



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PALERMO

Dipartimento di Ingegneria
Dottorato in Civil, Environmental and Materials Engineering

Curriculum: Materiali

Coordinatore: Prof. Ing. Antonina Pirrotta

SUSTAINABLE BUILDING MATERIALS BASED ON
GEOPOLYMER AND NATURAL FIBERS

CANDIDATO:

CARMELO SANFILIPPO

RELATORI:

CH.MO PROF. ANTONINO VALENZA

PROF. BARTOLOMEO MEGNA

Ringraziamenti

Il mio più grande ringraziamento va al Prof. Antonino Valenza per aver coordinato il mio percorso di dottorato di ricerca, per la supervisione e per i preziosi consigli.

Al Prof. Bartolomeo Megna per le conoscenze trasmesse e per il supporto scientifico ma soprattutto per la semplicità con cui è riuscito a spiegarmi argomenti complessi.

Voglio ringraziare tantissimo il gruppo di ricerca con cui in questi anni ho avuto la possibilità di svolgere l'attività di dottorato. Ringrazio il Prof. Vincenzo Fiore per la sua esperienza e per il suo supporto scientifico.

Un ringraziamento particolare va ai colleghi Ing. Dionisio Badagliacco e Ing. Riccardo Miranda per il supporto durante la fase sperimentale e per la loro meticolosa e inesauribile capacità scientifica.

Sommario

Introduzione	1
Capitolo 1: I geopolimeri.....	3
1.1 Introduzione: La formula di Davidovits	3
1.2 I precursori	6
1.3 Gli attivatori.....	8
1.3.1 Idrossido di sodio: NaOH.....	10
1.3.2 Idrossido di potassio: KOH.....	11
1.4 La geopolimerizzazione.....	12
1.5 Rapporti molari	14
1.6 Tipologie di cementi geopolimerici	15
1.7 Ecosostenibilità dei materiali cementizi	16
1.8 Motivi della scarsa diffusione dei sistemi attivati alcalinamente	17
Capitolo 2: L'utilizzo dell'idrossido di calcio per la formulazione di geopolimeri green	19
2.1 Geopolimeri additivati con idrossido di calcio.....	19
2.2 Analisi swot	21
2.3 Problematiche ambientali sulla produzione di calcestruzzi ordinari	22
2.4 Materiali e metodi	24
2.4.1 Studio dei precursori	24
2.4.2 Studio degli attivatori	29
2.4.3 Aggregato	29
2.4.4 Realizzazione dei campioni	30
2.4.5 Caratterizzazione meccanica	37
2.4.6 Caratterizzazione chimico-fisica	55
2.5 Risultati e discussioni	Errore. Il segnalibro non è definito.
Capitolo 3: L'utilizzo delle fibre di Sisal come rinforzo per la matrice geopolimerica	71
3.1 Stato dell'arte.....	71

3.2 Fibra di Sisal	72
3.2.1 Caratterizzazione meccanica delle fibre di Sisal	74
3.3 Compositi geopolimerici con fibre di Sisal	78
3.3.1 Prova di flessione su 3 punti	81
3.3.2 Prova di compressione	85
3.3.3 Prova di trazione indiretta	91
3.4 Trattamento della fibra di Sisal	95
3.4.1 Caratterizzazione meccanica delle fibre tratte	97
3.4.2 Compositi geopolimerici con fibre di Sisal trattate	102
3.4.3 Test di assorbimento e desorbimento	114
3.4.4 Densità apparente	118
3.4.5 Analisi morfologica	119
Bibliografia	130

Introduzione

I materiali geopolimerici rappresentano una nuova classe di materiali sempre più emergente nell'edilizia. Nella produzione di materiali cementizi, la possibilità di sfruttare materie prime derivanti da materiali da riciclo e con basso impatto ambientale consente di ottenere un materiale tecnologico che rispetta le attuali normative ambientali pur mantenendo elevate performance meccaniche di ampio interesse per l'utilizzo in varie applicazioni strutturali. Le proprietà dei materiali geopolimerici dipendono da numerosi fattori come le proprietà dei precursori, rapporti volumetrici tra precursori e attivatori, temperatura di stagionatura, caratteristiche degli attivatori etc. Questo rende non sempre facile lo studio del comportamento meccanico, chimico e fisico di questi materiali. Di fatto a differenza dei materiali cementizi tradizionali, la combinazione di tutti questi fattori comporta significative differenze nel materiale geopolimerico. Si può affermare che i geopolimeri sono una classe di materiali il cui potenziale deve ancora essere completamente studiato e solo attraverso una comprensione dettagliata della scienza di tale materiale si può fare pieno uso delle loro proprietà per applicazioni specifiche. Tuttavia, tale materiale potrebbe diventare rapidamente rilevante e di grande interesse commerciale nell'ambito dell'edilizia se pensato come sostituto al cemento Portland. Questo perché un materiale ben caratterizzato ma difficile da utilizzare nel mondo reale è in effetti inutile. D'altro canto, effettuare nuove sperimentazioni che consentano di comprenderne a pieno il loro comportamento, contribuirebbe a dare una risposta alla crescente domanda di nuovi materiali da costruzione che abbiano basse emissioni di gas serra.

Questa ricerca si propone nello studio di materiali leganti geopolimerici legati alla tematica della sostenibilità e dell'impatto ambientale grazie all'utilizzo di materie prime di scarto da utilizzare per la produzione di leganti innovativi.

I principali vantaggi dell'utilizzo di queste materie prime sono dati dalla facile reperibilità. Lo scopo della ricerca è quindi la formulazione di nuovi sistemi leganti ad attivazione alcalina che siano in grado di fornire caratteristiche meccaniche e chimiche simili a quelle dei comuni leganti inorganici. Sono studiate formulazioni partendo da un'opportuna scelta dei materiali, ottimizzando il mix-design dei costituenti al fine di realizzare materiali capaci di offrire elevate performance. Per meglio interpretare e comprendere l'ottenimento di queste proprietà verrà approfondita la caratterizzazione fisico chimica delle materie prime, degli attivatori e dei prodotti di reazione.

Nella prima fase si è deciso di caratterizzare un nuovo materiale che utilizzi come attivatore un mix di polveri di idrossido di calcio (Ca(OH)_2) e silicato di potassio ($\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$) e come precursore il metacaolino. La scelta del metacaolino è data dal fatto che il sistema ottenuto sarebbe stato facilmente

confrontabile con altri studi presenti in letteratura, in particolare sono stati utilizzati 3 metacaolini diversi, MK3, MK4, ed MK19, per tenere conto del fatto che le proprietà del metacaolino variano a seconda del sito di estrazione dell'argilla caolinitica, della temperatura di calcinazione e della composizione. La scelta dell'attivatore risiede nel fatto che utilizzando questo sistema attivante si sarebbe ottenuto un impasto user-friendly.

Nella seconda parte è stata effettuata una campagna sperimentale che prevede lo studio del miglioramento delle prestazioni meccaniche della matrice geopolimerica attraverso l'uso di fibre naturali, nello specifico le malte geopolimeriche sono state additivate con fibre di sisal corte, ottenendo un materiale fibrorinforzato con caratteristiche più o meno isotrope. I geopolimeri mostrano un comportamento di fragilità e bassa duttilità simile ai materiali a base di cemento Portland. Questa caratterizzazione si concentra sulla valutazione delle fibre di sisal come rinforzo di una matrice geopolimerica. Sono stati prodotti campioni di controllo senza rinforzo e matrici rinforzate con diversi contenuti di sisal (da 0,5 a 2,0% in peso) per studiare l'influenza del contenuto di fibra sulle proprietà meccaniche dei compositi geopolimerici risultanti. La caratterizzazione meccanica consiste in prove di compressione, trazione indiretta e flessione su tre punti. I risultati dei test hanno mostrato l'esistenza di un contenuto di fibra ottimale che dipende dal tipo di fibra per raggiungere la massima resistenza, mentre i risultati del test di flessione a tre punti hanno indicato una relazione lineare tra la resistenza alla flessione e il contenuto di fibra. Successivamente la fibra utilizzata come rinforzo è stata sottoposta a un trattamento superficiale ecologico ed economico basato sull'immersione della fibra in una soluzione di bicarbonato di sodio a diverse concentrazioni per migliorare l'adesione fibra-matrice. La caratterizzazione meccanica (mediante flessione, compressione e trazione indiretta) ha permesso di evidenziare che il trattamento con bicarbonato di sodio porta a un notevole miglioramento delle prestazioni meccaniche dei compositi geopolimerici rinforzati con fibre di sisal.

Capitolo 1: I geopolimeri

1.1 Introduzione: La formula di Davidovits

Il termine "geopolimero" è stato coniato negli anni '70 dallo scienziato e Joseph Davidovits (1) . Si riferisce in generale ad un materiale solido e stabile formato da un precursore, fonte di alluminosilicati, che generalmente viene fornito sotto forma di polvere solida, e da un idrossido alcalino o silicato alcalino. In letteratura, questo materiale è anche descritto come: "polimero minerale", "polimero inorganico", "vetro polimerico inorganico", "ceramica a legame alcalino", "materiale a base di cenere alcalina", "cemento del suolo" o "idroceramica". Grazie alle sue proprietà ignifughe, è stato utilizzato sin da subito in applicazioni che richiedessero tale caratteristica, come: rivestimenti per la protezione antincendio delle navi da crociera, protezione termica di strutture in legno e adesivi resistenti al calore, ma si è trattato generalmente di applicazioni riservate ad una piccola nicchia di mercato. Altre applicazioni vedono l'utilizzo di questo materiale come matrice per incapsulare scorie nucleari, come resina o come ceramica a basso costo. A seguito della pubblicazione di Wastiels (2) , nella quale è stato reso noto che è possibile ricavare dei cementi ad attivazione alcalina dalla cenere volante, è aumentata esponenzialmente l'attenzione verso questo materiale al fine di utilizzarlo nell'ambito dell'edilizia, da quel momento l'obiettivo è quello di sintetizzare materiali da costruzione mediante attivazione alcalina che si pongano come alternativa al cemento Portland.

Attraverso lo studio di Wastiels si è visto che l'attivazione alcalina delle scorie d'altoforno produce un gel fondamentalmente a base di silicato di calcio idrato, per questo motivo da diversi anni a questa parte si cerca di capire anche quale sia il ruolo dell'idrossido di calcio nei geopolimeri. Poco tempo dopo gli studi di Davidovits, Palomo e Glasser (3) pubblicarono il primo studio scientifico sui geopolimeri a base di metacaolino seguiti poco dopo dagli studi di Rahier (4).

Attraverso questi articoli si ha una conoscenza più estesa e profonda del materiale in questione ma, nei geopolimeri formulati da quest'ultimo il metacaolino è spesso usato come un "sistema modello" confrontabile con i sistemi a base di ceneri volanti.

Nel tempo sono state proposte varie teorie (5) che cercano di collegare aspetti della tecnologia di geopolimerizzazione alla costruzione di strutture antiche, in particolare le piramidi d'Egitto. La veridicità di tali argomenti è ancora oggetto di un dibattito piuttosto intenso, in quanto la chimica coinvolta in talUse the "Insert Citation" button to add citations to this document.

studi è lontana dai sistemi di alluminosilicati attivati alcalinamente che oggi conosciamo come geopolimeri. Tuttavia, non è il ruolo di questa tesi speculare su tali questioni. In questa trattazione verranno studiati altri sistemi ad attivazione alcalina che ci consentiranno di ampliare le conoscenze in merito, se aggiunte a tutta la documentazione storica esistente.

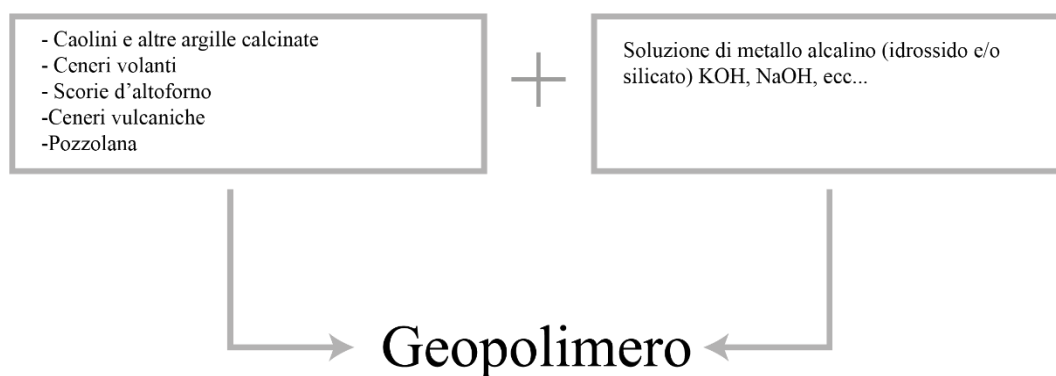
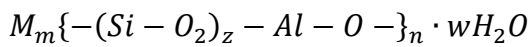


Figura 1: Materie prime necessarie per la produzione di leganti idraulici ad attivazione alcalina

Volendone fare una prima caratterizzazione, bisogna dire che i geopolimeri sono una classe complessa di materiali. Il principale mezzo di sintesi è dato dalla combinazione di una soluzione alcalina con una polvere reattiva di alluminosilicato. Come polvere può essere usato il metacaolino, ottenuto a partire dal caolino, dopo un trattamento termico che attiva gruppi l'OH- sottratti all'argilla cristallina; Murat e Dirouche (6) conclusero che la temperatura alla quale avviene questo processo è di 730°C/760°C. Un altro attivatore molto comune è la cenere volante, un sottoprodotto della combustione del carbone. Dall'unione di queste due componenti parte la reazione di polimerizzazione che produce un materiale alluminosilicatico alcalino amorfo o semicristallino. I geopolimeri sono detti anche polysialati per via del loro legame (-Si-O-Al-O)_n, tale nome è l'abbreviazione di poli(silico-osso-alluminato). La nomenclatura adottata da Davidovits tiene conto di questo legame e fa delle distinzioni sulla base del rapporto tra Si/Al, nello specifico con un rapporto di 1.0 si ha di un

poli(sialato), di 2.0 un poli(sialato-siloxo), e di 3.0 si un poli(sialato-disiloxo). Egli li descrisse questo materiale attraverso tale formula ricavata (7) sperimentalmente:



Dove, M_m indica l'elemento alcalino, z indica la presenza di un legame e n indica il grado di polimerizzazione, ovvero il numero di unità ripetute. L'acqua usata nella miscelazione dei precursori, di è solito fornita attraverso la soluzione attivante alcalina. Pur non permanendo nella struttura finale, svolge un ruolo fondamentale, fornendo il mezzo per la dissoluzione degli alluminosilicati, ma non entrando in struttura, causa la formazione di pori una volta evaporata. Pertanto, la presenza di pori è influenzata dalla quantità d'acqua presente nell'impasto ovvero dalla diluizione iniziale della soluzione alcalina. Maggiore è la diluizione e maggiore sono la quantità e la dimensione media dei pori, e minore è la superficie specifica del materiale.

Nel tempo, diversi studiosi hanno cercato di disegnare diagrammi schematici della struttura tridimensionale del geopolimero ma a causa del disordine intrinseco al geopolimero è difficile rappresentare accuratamente tale struttura. A tal proposito gli studi di Rowles (8) mostrano che il legante geopolimerico ha delle somiglianze strutturali, con le zeoliti cristalline, se osservato ad una scala nanometrica. In alcuni casi in cui vi è un alto contenuto di acqua, un'elevata temperatura di sintesi e basso rapporto Si/Al si può osservare la formazione di nanocristalliti all'interno del gel geopolimerico.

L'interesse per questi materiali è aumentato anche al crescere della sensibilità globale per la salvaguardia per pianeta e per la produzione di materiali ecosostenibili. Infatti, per via della loro bassa emissione di CO₂ si è iniziato a pensare a essi come ad un'alternativa al cemento Portland.

