenza a compressione C10A40

Le resistenze a compressione massime sono riassunte nella tabella seguente:

Tabella 6.1– Valori prova a compressione a 28 gg

Provino		Resistenza (MPa)	Resistenza media (MPa)
Rif_15/10	a	42,24	
	b	38,41	
Rif_16/10	a	39,59	39,97
	b	39,61	
Ca10	a	38,99	38,38
	b	37,75	
Ca20	a	30,29	30,68
	b	31,05	
A10	a	26,37	27,23
	b	28,08	
A20	a	23,60	21,70
	b	19,78	
A30	a	19,90	19,68
	b	19,44	
A40	a	18,96	18,93
	b	18,90	

C10	a	19,97	19,23
	b	19,36	
C20	a	14,03	12,48
	b	10,93	
C10A40	a	12,68	13,01
	b	13,32	

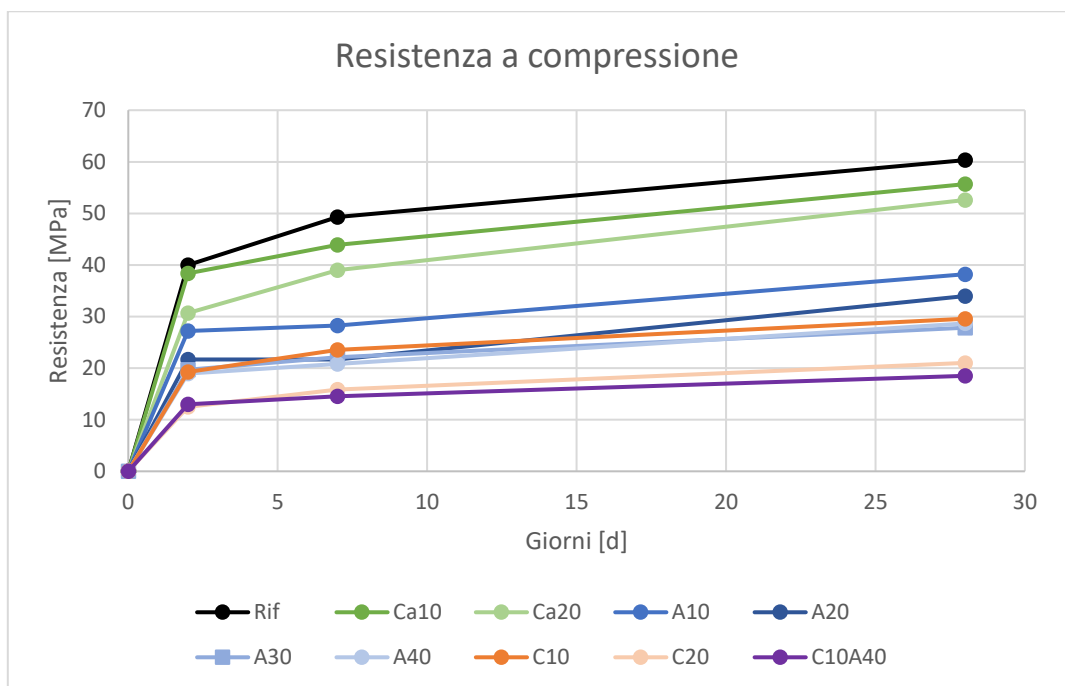


Grafico 3.1 – Variazione resistenza a compressione nel tempo

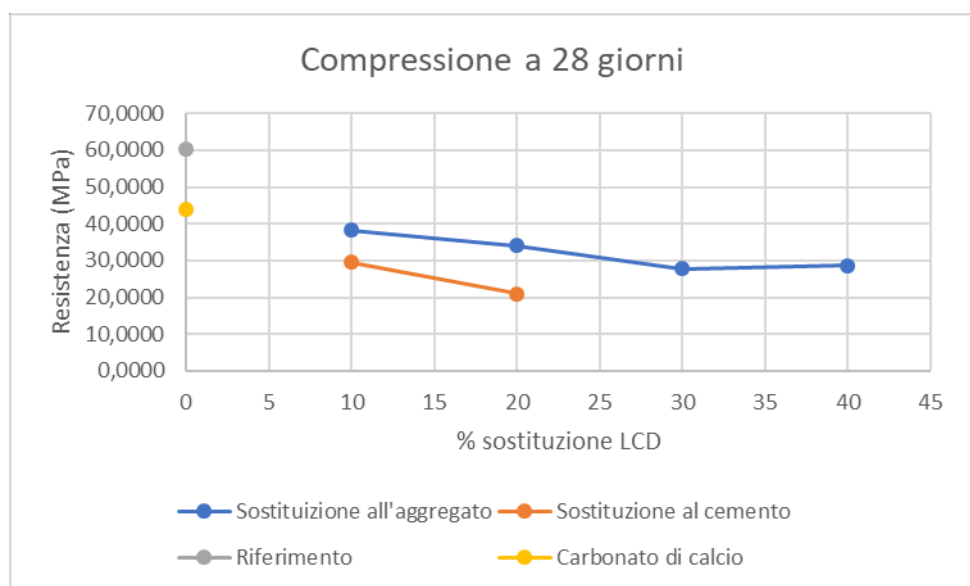


Grafico 3.2 - Andamento della resistenza meccanica a compressione in funzione della percentuale di LCD sostituito

Dai valori sopra riportati abbiamo notato che i risultati ci indicano una diminuzione della resistenza meccanica a compressione, quando sostituiamo l'LCD. In particolare, si vede un'elevata differenza del 67% rispetto al riferimento quando abbiamo sostituito l'LCD tal quale, cioè il provino C10A40.

Nei provini C10 e C20 in cui abbiamo sostituito l'LCDf al cemento per una percentuale del 10% e 20% la diminuzione della resistenza meccanica a compressione è pari al 52% per il C10 e al 69% per il C20 rispetto al riferimento, che è il dato peggiore che abbiamo ottenuto.

Nel provino A10 in cui abbiamo sostituito il 10% di LCDg all'aggregato abbiamo notato una diminuzione della resistenza meccanica a compressione pari al 32% rispetto al riferimento, invece nei provini A20 in cui abbiamo sostituito il 20% di LCDg all'aggregato la diminuzione è stata del 