In definitiva, si può affermare che i geopolimeri sono una classe di materiali il cui potenziale deve ancora essere completamente studiato e solo attraverso una comprensione dettagliata della scienza di tale materiale si può fare pieno uso delle loro proprietà per applicazioni specifiche. Tuttavia, per problemi che analizzeremo in seguito, e che riguardano soprattutto la sua implementazione in sistemi di massa, tale materiale potrebbe diventare rapidamente irrilevante e di scarso interesse commerciale nell'ambito dell'edilizia se pensato come sostituto al cemento Portland. Questo perché un materiale ben caratterizzato ma difficile da utilizzare nel mondo reale è in effetti inutile. D'altro canto, effettuare nuove sperimentazioni che consentano di comprenderne a pieno il loro comportamento, contribuirebbe a dare una risposta alla crescente domanda di nuovi materiali da costruzione che abbiano basse emissioni di gas serra.

1.2 I precursori

Il sistema più semplice che porta alla formazione di un geopolimero è quello che prevede l'utilizzo del metacaolino come precursore. In letteratura vi sono geopolimeri formulati con altri precursori come: la cenere volante, i rifiuti industriali o le rocce sedimentarie; ma nel tempo i sistemi a base di metacaolino sono stati ampiamente studiati e caratterizzati tanto da diventare un vero e proprio sistema modello sulla base del quale è possibile fare un confronto con i geopolimeri che hanno una fonte di alluminosilicati alternativa. Una delle motivazioni per le quali non si è pensato fin da subito al metacaolino come attivatore da utilizzare in larga scala, e si è guardato ad altre fonti di alluminosilicati, risiede nel fatto che la richiesta di acqua in un sistema del genere è molto alta, questo comporta dei problemi legati al ritiro, all'essiccazione e fessurazione, poiché l'acqua in eccesso, che non è chimicamente legata alla struttura del geopolimero, lascia il geopolimero indurito dopo certo periodo di tempo, favorendo questi fenomeni. Inoltre, l'eccesso di soluzione alcalina può portare a problemi di efflorescenza, che sono più pronunciati nei geopolimeri a base di metacaolino rispetto ai sistemi a base di ceneri volanti.

Il metacaolino è di per sé un materiale relativamente complesso, essendo generato dalla calcinazione dell'argilla caolinite ad una temperatura che va dai 730°C ai 900°C. In scala industriale la calcinazione del metacaolino può avvenire in forni rotativi, inclinati del 3-4% rispetto all'orizzontale e lunghi tipicamente 50-100 m, nei quali il materiale segue un tragitto elicoidale in controcorrente ai gas caldi prodotti da una fiamma. Le pareti interne sono ricoperte di mattoni refrattari. In alternativa, possono essere utilizzati forni verticali o flash caratterizzati da un rapido riscaldamento, e successivo raffreddamento, del materiale in polvere, sospeso in un gas. Le argille impiegano, in questo modo, solo una decina di secondi per essere portate alla temperatura di calcinazione desiderata. Questi forni hanno inoltre il vantaggio di formare un metacaolino contenente particelle sferiche che ne migliorano la lavorabilità.

Dalle analisi ai raggi X solitamente si evince che la struttura del metacaolino è piuttosto disordinata se confrontata con quella stratificata della caolinite, ciò però è dovuto principalmente alla rimozione dei gruppi ossidrici dal materiale di partenza, per effetto del trattamento termico che attiva il processo di deidrossilazione; il prodotto finale è costituito dall'alternanza di strati di silicato e alluminato.

La reattività del metacaolino dipende dalle caratteristiche intrinseche del caolino di partenza (morfologia, composizione chimica e mineralogica), dal grado di deidrossilazione, di agglomerazione e dalla superficie specifica; tutte caratteristiche che a loro volta dipendono della tecnologia di produzione (tipo di forno e temperatura di calcinazione). Non tutti i metacaolini, pertanto, reagiscono

allo stesso modo o portano a prodotti analoghi durante il processo di geopolimerizzazione. La deidrossilazione può avvenire in due modi:

Con la intra-deidrossilazione si formano metacaolini con l'alluminio prevalentemente pentacoordinato (Al(V)), che è la coordinazione più reattiva ai fini della geopolimerizzazione.

Con la inter-deidrossilazione si ha la formazione di alluminio prevalentemente tetra-coordinato (Al(IV)). Spesso la inter-deidrossilazione è incompleta e pertanto restano degli ossidrili legati all'alluminio esa-coordinato (Al(VI)), come nei caolini di partenza.

Il grado ed il tipo di deidrossilazione possono essere identificati per risonanza magnetica nucleare (MAS-NMR), determinando la coordinazione dell'alluminio. Le fonti di metacaolino usate per la formulazione di geopolimeri variano notevolmente in dimensione delle particelle, purezza e cristallinità della caolinite da cui provengono. È importante caratterizzare il precursore, al fine di avere una comprensione più dettagliata del processo di geopolimerizzazione e del prodotto finito.

Come già anticipato, sono stati effettuati altri studi che prendono in considerazione precursori diversi dal metacaolino, questi sono:

Scorie d'altoforno: detta anche loppa d'altoforno, essa ha origini industriali; infatti, non è altro che lo scarto della lavorazione dell'acciaio, raffreddata rapidamente allo stato vetroso. Presenta la peculiare caratteristica di poter indurire sia pur lentamente, se finemente macinata e mescolata con acqua.

Cenere volante: è il residuo della combustione nelle centrali termoelettriche a carbone, è largamente impiegata nella produzione dei calcestruzzi autocompattanti. Si presenta in forma di particelle pressoché sferiche (5-90 μm) piene o più spesso cave, capaci di fornire, proprio per la loro forma tondeggiante, la lavorabilità alla pasta cementizia, oltre che caratteristiche pozzolaniche. Pertanto è stata inizialmente adoperata nella produzione del cemento Portland svolgendo un'attività pozzolanica e positiva nei confronti del comportamento reologico, e inoltre minimizzando le reazioni alcali-aggregato. Migliora, inoltre, le caratteristiche meccaniche infatti, adoperando una dimensione inferiore a 45 μm si raggiungono 70 MPa in un solo giorno.

Rocce sedimentarie: si formano per deposizione e accumulo, attraverso vari fenomeni meccanici, chimici e biologici, di materiali inorganici e/o organici. Sono estremamente eterogenee, in funzione delle modalità di formazione.

Pozzolana: un materiale di piccole dimensioni proveniente da eruzioni vulcaniche di tipo esplosivo, la cui struttura molecolare è tendenzialmente amorfa e costituita da silice. A contatto con l'acqua in seguito a un'adeguata macinazione, assume un comportamento più prestante della calce stessa come ottimo legante idraulico. Viene adoperata in campo edilizio insieme al cemento Portland.

1.3 Gli attivatori

Per l'attivazione del Si e dell'Al presenti nella polvere reattiva sono necessarie delle soluzioni alcaline altamente basiche; i più comuni attivatori utilizzati sono: idrossido di sodio, idrossido di potassio, silicato di sodio e silicato di potassio. La scelta dipende dalla natura della polvere reattiva e dai rapporti caratterizzanti i geopolimeri che si vogliono preparare. Il silicato viene utilizzato per incrementare il rapporto Si/Al nella polvere reattiva e raggiungere il valore desiderato, che influenza fortemente le proprietà del prodotto. L'idrossido viene invece utilizzato per modificare i rapporti M_2O/Al_2O_3 e M_2O/H_2O : il primo è importante per bilanciare la carica negativa che si genera sull'Al, il secondo per abbassare il pH ai valori richiesti per la dissoluzione della polvere alluminosilicatica nella prima fase della reazione di geopolimerizzazione. Per ottenere i rapporti richiesti è quindi possibile utilizzare sia silicato che idrossido, ricordando che il rapporto tra i due gioca un ruolo chiave nello sviluppo delle proprietà meccaniche del geopolimero. L'eccesso di silicato di sodio inibisce l'evaporazione dell'acqua e la formazione della struttura geopolimerica, con conseguente diminuzione della resistenza alla compressione. Tuttavia, un'eccessiva concentrazione di ioni OH⁻ porta ad una diminuzione della resistenza del materiale. Per motivazioni legate soprattutto al confezionamento del materiale è necessario guardare alla corrosività dell'attivatore, ma vi sono altre proprietà altrettanto importanti, dalle quali dipendono le caratteristiche finali del materiale come la viscosità e il calore di dissoluzione. La figura 2 (9) mostra come varia la viscosità in funzione della concentrazione di diversi attivatori a temperatura ambiente di 25°C. Si noti come vi è un aumento graduale della viscosità da una concentrazione 1 M in poi, considerando anche il fatto che gli assi in figura sono logaritmici. La pendenza assunta dopo tale concentrazione dipende dall'identità del catione alcalino.

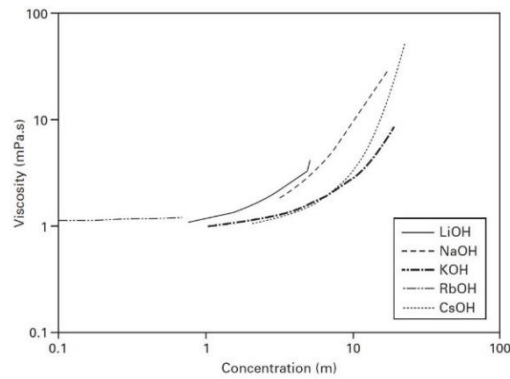


Figura 2: andamento della viscosità in funzione della concentrazione di diverse tipologie di attivatori

Un altro indicatore è l'entalpia standard di dissoluzione, che mostra, all'aumentare della temperatura, il calore effettivo rilasciato dalla reazione di dissoluzione. In figura 3 (10) si può vedere la quantità di energia scambiata con l'ambiente di diverse tipologie d'idrossidi. Le soluzioni preparate con alti livelli di KOH subiscono un aumento di temperatura maggiore di quelle preparate con alte concentrazioni di NaOH. Tuttavia, è chiaro che un tale aumento di temperatura in una soluzione altamente caustica deve essere considerato e monitorato, se le soluzioni di idrossido devono essere preparate in un ambiente di produzione industriale.

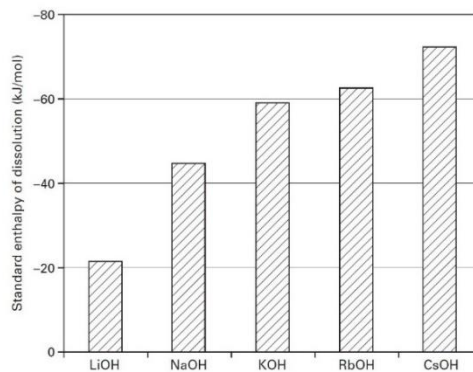


Figura 3: andamento della viscosità in funzione della concentrazione di diverse tipologie di attivatori

Un altro aspetto al quale bisogna guardare durante la preparazione della soluzione attivante è la natura del catione. Anche se teoricamente ogni catione alcalino ed alcalino-terroso può essere utilizzato nella reazione di geopolimerizzazione, la maggioranza degli studi si è concentrata sulla caratterizzazione degli effetti degli ioni Na^+ e K^+ . La scelta del catione utilizzato nel processo di sintesi di geopolimeri dipende da molti fattori, come il tipo di materia prima utilizzata e l'applicazione prevista per il prodotto finale. La presenza di cationi, provenienti dalla polvere reattiva o aggiunti con la soluzione attivante, è di primaria importanza per il loro ruolo catalitico nel processo di geopolimerizzazione.

Ottime proprietà polimeriche si ottengono quando la concentrazione di ioni Na^+ è sufficiente a provvedere al bilanciamento della carica negativa lasciata dalla sostituzione del Si con l'Al in coordinazione tetraedrica. I cationi dei metalli alcalini sono implicati e controllano ogni stadio della geopolimerizzazione, in particolare, durante l'indurimento del gel e la formazione dei cristalli essi contribuiscono alla formazione della struttura geopolimerica. La grandezza del catione influenza la morfologia delle particelle e le caratteristiche meccaniche, nello specifico gli ioni Na^+ , hanno dimensioni inferiori rispetto agli ioni K^+ . Diversi studi hanno dimostrato che i geopolimeri prodotti con soluzioni di KOH sono più regolari e presentano una più elevata resistenza alla compressione rispetto ai geopolimeri sintetizzati utilizzando soluzioni di NaOH. Gli ioni K^+ sono anche apparentemente responsabili di un più elevato grado di condensazione, se paragonato agli ioni Na^+ nelle stesse condizioni di preparazione. Le matrici contenenti ioni K^+ presentano una resistenza all'attacco da parte dell'acido cloridrico (HCl) inferiore rispetto a quelle contenenti Na^+ .

Siccome sono più basici, gli ioni K^+ portano ad una maggiore dissoluzione della materia prima silicatica. Inoltre, la minore sfera d'idratazione degli ioni K^+ , legata alle sue dimensioni minori rispetto ad Na^+ , condiziona la reazione di geopolimerizzazione portando ad una più elevata policondensazione che aumenta la forza meccanica totale della matrice. L'aggiunta di KOH tende ad aumentare il grado di policondensazione di soluzioni di silicati alcalini, mentre quella di NaOH aumenta le quantità di silicato monometrico, queste differenti effetti sulla reazione di policondensazione è collegabile alle differenti velocità con le quali operano nelle reazioni di dissoluzione e ionizzazione. Un terzo catione riportato in letteratura per la preparazione dei geopolimeri è il Ca^{2+} . Per i geopolimeri a base di metacaolino, l'aggiunta di una piccola percentuale di idrossido di calcio, circa il 10% in peso della polvere reattiva, sembra favorire lo sviluppo di prodotti di maggiore qualità. Se il materiale solido grezzo è carente di calcio, possono essere utilizzati CaCO_3 e CaO sotto forma di sospensioni acquose, per migliorare le proprietà fisiche e meccaniche dei geopolimeri.

Come si è visto, per la produzione dei geopolimeri possono essere utilizzati diversi tipi di idrossidi e/o silicati, di seguito verranno esposte le peculiarità degli attivatori più comunemente usati, nonché dei più ricorrenti negli studi sui geopolimeri.

1.3.1 Idrossido di sodio: NaOH

L'idrossido di sodio è l'attivatore comunemente più usato negli studi sui geopolimeri per il fatto che è il più economico e il più reperibile tra gli idrossidi alcalini. Tuttavia, la sua natura altamente corrosiva comporta che vi siano attrezzature di lavorazione molto specializzate per produrre grandi volumi di geopolimeri attivati da idrossido di sodio. La soda caustica permette di ottenere i pH più

basici tra gli attivatori qui presentati inoltre, accelera e facilita la dissoluzione delle componenti cementizie, ma i prodotti ottenuti hanno relativamente basse resistenze ed elevata porosità. Come già sottolineato nel paragrafo 1.3. l'aumento del contenuto molare di un idrossido comporta un incremento della viscosità; nel caso del NaOH la soluzione ha una viscosità di 1 centipoise per l'acqua, ma con solo il 10% di NaOH disciolto passa a 1,72 centipoise. Usando attivatori di idrossido di sodio è più facile ottenere strutture zeolitiche, queste si formano in particolar modo dopo lunghi periodi di indurimento in condizioni di umidità o dopo un breve periodo a temperature elevate, a tal proposito si noti che in alcuni studi vi è qualche correlazione tra la formazione di zeolite e la diminuzione resistenza (11). Tuttavia, non è ancora chiaro se questo è un effetto causale o strettamente connesso alla formazione di strutture zeolitiche. Inoltre, si è visto che il fenomeno dell'efflorescenza, che comporta la formazione di cristalli bianchi di carbonato di sodio o bicarbonato, è un problema noto nei geopolimeri attivati con una concentrazione troppo alta di soluzioni di idrossido di sodio, dove l'eccesso di alcali reagisce con la CO₂ atmosferica. Per quanto questo fenomeno sia antiestetico, non sembra essere dannoso per l'integrità strutturale del materiale. Uno dei problemi maggiori è legato all'ecosostenibilità riguardo la produzione di questo attivatore. La soda caustica, infatti, viene prodotta tramite il processo cloro-soda, nel quale dal cloruro di sodio in soluzione si ottiene per idrolisi NaOH, Cl₂ e H₂. Questo processo ha un forte impatto ambientale e un elevato costo energetico.

1.3.2 Idrossido di potassio: KOH

L'idrossido di potassio o potassa caustica è un altro degli attivatori comunemente usati, viene messa in commercio in pezzi, scaglie o polvere; costituisce la sostanza fondamentale per molte industrie chimiche. La maggior parte della produzione viene assorbita dall'industria dei saponi e dei vetri difficilmente fusibili (vetri al potassio). In metallurgia si impiega mescolata ad altri composti per ottenere bagni di tempera per leghe; si usa anche togliere la durezza delle acque solo quando la soda forma composti di sodio insolubili, che disturbano il normale processo di addolcimento dell'acqua. Come l'idrossido di sodio, anche quest'ultimo è nocivo e corrosivo, ed è dunque difficile da utilizzare in condizioni realistiche di lavorazione in sistemi massivi. Anche in questo caso è stata riscontrata la formazione di zeolite, peraltro in maniera del tutto simile ai geopolimeri contenenti NaOH. Tuttavia, la cristallizzazione è meno rapida nei geopolimeri con KOH e metacaolino rispetto a quelli con NaOH e metacaolino (12). Secondo gli studi di Fernández-Jiménez (13) effettuati nel 2005, vi potrebbe essere un problema di carbonatazione dei geopolimeri attivati con idrossido di potassio, ma questo dato è poco approfondito in letteratura.

1.3.3 Silicato di sodio

Il silicato di sodio $\text{Na}_2\text{O}\cdot n\text{Si}_2\text{O}$, detto anche *waterglass*, si produce attraverso la fusione di sabbie e carbonato di sodio a 1350-1450° C, successivamente il vetro viene dissolto in autoclave a 140-160° C in condizioni idrotermali sotto pressione. Le formulazioni solide più comuni sono: pentaidrato $[\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ e nonaidrato $[\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}]$, ma generalmente viene venduto in soluzione con diverse concentrazioni e diversi rapporti Na-Si. La produzione di silicato di sodio causa elevate emissioni di CO_2 , che rendono quest'attivatore poco conveniente sul piano ambientale, nonostante i sistemi ottenuti siano eccellenti dal punto di vista della resistenza meccanica e chimica.

1.3.4 Silicato di potassio

Il silicato di potassio si ottiene dalla sinterizzazione in forni del quarzo opportunamente messo in miscela con quantità ponderate di carbonato di potassio, a temperature maggiori ai 1300° C. In generale l'utilizzo di soluzioni di silicato di potassio richiede una minore aggiunta di acqua, che è preferibile in quanto un eccesso di acqua nell'impasto diminuisce la resistenza meccanica, aumentando anche la porosità residua.

Il silicato di potassio viene utilizzato, particolarmente nell'area europea, come base per le pitture dette appunto pitture ai silicati. Ha il vantaggio che non è soggetto a carbonatazione, e quindi ha in genere un migliore comportamento in presenza di pigmenti. Mineralizza con la portlandite dell'intonaco formando composti impermeabili e idrorepellenti. La sua elevata durabilità come pittura lo rende privilegiato nella tinteggiatura di pareti esterne.

1.4 La geopolimerizzazione

Il meccanismo di reazione dei sistemi alcalini è stato concettualmente descritto come un insieme di processi di dissoluzione, gelificazione iniziale, diffusione, nucleazione, crescita, polimerizzazione e gelificazione finale. Utilizzando il microcalorimetro a conduzione isoterma, emerge che il flusso di calore arriva ad un primo picco dovuto ai processi di idratazione e alla dissoluzione delle materie prime poi, c'è una considerevole riduzione del flusso di calore che dà inizio al periodo latente, dove viene raggiunta la riorganizzazione (assestamento) e la concentrazione critica di specie disciolte, necessaria per iniziare la formazione dei prodotti di reazione. Infine, il flusso di calore arriva ad un secondo picco dovuto alla formazione e precipitazione dei prodotti di reazione che conferisce le proprietà meccaniche ai cementi alcalini.

Il processo di geopolimerizzazione può essere descritto in maniera più accurata come segue:

1. L'attacco alcalino sulla struttura del metacaolino porta alla dissoluzione e al rilascio delle specie di silicato e alluminato in soluzione.

2. Interazioni tra le specie disciolte che porta alla formazione di oligomeri di alluminosilicato.
3. La dissoluzione procede fino al punto in cui la concentrazione degli alluminati disciolti è sufficientemente alta da destabilizzare la soluzione di silicato e iniziare la precipitazione delle specie disciolte per formare un gel. Durante questa fase la presenza di aggregati e/o altri ossidi aggiunti fornisce siti di nucleazione. Si deve tenere in considerazione anche che la dissoluzione continua mentre si verifica la gelificazione, il che significa che il rivestimento di gel sulle superfici dell'aggregato avrà un impatto sul processo di dissoluzione.
4. Il gel geopolimerico continua a formarsi fino a quando non si solidifica. Il tempo di solidificazione dipende fortemente dal design della miscela, dalla temperatura di indurimento e dalla presenza di eventuali contaminanti. L'indurimento può essere quasi istantaneo, o può richiedere un certo numero di giorni, a seconda della progettazione dell'impasto e dall'ambiente di indurimento. I processi di reazione, infatti, continuano per un bel po' di tempo dopo il periodo di presa.

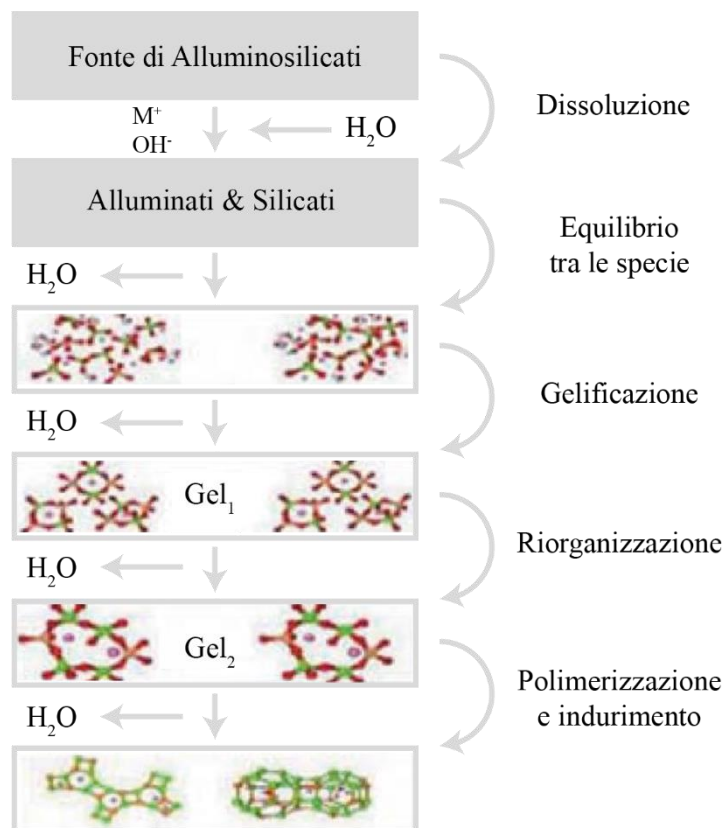


Figura 4: Processo di geopolimerizzazione

Il network dei geopolimeri polisialati, consiste di tetraedri di AlO_4 e SiO_4 legati alternativamente tra loro attraverso la condivisione degli ossigeni. Nelle cavità della struttura sono presenti dei cationi positivi (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , ecc...) per bilanciare la carica negativa degli ioni Al^{3+} in coordinazione tetraedrica.

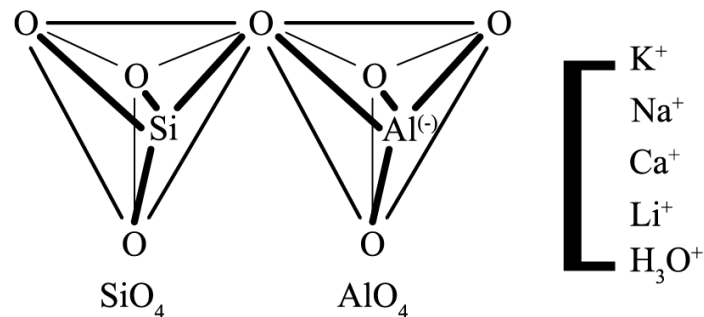


Figura 5: Struttura tetraedrica del silato

1.5 Rapporti molari

Uno studio (14) del 2015 ha analizzato nel dettaglio gli effetti del rapporto molare Si/Al. Sono stati prodotti dei campioni con un rapporto molare di 1,2; 1,7 e 2,20. I primi (1,2) sono stati confezionati usando NaOH 8M, i secondi (1,7 e 2,20) sono stati realizzati utilizzando $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ e NaOH 8M, il silicato serviva per calibrare tale rapporto. Dopo un tempo di posa a 60°C di un giorno e tre settimane a temperatura ambiente, i provini sono stati testati ed è emerso quanto segue:

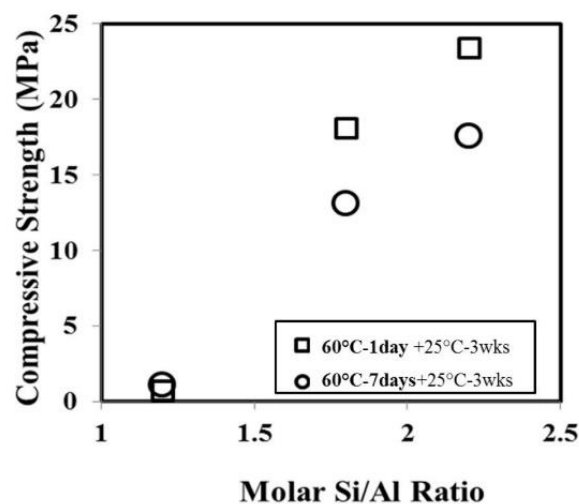


Figura 6: Resistenza a compressione al variare dei rapporti molari Si/Al

i campioni con il più basso rapporto molare Si/Al (1,12) mostrano valori molto bassi di resistenza alla compressione di circa 1 Mpa; dalle analisi XR si è visto che in questi campioni si forma la zeolite cristallina che conferisce al materiale un comportamento fragile a rottura. I valori di resistenza a compressione sembrano aumentare sistematicamente con l'aumento del contenuto di Si nel sistema. Ad ogni modo tale rapporto atomico Si/Al deve essere calibrato in funzione della materia utilizzata.

Studi presenti in letteratura mostrano che i geopolimeri a base di metacaolino con rapporti molari Si/Al e Na/Al nelle regioni di 1,8-2,2 e 0,9-1,2 presentano una buona resistenza a compressione.

Attualmente, in base al rapporto Si/Al si possono ottenere diverse tipologie di geopolimeri (15) e si possono suddividere in nove classi principali di materiali:

1. Geopolimeri a base di vetri solubili (waterglass), poli-(silossonato), silicato solubile, Si:Al = 1:0;
2. Geopolimeri a base di caolinite/idrosodalite, poli-(sialato), Si:Al = 1:1;
3. Geopolimeri a base di metacaolino, poli-(sialato-silosso), Si:Al = 2:1;
4. Geopolimeri a base di calcio, (Ca, K, Na)-sialato, Si:Al = 1, 2, 3;
5. Geopolimeri a base di roccia (rock-based), poli-(sialato-multisilosso), $1 < \text{Si:Al} < 5$;
6. Geopolimeri a base di silice, sialato e silosso legati a formare un poli(silossonato), Si:Al > 5 ;
7. Geopolimeri a base di ceneri volatili;
8. Geopolimeri a base di fosfati;
9. Geopolimeri organo-minerali.

In queste ultime 3 tipologie il rapporto Si/Al varia sensibilmente in funzione delle caratteristiche del precursore.

1.6 Tipologie di cementi geopolimerici

Possiamo distinguere diverse tipologie di cemento geopolimerico, a seconda della fonte di alluminosilicato usata per il loro confezionamento. Si riportano di seguito le tipologie più ricorrenti in letteratura:

- **Calcestruzzo geopolimerico basato su scorie:** questa tipologia di cemento è costituita da metacaolino (MK), scorie di altoforno, alcali silicati. Questo è stato il primo cemento geopolimerico sviluppato, brevettato in America nel 1970, risultato degli sviluppi di ricerca portati avanti da J. Davidovits e J.L. Sawyer.
- **Calcestruzzo geopolimerico a base di roccia:** è ottenuto dalla compensazione di una certa quantità di MK con scorie d'altoforno o tufi vulcanici che conferiscono al cemento geopolimerico migliori proprietà meccaniche e riducono considerevolmente le emissioni di CO₂ se confrontato con altre tipologie di cemento geopolimerico.
- **Calcestruzzo geopolimerico a base di ceneri volanti:** questa tipologia è stata scoperta nel 1997 da Silvestrim Et Al. e Van Jaasveld e Van de Venter ed è stata brevettata con il nome

“materiali cementizi a base di ceneri volanti”. Attualmente vi sono due tipologie di cementi a base di ceneri volanti:

- Tipo 1: tali geopolimeri a base di ceneri volanti si servono dei cosiddetti utilizzatori ostili come l'idrossido di sodio (NaOH) e sono composti un *user-hostile*, ceneri volanti incorporate in un gel alluminio-silicato. In generale richiedono un indurimento termico a 60-80°C;
 - Tipo 2: Tali geopolimeri si servono dei cosiddetti utilizzatori *user-friendly* come in sodio o potassio (Ca, K), si ottengono da una soluzione alcalina additivata con scorie d'altoforno e ceneri volanti. Il loro indurimento avviene a temperatura ambiente;
- **Calcestruzzo geopolimerico basato su ferro-silato:** le caratteristiche di questa tipologia sono simili a quelle del cemento a base di roccia ma coinvolge materie prime con alto contenuto di ossido di ferro. La pasta che si ottiene è *user-friendly*.

1.7 Ecosostenibilità dei materiali cementizi

L'interesse per lo studio e lo sviluppo di cementi e calcestruzzi attivati alcalini è aumentato a causa della possibilità che diventino una vera alternativa al cemento in tutto il mondo con proprietà uguali o migliori del cemento più usato nel mondo, il cemento Portland. Questi materiali da costruzione hanno il vantaggio aggiuntivo di utilizzare come precursori sottoprodotti industriali quali: le ceneri volanti del carbone o le scorie vitree d'altoforno, che hanno un basso impatto ambientale dal momento che sono accumulati come rifiuti. Il consumo di calcestruzzo nel mondo è di circa 1 m³ per persona all'anno, secondo alcuni studi (16) sono state rilasciate in atmosfera, per ogni tonnellata di cemento portland, da 0.85 a 1.0 tonnellate di CO₂, la sua produzione emette il 10% di CO₂ antropogenica. Se questo è aggravato dal fatto che il cemento Portland richiede 3400 MJ t⁻¹ per la sua elaborazione, che corrisponde al 2,5% dell'energia mondiale utilizzata, è chiaro che dovrebbero essere cercate delle alternative ridurre il suo impatto ambientale. Dunque, una delle sfide, che la comunità scientifica deve affrontare oggi, è come sostituire parzialmente o totalmente il cemento Portland.

Un'opzione è stata la produzione di cementi ternari o multicomponente con miscele di cemento Portland con alte proporzioni di aggiunte minerali (ad esempio, cenere volante, calcare, scorie); un altro è la preparazione di cementi ibridi dalla miscela di due o più tipi di cementi, per esempio cementi Portland e cementi attivati da alcali (fondamentalmente dalle ceneri volanti).

In questi ultimi sistemi, si è riscontrata la coesistenza tra i principali prodotti di reazione di idratazione e attivazione: i silicati di calcio idratati e silicati alcalini idratati. Un'altra fase che si genera per effetto dell'idratazione è la portlandite. Le ceneri volanti di carbone sono tra i materiali più comunemente usati come precursore per la fabbricazione di cementi attivati con alcali, la cui produzione globale annua per il 2020 è stata stimata di 0,8 Gt (17) , con la differenza che essa richiede solo una media di 2 MJ t⁻¹ per essere trasformata in cemento. Davidovits (18) ha eseguito uno studio sulle emissioni di CO₂ e l'energia necessaria per produrre cementi attivati alcalinamente.