46%, A30 in cui abbiamo sostituito il 30% di LCDg all'aggregato la diminuzione è stata del 51%, A40 in cui abbiamo sostituito il 40% di LCDg all'aggregato la diminuzione è stata del 53%. Infatti, anche dal grafico sopra riportato abbiamo notato una diminuzione della resistenza meccanica a compressione all'aumentare del LCDg sostituito.

Mentre i provini in cui abbiamo sostituito il carbonato di calcio al cemento la resistenza meccanica a compressione nel campione Ca10, in cui abbiamo sostituito il 10% ha avuto una diminuzione del 4% mentre nel Ca20 abbiamo ottenuto una diminuzione rispetto al riferimento pari al 23%.

6. CONCLUSIONI

Il settore delle costruzioni, in particolare il comparto legato alla produzione di nuovi materiali per l'edilizia risulta essere pronto e promettente all'integrazione di scarti e sottoprodotti provenienti da altre catene di valore.

Per poter far ciò è però necessario caratterizzare i nuovi materiali e dimostrare la loro compatibilità sia fisica sia chimica con innanzitutto la salute di donne e uomini a contatto con loro e con l'ambiente circostante. Per far ciò è necessaria la caratterizzazione del materiale stesso che deve essere compatibile e rispondere alla normativa vigente. In questo studio si sono caratterizzate e analizzate paste ottenute con il riutilizzo di scarti di rifiuti RAEE, in particolare LCD ottenuti dopo l'estrazione dell'indio. Con queste sono state poi realizzate anche delle malte andando a sostituire la frazione grossolana dell'LCD. Ad oggi questi rappresentano un rifiuto e la loro valorizzazione è necessaria per poter rendere sostenibile il processo di estrazione stesso.