Come si può vedere nella tabella 1, dalle sue analisi è emerso che, nel caso più favorevole, ovvero di disponibilità di scorie come sottoprodotto industriale, vi è una riduzione del bisogno energetico del 59% rispetto al cemento Portland e una riduzione delle emissioni di CO₂ del 80%. Nel caso più sfavorevole, ovvero quando non si ha la disponibilità di scorie vi è una riduzione del fabbisogno energetico del 43% e una riduzione delle emissioni di CO₂ del 70%.

Bisogno energetico (MJ/tonnellate)	Calcinazione	Polverizzazione	Silicato solubile	Tot.	Rid.
<i>OP</i>	4270	430	0	4700	0
<i>AC- da scorie come sottoprodotto industriale</i>	1200	390	375	1965	59%
<i>AC- dalla produzione di scorie</i>	1950	390	375	2715	43%
Emissione di CO ₂ (tonnellate/ tonnellate)					
<i>OP</i>	1000	0,020	0	1,020	0
<i>AC- da scorie come sottoprodotto industriale</i>	0,140	0,018	0,050	0,208	80%
<i>AC- dalla produzione di scorie</i>	0,240	0,018	0,050	0,308	70%

Tabella 1: Energia necessaria ed emissione di anidride carbonica di una tonnellata di cemento portland e di cemento geopolimerico a base di rocce sedimentarie

1.8 Motivi della scarsa diffusione dei sistemi attivati alcalinamente

Una delle motivazioni per cui i cementi attivati alcalinamente non si sono sviluppati in larga scala sin da subito è dovuta al costo dei silicati alcalini e alla corrosività dei composti alcalini utilizzati.

Per quanto riguarda la prima problematica, diversi studi (19) hanno mostrato che dalla prima generazione, ovvero i Pyrament o Geopolymite 50 ai Geopolimeri a base di ceneri volanti, riducendo la percentuale di silicato di potassio dal 50% del peso totale al 14% si ottengono resistenze meccaniche di 100 Mpa, con un considerevole abbattimento dei costi; se in aggiunta a ciò, anziché formulare il materiale con rapporto di scorie/polveri volanti/silicati alcalini da 1:5:1 lo si formula con un rapporto 1:8:1 si ha una resistenza di 40 Mpa, riducendo la quantità di soluzione alcalina al di sotto del 10-15% del peso.

Pyrament (1985)	Geopolymite 50 (1987)	Rocce sedimentarie (1997)	Rocce sedimentarie (2002)	Ceneri volanti (2006)	Ceneri volanti (2006)
		100 MPa	50 MPa	100 MPa	40 MPa
50%	50%	20%	17%	14%	10%

Tabella 2: Evoluzione della percentuale di potassio utilizzata per la formulazione di geopolimeri dal 1985 al 2006

Per quanto riguarda la seconda problematica, sebbene la geopolimerizzazione non faccia affidamento su solventi tossici organici ma solo su acqua, a seconda dei reagenti usati possiamo ottenere prodotti *user-hostile*, corrosivi o *user-friendly*, irritanti. Nello specifico, otteniamo un polimero *user-hostile* quando gli attivatori usati sono: idrossido di sodio (NaOH), idrossido di potassio (KOH), ecc...

User-hostile	User-friendly
CaO NaOH KOH	Ca(OH) ₂ Cemento Portland
Silicato di sodio SiO ₂ :Na ₂ O=1.0	Scarti di lavorazione dell'acciaio
Qualunque silicato solubile SiO ₂ :Na ₂ O<1.45	Impasto con rapporti 1.25<SiO ₂ :Na ₂ O>1.45
	Qualunque silicato solubile SiO ₂ :Na ₂ O>1.45

Tabella 3: Elenco degli attivatori *user-friendly* e *user-hostile*

Diversi studi proposti in letteratura, specialmente quelli basate sulle ceneri volanti, si soffermano solo su considerazioni legate al basso costo e non alla sicurezza e alla facilità d'uso proponendo sistemi basati su NaOH. Queste condizioni sono *user-hostile* e non possono essere implementate per

produzioni di massa. Se invece si riuscisse a formulare un materiale *user-friendly*, utilizzando ad esempio idrossido di calcio, questo potrebbe essere prodotto nei cantieri nella piena sicurezza dei lavoratori. Lo scopo di questa tesi, infatti, è quello di elaborare una miscela di polveri contenenti calce-idrata in polvere, che additivata con acqua porta alla formazione di un impasto *user-friendly*.

Capitolo 2: L'utilizzo dell'idrossido di calcio per la formulazione di geopolimeri green

2.1 Geopolimeri additivati con idrossido di calcio

Come già anticipato nel capitolo 1.3. sono stati condotti ulteriori studi (20) sulla presenza del calcio nei geopolimeri. L'introduzione di una fonte aggiuntiva di alcali comporta un'ulteriore complessità per via della varietà di fasi che possono formarsi durante il processo di geopolimerizzazione. In particolare, si riscontra la coesistenza di alluminosilicato di calcio idrato, C-(A)-S-H, e alluminosilicato di sodio idrato, N-A-S-H. Queste fasi sono state individuate sia in sistemi a base di metacaolino con aggiunta di idrossido di calcio che in sistemi a base di scorie derivate da altoforno. Inoltre, è stato dimostrato che l'incorporazione di una fonte esterna di calcio in questo tipo di cementi, può contribuire a un miglioramento delle proprietà fisiche e meccaniche del materiale; L'aggiunta di idrossido di calcio comporta anche un aumento dell'alcalinità del mezzo, a cui consegue un aumento della dissoluzione delle materie prime; infine comporta la presenza di ulteriori siti di nucleazione. Ad ogni modo è chiaro che esso partecipa ai processi di attivazione alcalina, modificando le caratteristiche dei prodotti di reazione e le loro proprietà meccaniche. Altri studi (21) (22) (23) analizzano gli effetti dell'idrossido di calcio attraverso analisi microcalorimetriche, in esse la curva calorimetrica mostra un primo picco è dovuto ai processi di idratazione e alla dissoluzione delle materie prime, poi vi è una considerevole riduzione del flusso di calore che dà inizio il periodo di induzione, per iniziare con la formazione dei prodotti di reazione, arrivando infine ad un secondo picco che prosegue la precipitazione dei prodotti di reazione. Di seguito si riportano, a titolo di esempio, le curve calorimetriche tratte dallo studio (21) queste sono state ottenute mantenendo il rapporto precursore/attivatore a 1:1 e facendo variare la concentrazione di attivatore, ad una temperatura di 45°C.

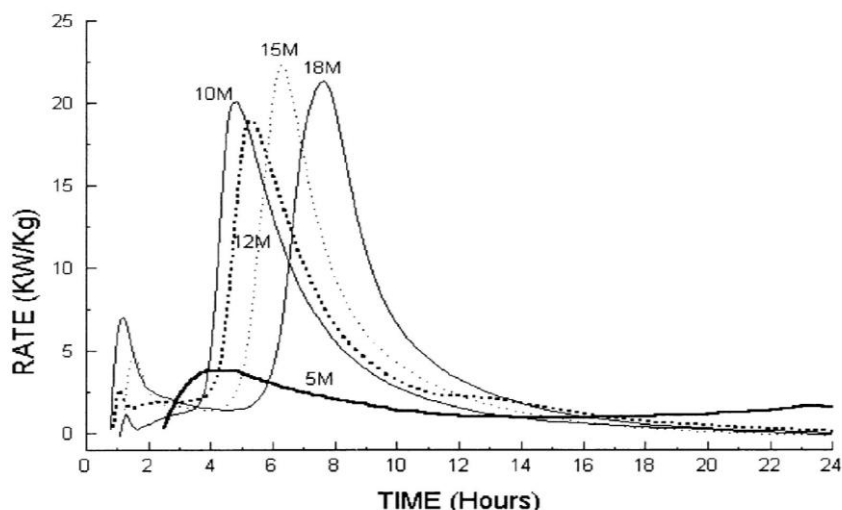


Figura 7: Curve calorimetriche di campioni attivati con diverse concentrazioni di NaOH e un rapporto MK/Ca(OH)₂ di 1:1 a temperatura di 45°C.

La diffrazione a raggi X mostra la presenza di una gobba a $2\theta=28^\circ$ caratteristica di un materiale amorfo e di diversi picchi della Portlandite, dovuti sicuramente alla presenza dell'idrossido di calcio. Il quarzo è dovuto alla presenza della sabbia.

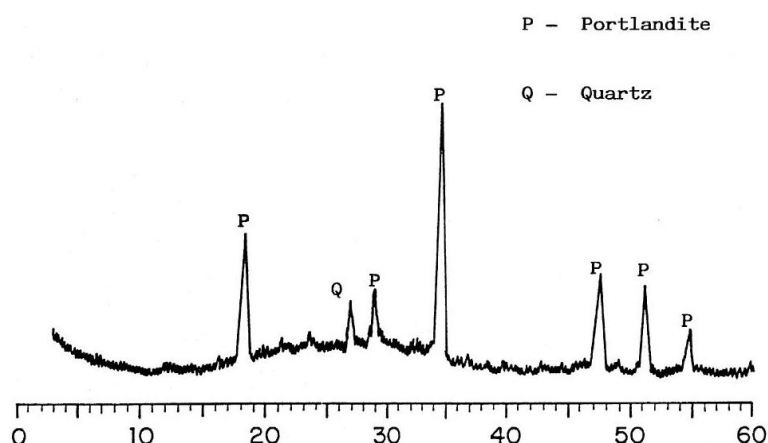
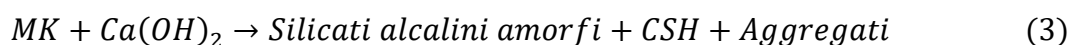


Figura 8: Composti cristallini identificati in campioni con diverse concentrazioni di NaOH, un rapporto MK/Ca(OH)₂ 1:1 a temperatura di 45°C

Inoltre si è visto che se si mantiene costante il rapporto tra MK/Ca(OH)₂ e si fa variare la concentrazione di idrossido di sodio (NaOH) si nota che per basse concentrazioni (5M) di attivatore il prodotto maggiore di reazione è il gel C-S-H:



Mentre per alte concentrazioni d'idrossido (> 10M) il prodotto principale è un alluminosilicato alcalino:



In ultima analisi si può affermare che L'idrossido di calcio:

- Contribuisce a un miglioramento delle proprietà fisiche e meccaniche del materiale;
- L'aggiunta del Ca(OH)_2 per sostituzione, comporta una diminuzione della presenza della specie reagente nella miscela, rendendo la miscela meno reattiva ma allo stesso tempo la sua presenza comporta l'aumento dei siti di nucleazione aumentando la velocità di reazione nella fase latente;
- Per rapporti 1:1 precursore/idrossido di calcio e concentrazioni relativamente basse di attivatore si ha la formazione di C-S-H come primo prodotto di reazione.

Dagli studi qui mostrati, circa l'effetto dell'idrossido di calcio in questi sistemi, prende forma l'idea sulla quale poggia questa tesi, ovvero quella di formulare un materiale in cui l'idrossido di calcio viene usato come attivatore (unitamente al silicato di potassio), in sostituzione dell'idrossido di sodio.

2.2 Analisi swot

Al fine di valutare i punti di forza, i punti di debolezza, le opportunità e le minacce, dovete all'immissione di questo nuovo prodotto nel panorama dei materiali per l'edilizia, non può che essere svolta un'analisi SWOT (Strengths- Weaknesses- Opportunities- Threats).

I punti di forza sono:

- Elevata resistenza a compressione;
- Assenza di stress termici;
- Ottima resistenza agli agenti chimici
- Bassa segregazione

I punti di debolezza sono:

- La viscosità con conseguente diminuzione della lavorabilità;
- Il ritiro importante soprattutto in sistemi a base di metacaolino, al quale si può porre rimedio aggiungendo un aggregato al legante;
- Costi elevati, se non vengono utilizzati materiali riciclati come precursori;
- Costi elevati, nel caso si utilizzino attivatori come idrossido di sodio o di potassio;
- Impatto ambientale dovuto alla produzione di silicati;

- Difficoltà della preparazione del calcestruzzo in sistemi massivi qualora il prodotto sia user-hostile;

Le opportunità sono:

- Edilizia sostenibile in grado di abbattere considerevolmente l'immissione di CO₂ in questo settore;
- Prestazioni migliori che lo renderebbero un'alternativa valida al cemento Portland;

Minacce:

- Difficoltà di recepimento da parte del settore tradizionalista

Di seguito lo schema matriciale 2x2 dell'analisi SWOT che riassume quanto esposto fino a questo punto.

	FATTORI POSITIVI	FATTORI NEGATIVI
FATTORI INTERNI	<ol style="list-style-type: none"> 1. Elevata resistenza a compressione; 2. Assenza di stress termici; 3. Ottima resistenza agli agenti chimici 4. Bassa segregazione 	<ol style="list-style-type: none"> 1. La viscosità; 2. Il ritiro; 3. Costi elevati dei materiali se non sono riciclati; 4. Costi elevati dei silicati 5. Impatto ambientale dovuto alla produzione di silicati; 6. prodotti user-hostile;
FATTORI ESTERNI	<ol style="list-style-type: none"> 1. Edilizia sostenibile in grado di abbattere l'immissione di CO₂; 2. Prestazioni migliori, un'alternativa valida al cemento Portland; 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Difficoltà di recepimento da parte del settore tradizionalista

Figura 9: Analisi swot per i geopolimeri

2.3 Problematiche ambientali sulla produzione di calcestruzzi ordinari

Una delle sfide di questi ultimi anni nell'ambito delle costruzioni è quella di studiare nuovi materiali che salvaguardino, preservino e rispettino l'ambiente. Si è stimato che il consumo di materiali ingegneristici è di circa 10 miliardi di tonnellate l'anno. A tal proposito di seguito si riporta l'istogramma proveniente dagli studi circa il consumo di materiali, condotto da Ashby, Shercliff e Cebon (24), è evidente come il consumo di acciaio supera di un fattore 10 il consumo di tutti gli altri

metalli, seguono poi i polimeri il cui consumo fino a 50 anni fa era irrisorio, ma il dato più preoccupante è il consumo di calcestruzzo che supera nettamente quello di tutti gli altri materiali. Si rende noto, inoltre, che la scala è logaritmica e che vi è almeno un fattore 10 di differenza tra l'acciaio e il calcestruzzo. Sempre Ashby, Shercliff e Cebon (25) fanno presente come se si guarda al ciclo di vita di diversi materiali si vede che la fase che comporta il maggior dispendio di energia è la sua produzione. Nelle strutture realizzate con calcestruzzo ordinario, il 90% dell'energia necessaria per la loro costruzione è spesa nella fase di produzione delle materie prime, soprattutto del clinker, mentre solo il restante 10% è relativo al confezionamento del calcestruzzo, al trasporto ed all'utilizzo in sito.

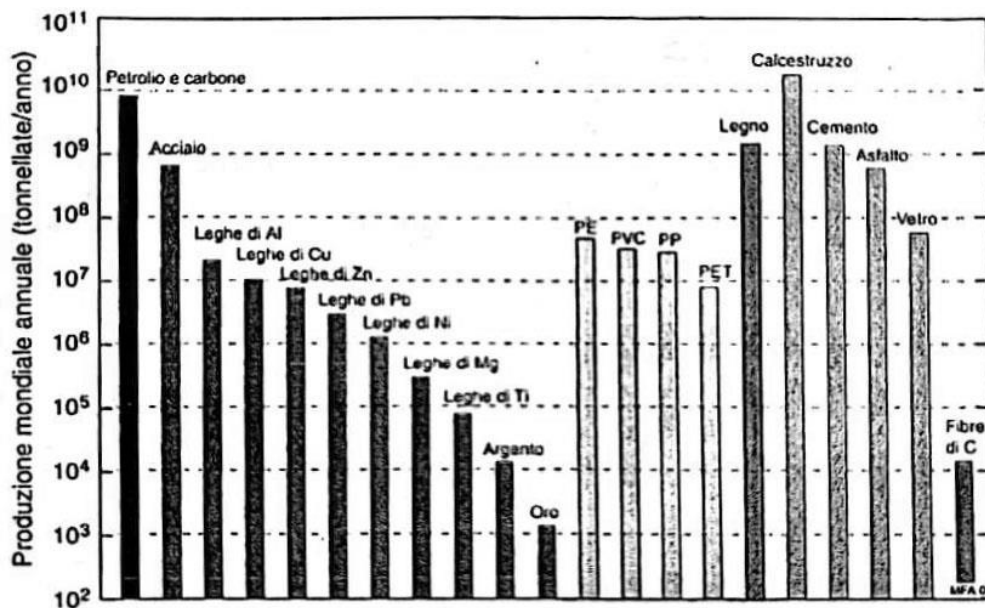


Figura 10: Produzione annuale di materiali ingegneristici

Questo significa che, se si vuole progettare in un'ottica maggiormente ecologica, è necessario selezionare calcestruzzi aventi un basso impatto ambientale in termini di "carbon footprint" (ovvero produzione di CO₂), "embodied energy" (energia grigia) ed uso di acqua, riducendo inoltre la massa complessiva del calcestruzzo impiegato nelle opere civili. Per quanto riguarda quest'ultima problematica, dagli studi effettuati da Davidovits, riguardanti l'ecosostenibilità dei geopolimeri e riassunti al capitolo 1.7, si evince che la produzione di una malta geopolimerica confrontata a quella di un cemento Portland, nel caso più sfavorevole, comporta una riduzione dell'embodied-energy del 43% e una riduzione delle emissioni di CO₂ del 70%.

Resta ancora una problematica, la produzione di NaOH ha un impatto ambientale considerevole, per cui anche se la produzione di un geopolimero è vantaggiosa rispetto a quella di un cemento ordinario, si andrebbe a incrementare il consumo di questo idrossido con inevitabili ripercussioni sull'ambiente. Inoltre, l'impasto che ne deriverebbe dall'uso di questo attivatore sarebbe *user-hostile* (Cap. 1.7), nell'ottica di realizzare un calcestruzzo, questo comporterebbe che gli operatori dovrebbero utilizzare dei sistemi e dei codici di sicurezza che ne ostacolerebbero la diffusione in larga scala. Per ovviare a

questo problema, si è deciso di utilizzare come attivatore una miscela di silicato di potassio e idrossido di calcio in polvere, prodotti irritanti ma non corrosivi.

2.4 Materiali e metodi

2.4.1 Studio dei precursori

I campioni confezionati in questa fase sperimentale sono stati realizzati con tre differenti tipologie di metacaolini chiamati rispettivamente: MK₃, MK₄ ed MK₁₉.

I metodi utilizzati per la caratterizzazione chimico-fisica sono:

- XRD: Diffratometro Panalytical Empyrean dotato di rilevatore PixCel™, raggi X CuKα, con filtro in Nichel, dimensioni delle slitte di diffrazione e antiscattering scelte in funzione del range angolare indagato, le condizioni operative del tubo a raggi X sono 40kV e 40mA.
- ESEM: Microscopio Elettronico FEI QUANTA 600 con generatore FEG con microsonda EDS. Il microscopio elettronico è stato usato in modalità basso vuoto (da 0,4 a 0,5 torr di vapore acqueo) in modo da non dover dorare i campioni e poter osservare direttamente anche le sezioni lucide preparate.
- Granulometro: Granulometro Laser Malvern Hydro2000MU, il campione viene disperso in acqua mediante un'elica posta in rotazione a 3000rpm, la misura è stata condotta per 15 secondi.

Precursore MK₃

Si tratta di un materiale granulare di colore pressoché bianco composto da silicio alluminati con un rapporto molare Silicio Alluminio circa pari a 1,3:1. Come si vede dal diffrattogramma è presente sia il quarzo sia l'anatasio, indice di una temperatura di cottura elevata, ma non superiore ai 800°C, non si riscontra mullite e si osserva una modesta ma continua gobba da amorfo. L'anatasio potrebbe essere dovuto sia alla presenza di minerali accessori nell'argilla di partenza, sia essere stato aggiunto come sbiancante, anche se solitamente il bianco di titanio è a base di rutilo. Il granulometro laser indica una distribuzione abbastanza omogenea delle granulometrie tra 1 e 100 μm, con picco prevalente intorno a 10 μm, con code estese sino a 0,3 e 200 μm rispettivamente.

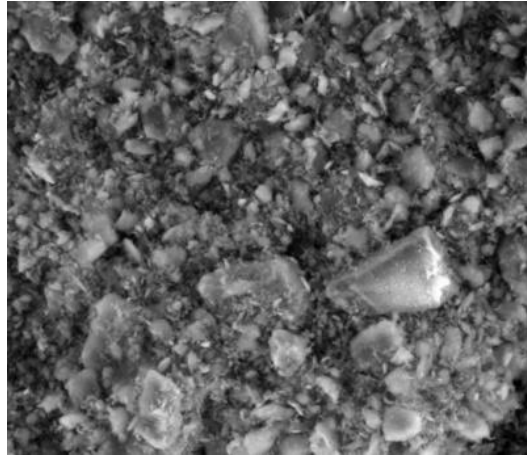


Figura 11: Analisi al microscopio elettronico sem del precursore MK3

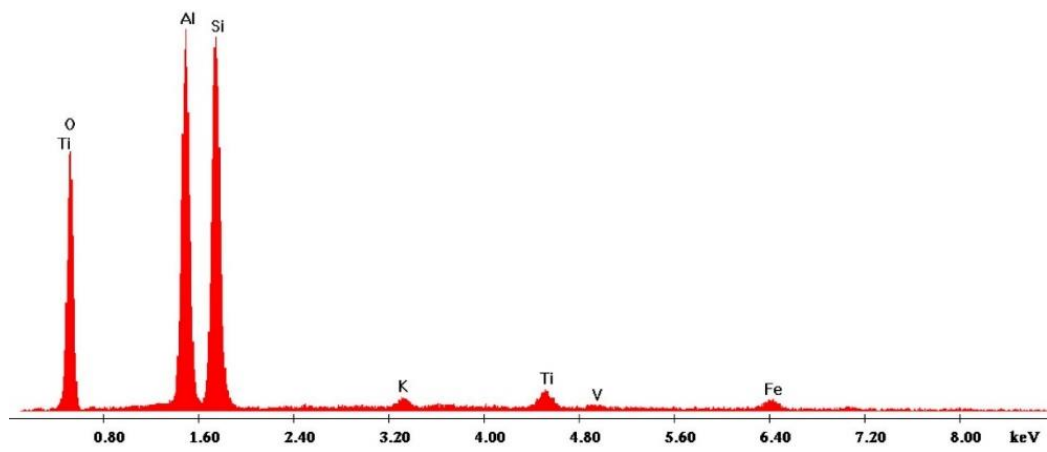


Figure 12: Analisi elementare del precursore MK3

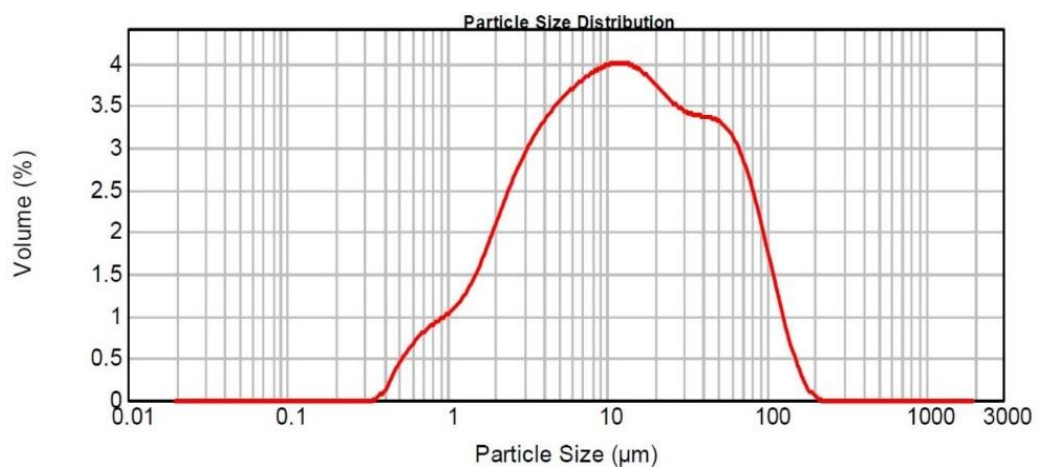


Figure 13: Analisi granulometrica del precursore MK3

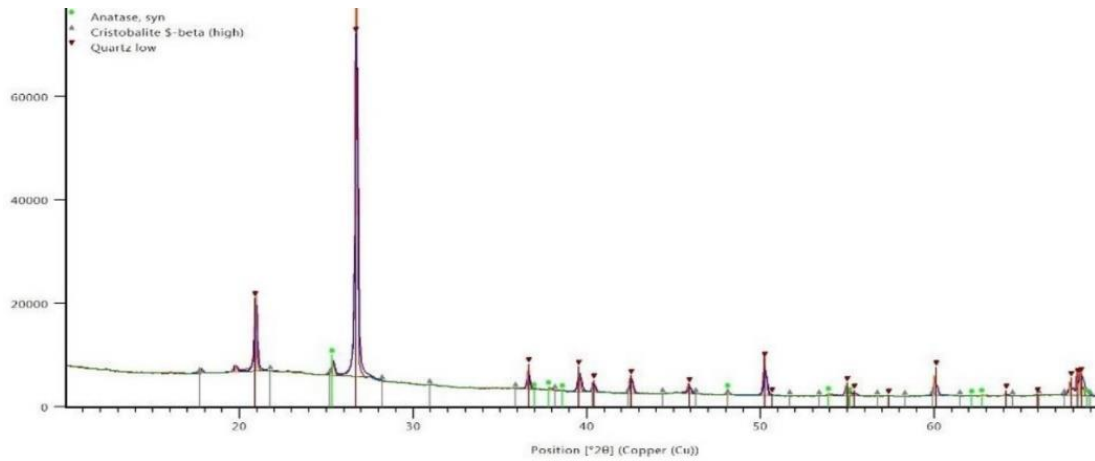


Figure 14: Analisi XRD del precursore MK₃

Precursore MK₄

Si tratta di un materiale granulare di colore pressoché bianco composto da silicio alluminati con un rapporto molare Silicio Alluminio circa pari a 1:1. Come si vede dal diffrattogramma è presente sia il quarzo sia l'anatasio, sia un residuo di caolinite, quest'ultima potrebbe indicare una cottura a temperature o tempi insufficienti per una completa trasformazione della matrice argillosa, la gobba dovuta al materiale amorfo è rilevante. L'anatasio potrebbe essere dovuto sia alla presenza di minerali accessori nell'argilla di partenza, sia essere stato aggiunto come sbiancante, anche se solitamente il bianco di titanio è a base di rutilo. Il granulometro laser indica una distribuzione abbastanza omogenea delle granulometrie tra 0,4 e 60 μm , con due picchi a 2 e 10 μm , e un ultimo picco tra 100 e 200 μm .

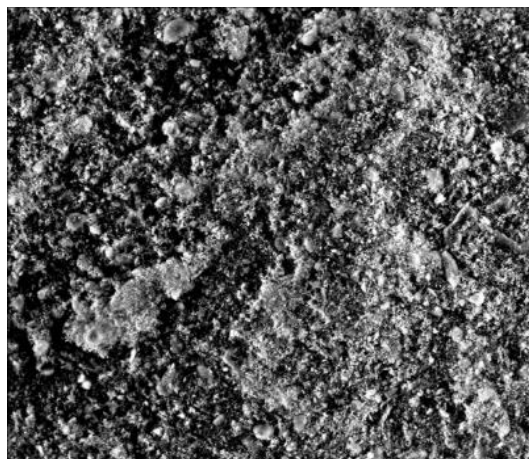


Figura 15: Analisi al microscopio elettronico sem del precursore MK₄

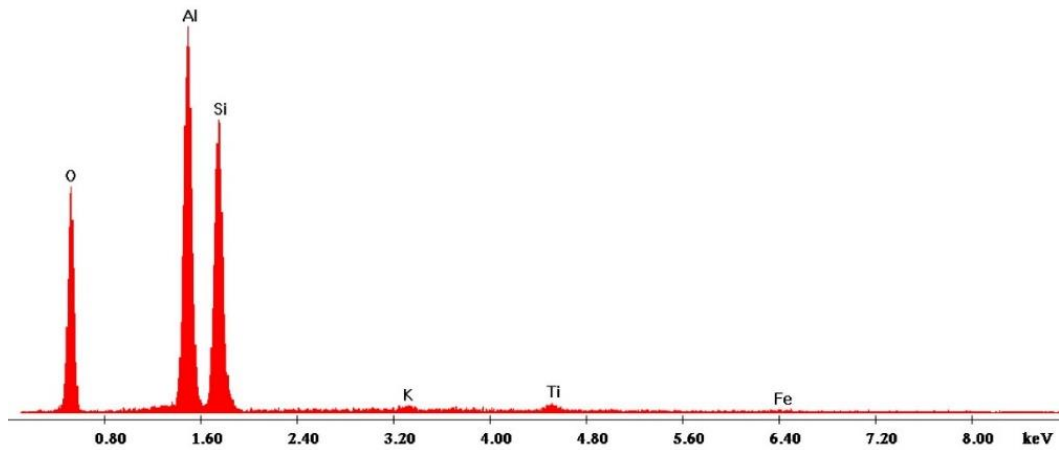


Figure 16: Analisi elementale del precursore MK4

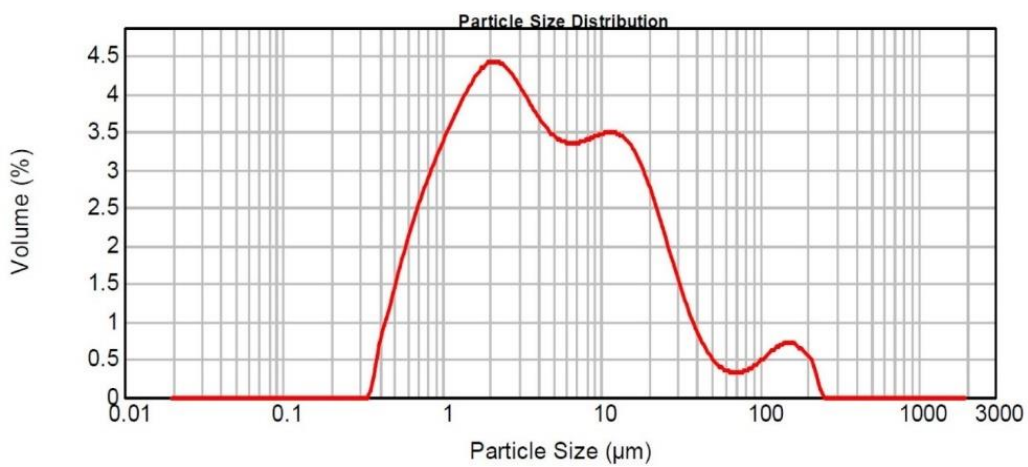


Figura 17: Analisi granulometrica del precursore MK4

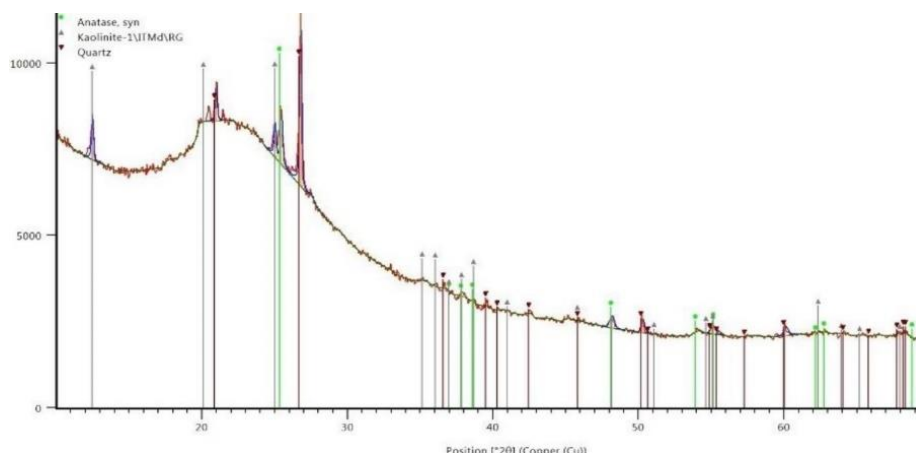


Figure 18: Analisi xrd del precursore MK4

Precursore MK19

Il granulometro laser indica una distribuzione abbastanza omogenea delle granulometrie tra 0,5 e 30 µm, con due picchi a 3 e 20 µm, con code che si estendono a 0,3 e 70 µm rispettivamente. Dal XRD è possibile notare la presenza di quarzo e mullite.