Dai risultati ottenuti è possibile trarre le seguenti conclusioni.

Possiamo affermare che il processo di tre lavaggi dei frammenti di LCD, una volta estratto l'indio è efficace poiché il contenuto di solfato presente nei campioni analizzati attraverso la cromatografia è quasi nullo e comunque inferiore allo 0,2% in peso previsto dalla norma, dopo il terzo lavaggio. Questo risultato è importante in quanto è possibile utilizzare i frammenti in sostituzione dell'aggregato senza rischio di imbatteci in un attacco solfatico.

Dal punto di vista del materiale abbiamo osservato come oltre il 90% del campione di LCD fosse formato da vetro (quindi silice) e la restante parte da un materiale polimerico (generalmente plastica).

Attraverso l'analisi ai raggi X si è osservato come non ci fosse una completa formazione dei prodotti di idratazione responsabili delle capacità meccaniche.

Infatti, analizzando le resistenze meccaniche i provini che contengono l'LCD ci hanno dato un calo della resistenza meccanica del 10 e 20% per i campioni C10 e C20 rispetto al riferimento. Maggiore è stata la sostituzione di LCD rispetto a legante e aggregato e maggiore è stato il calo delle prestazioni meccaniche. Il provino con cui abbiamo ottenuto la resistenza peggiore è il C10A40 con un valore pari a 18,51 Mpa (dopo 28 giorni) al fronte dei 60,33 Mpa del riferimento (dopo 28 giorni), che rappresenta una diminuzione del 69%. Il calo delle resistenze meccaniche può essere correlato al fatto che i provini in cui abbiamo sostituito l'LCD al cemento, all'aggregato e in entrambe le frazioni, hanno una porosità maggiore rispetto al riferimento.

Anche dal punto di vista della lavorabilità l'aggiunta di LCD ha aumentato lo slump e reso l'impasto più fluido. L'impasto con la maggior lavorabilità è stato quello con una sostituzione del 20% sul cemento.

Dati i risultati ottenuti è possibile ipotizzare l'uso della frazione fine di LCD non tanto come sostituto del cemento per ottenere delle malte con più elevate prestazioni meccaniche ma è plausibile pensare ad una valorizzazione dell'LCD come additivo fluidificante o, dopo uno studio della porosità del materiale e la resistenza ad attacchi di gelo/disgelo come additivo aerante.

Capitolo 7

7. RINGRAZIAMENTI

Un ringraziamento particolare va alla mia relatrice Ing. Chiara Giosuè che mi ha seguito, con la sua infinita disponibilità, in ogni step della realizzazione dell'elaborato e per tutta la durata dello stage fatto all'interno del Dipartimento di Scienze e Ingegneria della Materia, dell'Ambiente ed Urbanistica.

Grazie anche alle correlatrici Prof.ssa Maria Letizia Ruello e Prof. Alessia Amato, per i loro preziosi consigli.

Un grande ringraziamento a mia madre, mio padre e mia sorella che, con il loro dolce e instancabile sostegno, sia morale che economico, mi hanno permesso di arrivare fin qui, contribuendo alla mia formazione personale.

Ai miei amici se non coinquilini Davide, Alessio e Alessio, che hanno sopportato me e tutte le mie stranezze, con loro ho condiviso tutte le gioie e i dolori dell'università.

Grazie ai miei amici per essere stati sempre presenti. Grazie per aver ascoltato i miei sfoghi, grazie per tutti i momenti di spensieratezza. Grazie per tutti i momenti passati cercando di scollegare il cervello dall'università.

Infine, e non per ultimi, i miei compagni di tirocinio Michela e Pietro con cui ho trascorso mesi indimenticabili.