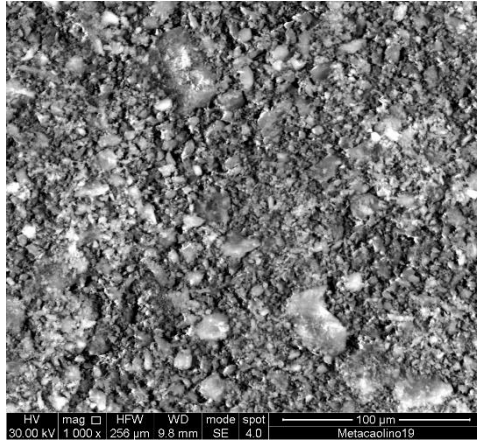


Figure 19: Analisi al microscopio elettronico sem del precursore MK19

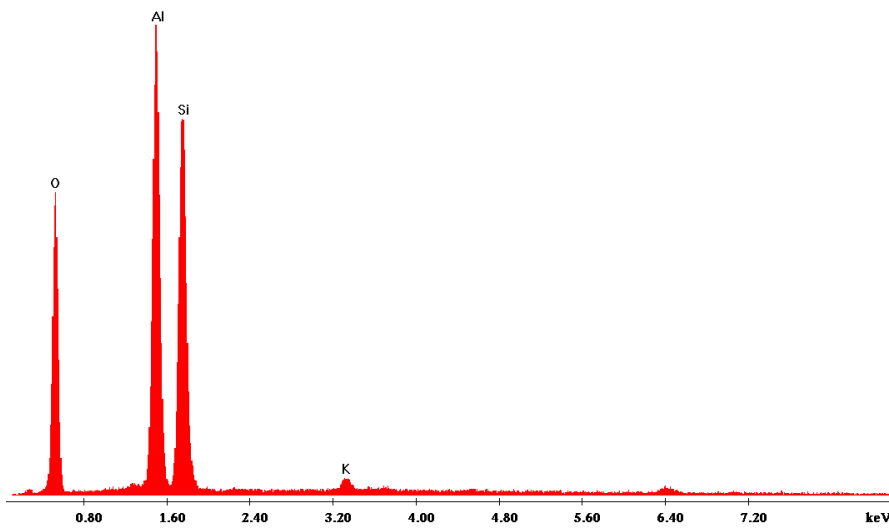


Figura 20: Analisi elementale del precursore MK19

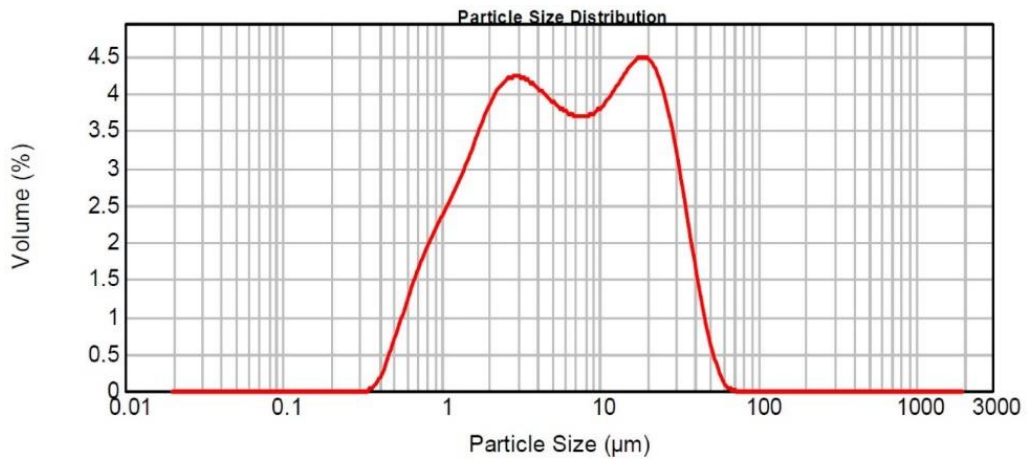


Figura 21: Analisi granulometrica del precursore MK19

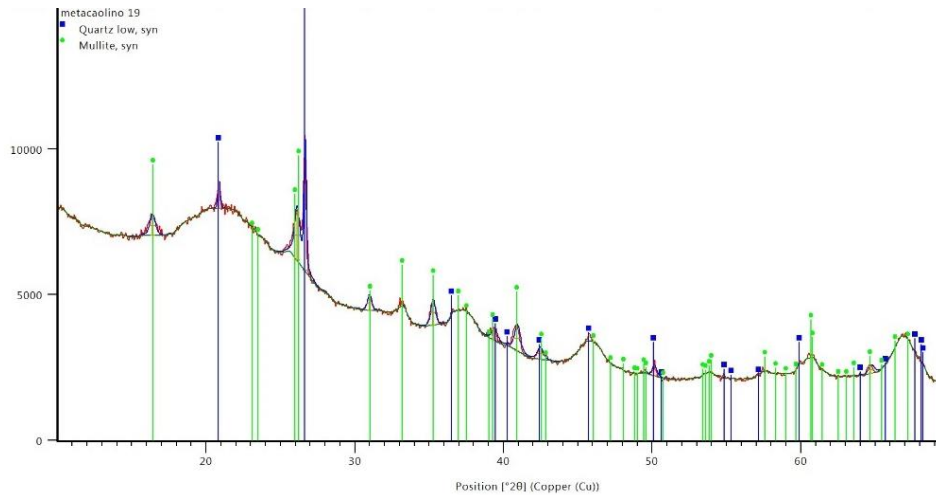


Figura 22: Analisi XRD del precursore MK19

2.4.2 Studio degli attivatori

L'attivatore green pensato per questa fase sperimentale è costituito da un mix di polveri d'idrossido di calcio e silicato di potassio, i pedici 0,43, 1 e 2,33 indicano il rapporto tra Ca(OH)_2 e silicato di potassio. Sono stati quindi fissati 3 rapporti fissi per il confezionamento della malta geopolimerica green:

- $\text{MK}_n_{0,43}$ che contengono il 30% di Ca(OH)_2 e il 70% di Silicato di Potassio;
- MK_n_1 che contengono il 50% di Ca(OH)_2 e il 50% di Silicato di Potassio;
- $\text{MK}_n_{2,33}$ che contengono il 70% di Ca(OH)_2 e il 30% di Silicato di Potassio;

Inoltre, sono stati realizzati dei provini di riferimento per ogni tipologia di metacaolino, per i quali come attivatore è stato utilizzato l'idrossido di potassio, KOH. Tali provini sono stati chiamati MK_n_b .

Dove con il pedice n indichiamo i metacaolini 3, 4 e 19.

Sia il Silicato di potassio che l'idrossido di calcio sono stati forniti dall'azienda Chiraema.

2.4.3 Aggregato

L'inerte utilizzato è una sabbia di fiume fine di dimensione 1 mm acquistata presso la Leroy Merlin di Palermo, la sua caratteristica principale è quella di non partecipare alla reazione del legante che conduce all'indurimento della miscela. L'aggregato, infatti, indurisce unitamente agli altri

componenti formato un conglomerato solido unito e coerente. Sebbene esso non partecipi alla reazione, concorre a determinare alcune caratteristiche fondamentali, infatti:

- Riduce il rischio di fessurazione durante la fase di ritiro; tali fessure infatti possono interessare sia la superficie del materiale che la sua massa interna, e nascono perché le dimensioni della malta non si riducono in maniera uniforme dalla direzione longitudinale a quella trasversale, ciò comporta la nascita di tensioni interne che conducono a fessurazione. A tal proposito l'aggregato diventa quasi come una sorta di struttura scheletrica.
- Riduce i costi; l'incremento dell'inerte riduce la quantità di legante utilizzata.
- Aumenta la plasticità dell'impasto consentendo una maggiore facilità di posa in opera.

Dall'analisi XRD emerge che si tratta di una sabbia quarzifica con presenza di calcite e cristobalite.

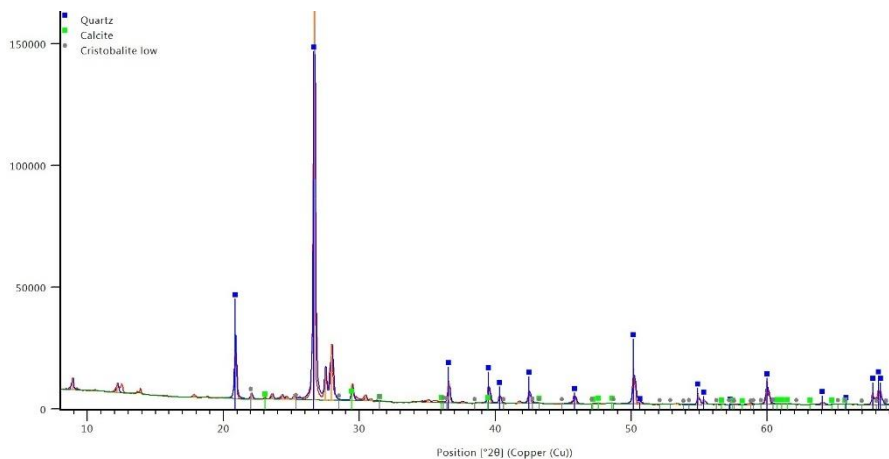


Figura 23: XRD della sabbia di fiume fine

2.4.4 Realizzazione dei campioni

Per ognuno dei 3 precursori studiati sono stati realizzati 9 provini: 3 con un rapporto $\text{Ca(OH)}_2 / (\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2)$ di 0,3/0,7, 3 con un rapporto 0,5/0,5 e 3 con un rapporto 0,7/0,3.

Provini	MK	Sabbia	Attivatore =	Ca(OH)_2	+	$(\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2)$	$\text{Ca(OH)}_2 /$ $(\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2)$	
MKn_0,43	1	2	1	=	0,3	+	0,7	0,43

MKn_1	1	2	1 = 0,5 + 0,5	1
MKn_2,33	1	2	1 = 0,7 + 0,3	2,33

Tabella 4: Rapporti tra i costituenti

Inoltre, sono stati realizzati altri 9 provini indicati con il nome MK₁₉_n_m (dove n sta rispettivamente per 0,43, 1 e 2,33), al fine di studiare l'effetto della pretrattamento del silicato di potassio; a tale scopo è stato scelto il metacaolino che presentava caratteristiche migliori nelle prove a compressione (MK₁₉). Infine sono stati realizzati 9 campioni di controllo, 3 per ogni metacaolino, attivati con l'idrossido di potassio (KOH), per un totale di 45 provini. I campioni che alla sformatura avevano dimensioni di 40x40x160 mm sono stati tagliati per realizzare dei provini di 40x40x40 mm al fine di ricavare provini cubici per prove di compressione. Lo scopo è stato quello di valutare con quale metacaolino e con quali rapporti di attivatore si ottengono malte geopolimeriche con prestazioni e caratteristiche migliori, a tal proposito sono stati mantenuti costanti i rapporti tra tutte le polveri, l'acqua e la quantità di attivatore per ogni metacaolino, a variare era solo il rapporto tra le polveri che costituivano l'attivatore, ovvero, silicato di potassio e idrossido di calcio e il tipo di metacaolino usato. Di seguito si riporta una tabella riassuntiva con le quantità usate per riempire uno stampo da 3 parallelepipedi di 40x40x160 mm con il 5% di sfrido, dove è possibile comprendere a pieno il mix design utilizzato.

Provini	MK [g]	Sabbia [g]	Acqua [g]	Ca(OH) ₂ [g]	(K ₂ O·nSiO ₂) [g]	Grammi totali + 5% di sfrido
MKn_0,43	229,6	459,2	477,7	68,88	160,72	1396,1
MKn_1	229,6	459,2	477,7	114,8	114,8	1396,1
MKn_2,33	229,6	459,2	477,7	160,72	68,88	1396,1

Tabella 5: Quantità utilizzate per il confezionamento dei campioni

Solo per i provini di controllo (MK_b) varia il rapporto tra attivatore e gli altri componenti in quanto l'idrossido di potassio era stato precedentemente disciolto in acqua. Si riporta di seguito la tabella con i grammi per riempire uno stampo.

MK	Sabbia	Attivatore =	KOH +	(K ₂ O·nSiO ₂)
1	2	0,76 =	0,26 +	0,50

Tabella 6: Rapporti tra gli attivatori

Provini	MK [g]	Sabbia [g]	Acqua [g]	KOH [g]	(K ₂ O·nSiO ₂) [g]	Grammi totali + 5% di sfrido
MKn_b	430,5	861	329,7	114,8	215,2	1951,2

Tabella 7: Quantità utilizzate per il confezionamento dei campioni di controllo

Provini	Precursore	Attivatore	Idrossido /Silicato
MK ₃ _0,43	MK ₃	Ca(OH) ₂ / (K ₂ O·nSiO ₂)	3/7
MK ₃ _1	MK ₃	Ca(OH) ₂ / (K ₂ O·nSiO ₂)	5/5
MK ₃ _2,33	MK ₃	Ca(OH) ₂ / (K ₂ O·nSiO ₂)	7/3
MK ₄ _0,43	MK ₄	Ca(OH) ₂ / (K ₂ O·nSiO ₂)	3/7
MK ₄ _1	MK ₄	Ca(OH) ₂ / (K ₂ O·nSiO ₂)	5/5
MK ₄ _2,33	MK ₄	Ca(OH) ₂ / (K ₂ O·nSiO ₂)	7/3
MK ₁₉ _0,43	MK ₁₉	Ca(OH) ₂ / (K ₂ O·nSiO ₂)	3/7
MK ₁₉ _1	MK ₁₉	Ca(OH) ₂ / (K ₂ O·nSiO ₂)	5/5
MK ₁₉ _2,33	MK ₁₉	Ca(OH) ₂ / (K ₂ O·nSiO ₂)	7/3
MK ₁₉ _0,43_m	MK ₁₉	Ca(OH) ₂ / (K ₂ O·nSiO ₂)	3/7
MK ₁₉ _1_m	MK ₁₉	Ca(OH) ₂ / (K ₂ O·nSiO ₂)	5/5
MK ₁₉ _2,33_m	MK ₁₉	Ca(OH) ₂ / (K ₂ O·nSiO ₂)	7/3
MK ₃ _b	MK ₃	KOH/ (K ₂ O·nSiO ₂)	0,26/0,50
MK ₄ _b	MK ₄	KOH/ (K ₂ O·nSiO ₂)	0,26/0,50
MK ₁₉ _b	MK ₁₉	KOH/ (K ₂ O·nSiO ₂)	0,26/0,50

Tabella 8: Nomenclature delle formulazioni

Gli impasti sono stati realizzati in 3 modi diversi asseconda della tipologia. Per primi, sono stati realizzati i provini contenenti idrossido di calcio (Ca(OH)₂). Dopo aver pesato le polveri, queste sono state miscelate a secco per permettere una migliore distribuzione dei grani, dopo di ciò è stata aggiunta l'acqua e infine, si è proceduto a mescolare attraverso l'utilizzo di una cazzuola fino a raggiungere una consistenza che ne permettesse il colaggio. Si è riscontrato che gli impasti con un rapporto 1/1 Idrossido/Silicato, presentavano una maggiore lavorabilità, mentre gli impasti con un rapporto 3/7 e 7/3 presentavano una minore lavorabilità.

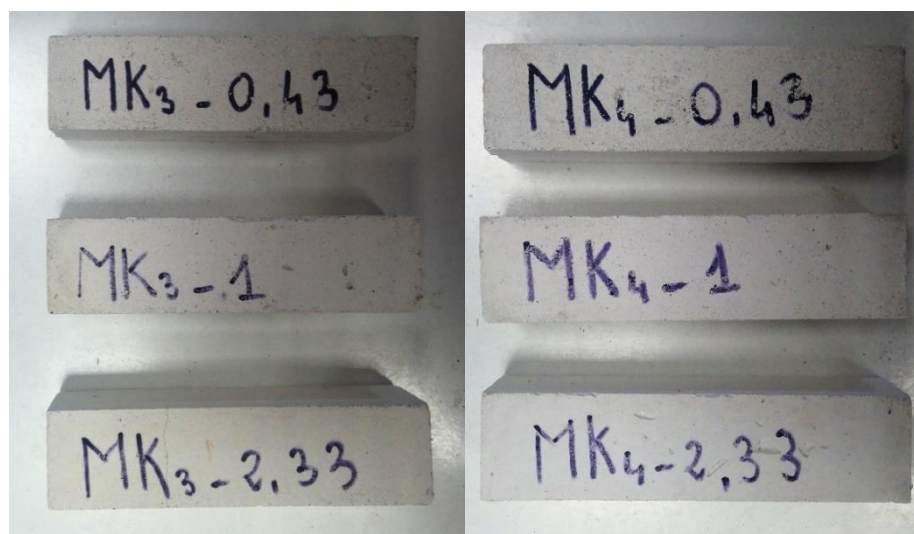




Figura 25: Provini MK3, MK4 ed MK19 nei 3 rapporti 0,43; 1; 2,33

In un secondo momento è stato realizzato il materiale di riferimento (MK_n -b). Come attivatore è stato utilizzato l'idrossido di potassio (KOH) disciolto in acqua creando una soluzione 0,7 M a pH 14. Anche in questo caso sono state premiscelate le polveri a secco, tra cui il silicato di potassio ($K_2O \cdot nSiO_2$), per permettere una migliore distribuzione dei grani e in un secondo momento è stata aggiunta la soluzione alcalina di idrossido di potassio.

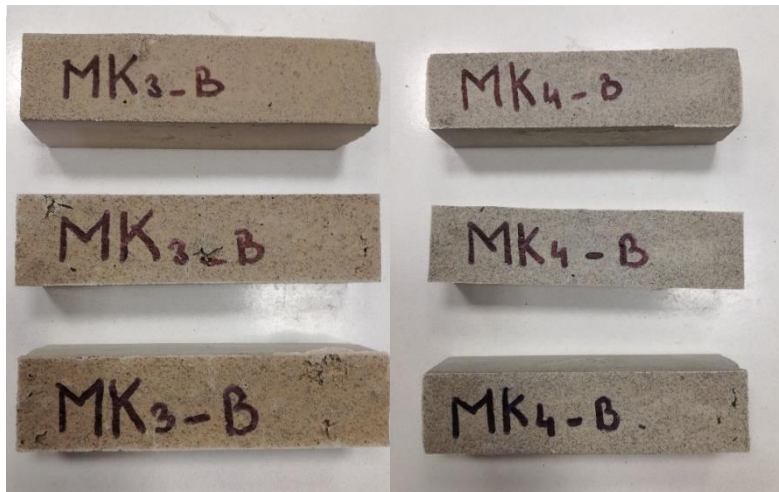




Figura 26: Campioni MK3, MK4 ed MK19 di controllo

Infine, sono stati realizzati i provini per i quali si è studiato l'effetto del pretrattamento del silicato di potassio. Anche in questo caso sono state mescolate a secco le polveri, rispettivamente: metacaolino, idrossido di calcio e sabbia. Il silicato di potassio è stato pre-disciolto in acqua e unito in un secondo momento alle polveri. In questo caso si è riscontrato che in un primo momento l'impasto si presentava come se fosse costituito da due fasi separate, dopo un certo periodo di tempo variabile in funzione della tipologia di provino, l'impasto si presentava più denso e pronto al colaggio. Molto probabilmente durante le fasi iniziali di miscelazione del precursore con l'attivatore si è appunto notato il fenomeno della gelificazione.



Figura 17: Realizzazione dei provini MK19_0,43_m, in foto sono visibili le due fasi separate

Nella tabella di seguito si riporta il tempo che è intercorso tra il momento in cui è stata versata l'acqua e il colaggio nello stampo.

Provini	Tempo [m]
MK _{19_m_0,43}	27 minuti
MK _{19_m_1}	3 minuti
MK _{19_m_2,33}	2 minuti

Tabella 9: Tempo intercorso tra il versamento dell'acqua e il colaggio nello stampo

Tutti gli stampi dopo la colatura venivano battuti sul piano di lavoro, per evitare che si formassero bolle d'aria al loro interno. Dopo 5 giorni, i provini sono stati sformati e posti a maturare per 28 e 60 giorni in ambiente con umidità e temperatura controllata. Al termine dei 28 giorni i provini sono stati pesati e misurati per valutarne l'eventuale il ritiro.



Figura 28: Vibratura dell'impasto nello stampo

Provini	Peso [g]
MK _{3_0,43}	899,8
MK _{3_1}	888,2
MK _{3_2,33}	929,3
MK _{4_0,43}	887
MK _{4_1}	885,5
MK _{4_2,33}	892,9
MK _{19_0,43}	900,3
MK _{19_1}	896,5
MK _{19_2,33}	949,6
MK _{3_b}	1469,8
MK _{4_b}	1421,3
MK _{19_b}	1410
MK _{19_m_0,43}	904,7

MK _{19_m_1}	903,8
MK _{19_m_2,33}	880,6

Tabella 10: Peso dei 3 parallelepipedi di dimensioni 40x40x160 mm

Provini	l ₁ [mm]	l ₂ [mm]	l ₃ [mm]	Ritiro medio	Dimensioni iniziali	Ritiro %
MK _{3_0,43}	153	154	154	153,67	160	3,96
MK _{3_1}	156	157	156	156,33	160	2,29
MK _{3_2,33}	159	160	160	159,67	160	0,21
MK _{4_0,43}	154	154	154	154	160	3,75
MK _{4_1}	156	156	157	156,33	160	2,29
MK _{4_2,33}	158	159	158	158,33	160	1,04
MK _{19_0,43}	154	154	153	153,67	160	3,96
MK _{19_1}	157	156	156	156,33	160	2,29
MK _{19_2,33}	158	160	159	159	160	0,63
MK _{3_b}	158	157	159	158	160	1,25
MK _{4_b}	158	156,5	158	157,5	160	1,56
MK _{19_b}	155	156	155,5	155,5	160	2,81
MK _{19_m_0,43}	149	149	149	149	161	6,88
MK _{19_m_1}	155	157	156	156	162	2,50
MK _{19_m_2,33}	157	158	156	157	163	1,88

Tabella 11: Ritiro dei provini, misurato a 28 giorni

Nella tabella 11 mostra come il ritiro maggiore si ha con i provini aventi le proporzioni idrossido/silicato di 0,43, che contengono lo 0,3 di Ca(OH)₂ e lo 0,7 di silicato di potassio. Al contrario il ritiro minore è stato registrato con i provini aventi rapporti idrossido/silicato di 2,33, nei quali è presente lo 0,7 di Ca(OH)₂ e lo 0,3 di silicato di potassio. Dunque, ad una diminuzione del silicato di potassio, nonché ad un aumento del contenuto di idrossido di calcio, si è riscontrato un minore ritiro nei provini, considerato che il quantitativo di aggregato è rimasto costante. In definitiva per i provini MK_{n_0,43} si ha un ritiro medio del 3,89%, per gli MK_{n_1} del 2,29% e per gli MK_{n_2,33} del 0,62%. Considerato che la percentuale media di ritiro del materiale di riferimento (MK_{n_b}) è del 1,87%, se confrontiamo questo dato con quello emerso dai provini aventi un rapporto di 0,43 si riscontra un ritiro percentuale quasi del doppio. I provini aventi un rapporto di 1 sembrano avere valori di ritiro prossimi a quelli di un geopolimero, mentre per i 2,33 i valori di ritiro percentuale sono minori di quelli del materiale di riferimento. Infine, per i provini per i quali si è studiato l'effetto della

pre-dissoluzione del silicato di potassio si riscontrano rispettivamente valori di ritiro più alti, rispetto a quelli per cui questo pretrattamento non è stato applicato.

Provini	Ritiro medio %
MKn_0,43	3,89
MKn_1	2,29
MKn_2,33	0,62
MKn_b	1,87

Tabella 12: Ritiro medio % dei provini aventi lo stesso rapporto idrossido/ silicato; il pedice n è riferito ai metacaolini 3, 4 e 19

2.4.5 Caratterizzazione meccanica

Dopo la stagionatura di 28 e 60 giorni dai campioni prismatici (160x40x40mm) sono stati ricavati 3 provini cubici (40x40x40 mm) per ogni formulazione tramite l'utilizzo di una sega circolare con disco diamantato. Effettuato il taglio ogni provino è stato misurato in 3 punti diversi per ottenere l'altezza media (H), la misura media di un lato (L₁) e la misura media di un altro lato (L₂). Durante la fase di estrazione e taglio si sono verificate alcune problematiche per le quali non è stato possibile testare alcuni provini, infatti, il campione MK₃_2,33_3 si è rotto in fase di taglio per cui non è stato testato a compressione a 28 giorni mentre i provini MK₁₉_1_m non sono stati testati per via del fatto che si rompevano in fase di taglio a causa della loro scarsa resistenza.

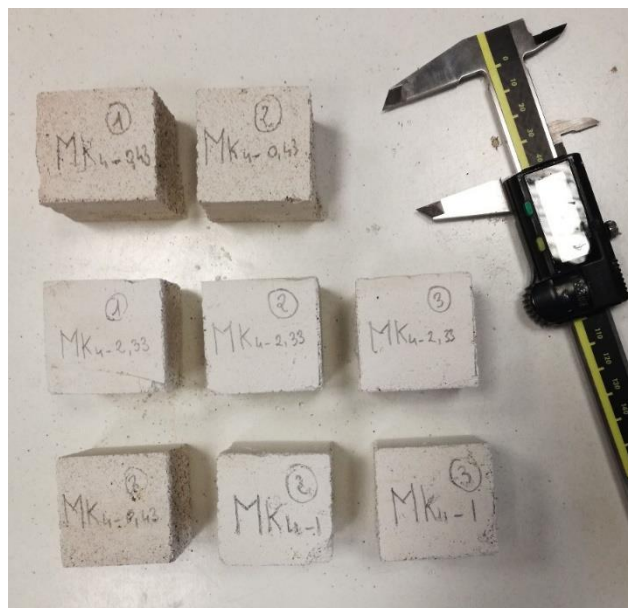


Figura 29: Provini cubici ricavati dopo il taglio

Di seguito vengono riportate le misure dei campioni che sono stati sottoposti a test di compressione rispettivamente a 28 e 60 giorni di stagionatura.

Provino	Media [mm]		
	H	L ₁	L ₂
MK3_0,43_1	38,28	38,94	40,65
MK3_0,43_2	38,17	39,52	39,99
MK3_0,43_3	39,82	37,93	38,83
MK3_1_1	39,97	38,57	37,54
MK3_1_2	40,36	39,84	39,14
MK3_1_3	40,10	39,34	40,13
MK3_2,33_1	40,10	41,83	42,86
MK3_2,33_2	40,08	41,37	41,96
MK3_2,33_3	/	/	/
MK4_0,43_1	39,79	38,74	42,38
MK4_0,43_2	39,78	38,54	40,23
MK4_0,43_3	39,58	38,69	39,65
MK4_1_1	39,96	39,18	39,72
MK4_1_2	40,41	39,00	38,91
MK4_1_3	40,09	39,01	38,95
MK4_2,33_1	40,38	39,60	40,71
MK4_2,33_2	40,55	39,52	40,05
MK4_2,33_3	40,90	39,90	40,54
MK19_0,43_1	38,75	38,41	42,15
MK19_0,43_2	38,23	38,14	39,65
MK19_0,43_3	38,36	35,04	37,86
MK19_1_1	39,08	39,26	39,61
MK19_1_2	39,08	39,26	39,61
MK19_1_3	39,19	39,28	39,20
MK19_2,33_1	40,06	39,79	41,16
MK19_2,33_2	40,46	39,80	40,98
MK19_2,33_3	40,15	40,07	41,35
MK3_B_1	40,13	42,89	39,93
MK3_B_2	39,10	39,75	39,82
MK3_B_3	41,53	39,98	39,80
MK4_B_1	43,17	40,14	39,65
MK4_B_2	41,21	39,80	39,40
MK4_B_3	38,80	39,52	40,40
MK19_B_1	41,94	40,55	34,62
MK19_B_2	39,52	42,29	33,89
MK19_B_3	39,03	40,34	34,41

MK19_0,43_1_m	37,72	41,53	37,72
MK19_0,43_2_m	37,90	39,99	37,90
MK19_0,43_3_m	37,37	40,12	37,37
MK19_2,33_1_m	40,84	42,29	39,40
MK19_2,33_2_m	40,84	42,29	39,45
MK19_2,33_3_m	39,24	39,69	39,33

Tabella 13: Dimensioni medie a 28 giorni di stagionatura

Provino	Media [mm]		
	H	L ₁	L ₂
MK3_0,43_1	39,34	38,68	41,08
MK3_0,43_2	39,49	39,31	38,91
MK3_0,43_3	39,32	38,38	40,67
MK3_1_1	40,02	39,31	41,08
MK3_1_2	40,11	39,26	39,69
MK3_1_3	40,01	39,66	39,52
MK3_2,33_1	40,47	39,73	42,16

MK3_2,33_2	40,49	39,83	39,41
MK3_2,33_3	40,43	39,99	40,39
MK4_0,43_1	39,76	39,22	40,97
MK4_0,43_2	39,52	38,78	40,08
MK4_0,43_3	39,26	38,71	39,50
MK4_1_1	40,07	39,22	40,97
MK4_1_2	40,30	39,11	37,80
MK4_1_3	40,40	39,14	40,07
MK4_2,33_1	39,82	39,28	41,51
MK4_2,33_2	40,51	39,28	40,12
MK4_2,33_3	39,45	39,38	38,94
MK19_0,43_1	39,37	37,45	42,24
MK19_0,43_2	38,20	37,72	39,52
MK19_0,43_3	38,46	37,84	39,38
MK19_1_1	40,31	38,77	42,87
MK19_1_2	39,10	38,71	39,38
MK19_1_3	39,05	38,80	38,94
MK19_2,33_1	40,10	39,20	41,51
MK19_2,33_2	39,81	39,17	40,71
MK19_2,33_3	39,17	39,30	38,40
MK3_B_1	41,26	39,79	42,72
MK3_B_2	40,14	40,01	40,26
MK3_B_3	40,17	40,38	40,28
MK4_B_1	39,86	38,88	43,43
MK4_B_2	39,44	38,55	38,46
MK4_B_3	39,66	38,54	39,73
MK19_B_1	39,24	40,43	41,29
MK19_B_2	35,19333	39,53	41,79
MK19_B_3_r	39,23	38,77	39,69
MK19_0,43_1_m	38,04	38,27	39,25
MK19_0,43_2_m	38,01	38,43	41,88
MK19_0,43_3_m	37,51	38,07	40,15
MK19_2,33_1_m	39,26	39,24	39,22
MK19_2,33_2_m	39,01	39,51	39,39
MK19_2,33_3_m	39,00	39,83	40,33

Tabella 14: Dimensioni medie a 28 giorni di stagionatura

La prova di compressione è stata eseguita attraverso l'utilizzo di una macchina di prova universale con cella di carico da 50 kN, i test sono stati eseguiti in controllo di spostamento ad una velocità di avanzamento della traversa pari a 0,5 [mm/minuto] con un precarico di 50 [N].

Durante la prova uniassiale vengono registrati il carico applicato [N] e l'abbassamento della traversa [mm]. Si ottengono così delle curve caratteristiche in termini di forza applicata e abbassamento.



Figura 30: Prova di compressione su provini cubici



Figura 31: Rottura del campione cubico a "clessidra"

Si riportano di seguito le curve carico-abbassamento ricavate dalle prove a 28 giorni per i provini MK₃.

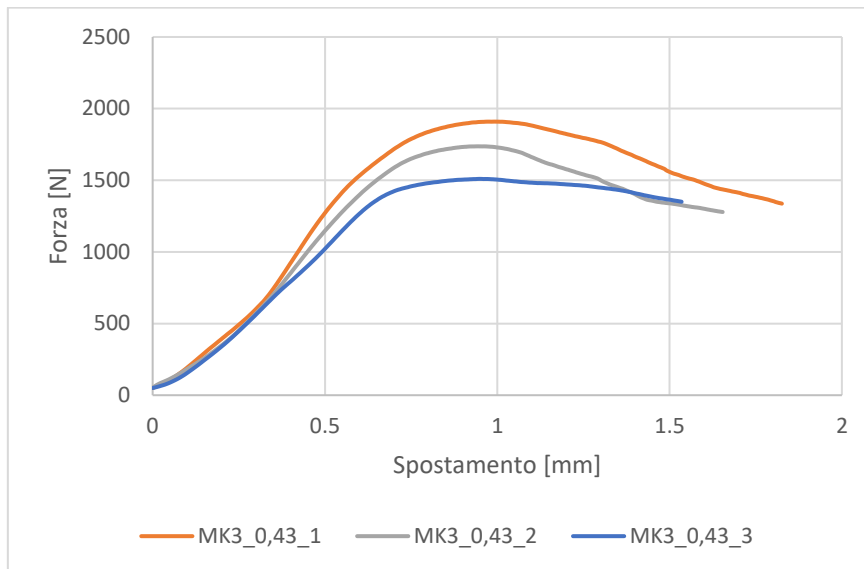


Figura 32: grafico forza-spostamento a 28 giorni, dei 3 provini MK3_0,43

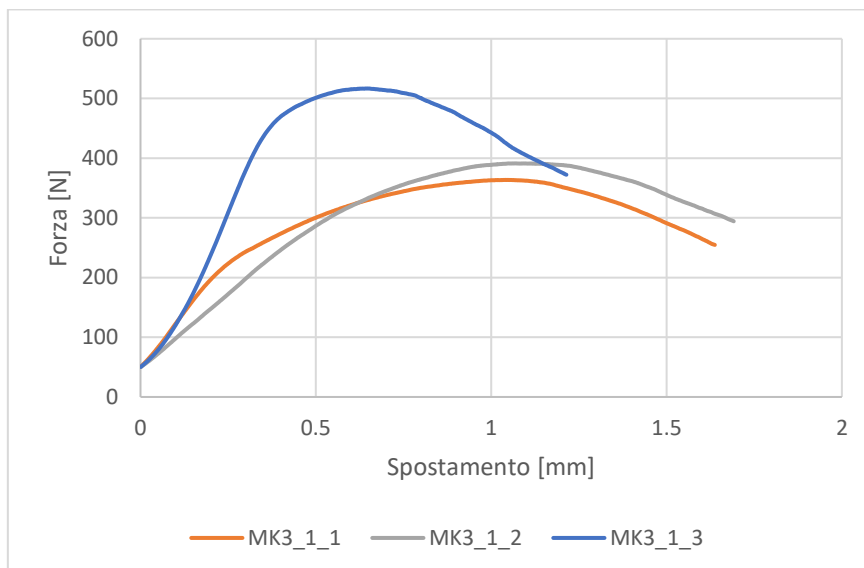


Figura 33: Grafico forza-spostamento a 28 giorni, dei 3 provini MK3_1

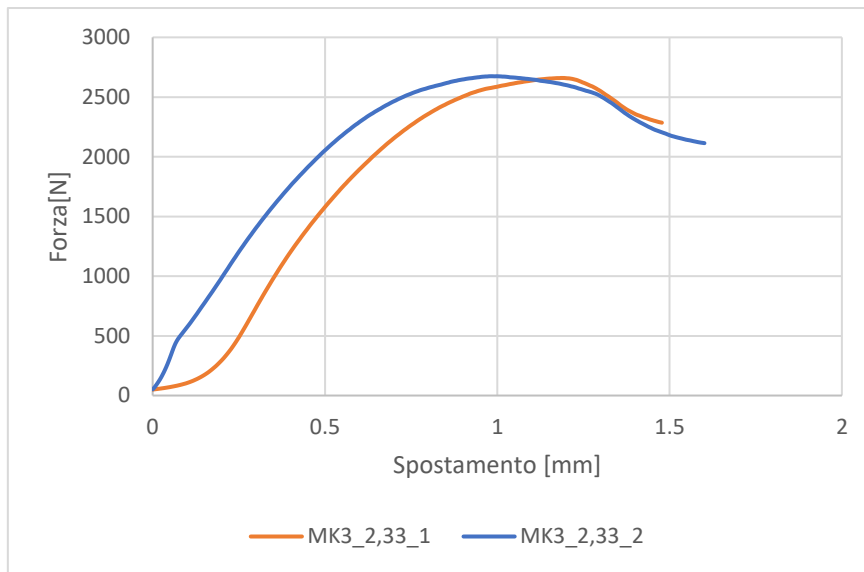


Figura 34: grafico forza-spostamento a 28 giorni, dei 3 provini MK3_2,33

Terminate le prove di compressione sono state ricavate le curve tensione [Mpa] deformazione [mm] attraverso le seguenti equazioni:

- Resistenza a compressione:

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

Dove F [N] è il carico applicato e A [mm²] è l'area di applicazione del carico data da L₁ ed L₂

- Deformazione

$$\varepsilon = \frac{\Delta H}{H}$$

- Deformazione percentuale

$$\varepsilon = \frac{\Delta H}{H} \cdot 100$$

Dove ΔH [mm] è l'abbassamento misurato dalla macchina ed H [mm] la lunghezza media di partenza

Si riportano di seguito le curve caratteristiche per i provini MK₃_0,43 ed MK₃_b Dall'osservazione delle curve caratteristiche, si noti come quelle del materiale di riferimento presentano un comportamento fragile molto simile a un calcestruzzo, mentre quelle oggetto di questa tesi hanno un

comportamento pseudoplastico, dovuto al fatto che la matrice si danneggia gradualmente per effetto del carico verticale e non al fatto che abbia un effettivo comportamento plastico.

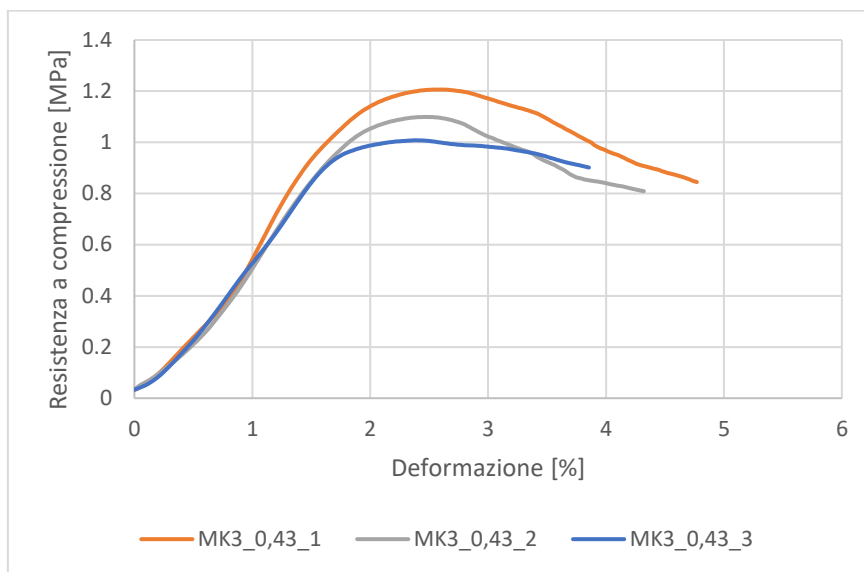


Figure 35: Grafico resistenza a compressione-deformazione percentuale a 28 giorni, dei 3 provini MK3_0,43

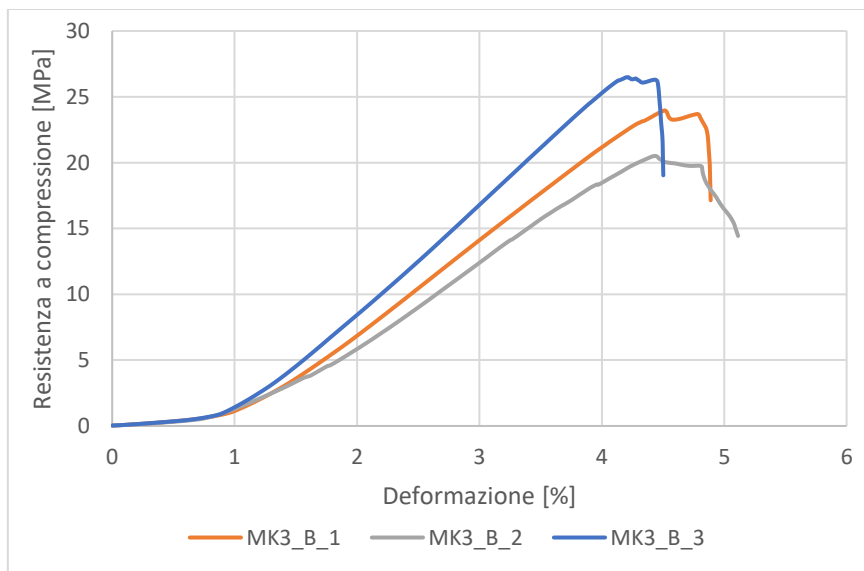


Figure 36: Grafico resistenza a compressione-deformazione percentuale a 28 giorni, dei 3 provini MK3_B

Effettuate le prove, i dati ricavati da esse sono stati analizzati ricavandone la media e la deviazione standard per ogni singola formulazione. Le tabelle sotto riportate mostrano i valori di resistenza massima a compressione ricavati dai tre provini per ogni precursore e per ogni proporzione

idrossido/silicato. Per quanto riguarda i provini testati a 28 giorni di stagionatura si nota come vi sono valori di deviazione standard prossimi alla media se si considera la stessa proporzione idrossido/silicato e lo stesso metacaolino, al di fuori del provino MK₄_0,43_1 il quale presenta un valore (0,21 MPa) inferiore di 3 deviazioni standard rispetto alla media e del provino MK₄_1_1 (0,92 MPa) che presenta valori superiori di deviazioni standard rispetto alla media. Per quanto riguarda i provini testati a 60 giorni di stagionatura, i valori di resistenza massima a compressione non si discostano di molto dal valore medio e il calcolo della deviazione standard conferma questo dato. Questo comportamento uniforme rispetto alla media conferisce maggiore attendibilità alle altre analisi che seguiranno. In generale è possibile notare che da 28 a 60 giorni di stagionatura vi è un decremento dei valori di resistenza medi per tutti i provini al di fuori dei provini MK_n_0,43 contenenti meno idrossido di calcio e più silicato di potassio, i cui valori o sono prossimi a quelli a 28 giorni o hanno subito un aumento.

Provino	σ_{\max}	$\sigma_{\max,media}$	$S\sigma$
MK3_0,43_1	1,21	1,10	0,099
MK3_0,43_2	1,10		
MK3_0,43_3	1,01		
MK3_1_1	0,25	0,28	0,044
MK3_1_2	0,25		
MK3_1_3	0,33		
MK3_2,33_1	1,48	1,51	0,040
MK3_2,33_2	1,54		
MK3_2,33_3	0,00		
MK4_0,43_1	0,21	0,56	0,308
MK4_0,43_2	0,77		
MK4_0,43_3	0,70		
MK4_1_1	0,92	0,42	0,430
MK4_1_2	0,16		
MK4_1_3	0,18		
MK4_2,33_1	2,12	1,78	0,294
MK4_2,33_2	1,64		
MK4_2,33_3	1,59		

MK19_0,43_1	1,26		
MK19_0,43_2	1,19	1,26	0,068
MK19_0,43_3	1,32		
MK19_1_1	0,45		
MK19_1_2	0,43	0,42	0,036
MK19_1_3	0,38		
MK19_2,33_1	0,72		
MK19_2,33_2	0,90	0,83	0,100
MK19_2,33_3	0,88		

Tabella 15: Valori medi di tensione massima e deviazione standard dei 3 provini testati a 28 giorni

Provino	σ_{max}	$\sigma_{max,media}$	$S\sigma$
MK3_0,43_1	1,12		
MK3_0,43_2	0,96	1,02	0,88
MK3_0,43_3	0,99		
MK3_1_1	0,21		
MK3_1_2	0,18	0,19	0,016
MK3_1_3	0,18		
MK3_2,33_1	0,63		
MK3_2,33_2	0,70	0,70	0,072
MK3_2,33_3	0,77		
MK4_0,43_1	1,00		
MK4_0,43_2	0,82	0,89	0,096
MK4_0,43_3	0,86		
MK4_1_1	0,15		
MK4_1_2	0,11	0,12	0,025
MK4_1_3	0,10		
MK4_2,33_1	0,93		
MK4_2,33_2	1,00	0,98	0,041
MK4_2,33_3	1,00		
MK19_0,43_1	1,90		
MK19_0,43_2	1,80	1,86	0,057
MK19_0,43_3	1,89		
MK19_1_1	0,20		
MK19_1_2	0,20	0,20	0,004
MK19_1_3	0,20		
MK19_2,33_1	0,63		
MK19_2,33_2	0,81	0,75	0,105
MK19_2,33_3	0,81		

Tabella 16: Valori medi di tensione massima e deviazione standard dei 3 provini testati a 28 giorni

Negli istogrammi in figura 37 e 38, si può vedere che, le resistenze massime a compressione a 28 giorni per fissato precursore, sono date dal rapporto idrossido/silicato di 2,33 sia per i provini MK₃ (1,51 MPa) che per MK₄ (1,78 MPa). In questi vi è in proporzione più idrossido di calcio che silicato di potassio. Con il metacaolino MK₁₉ invece, si raggiungono i valori più alti di resistenza, con un rapporto di 0,43, ovvero lo 0,3 di idrossido di calcio e lo 0,7 di silicato di potassio, come si può leggere nell'istogramma in figura 43.

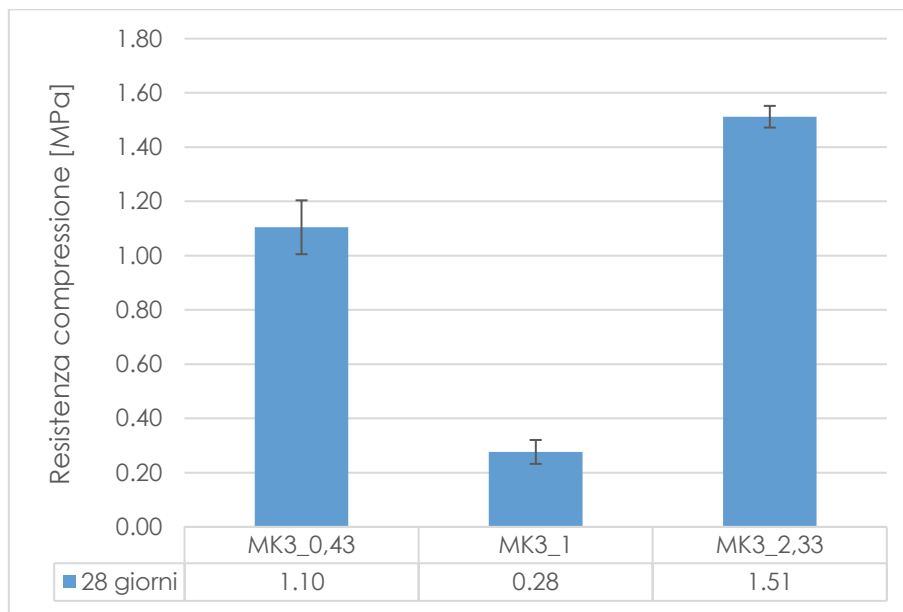


Figura 37: Media delle resistenze massime a compressione per i provini MK3 a 28 giorni con i 3 differenti rapporti idrossido/silicato (0,43; 1; 2,33)

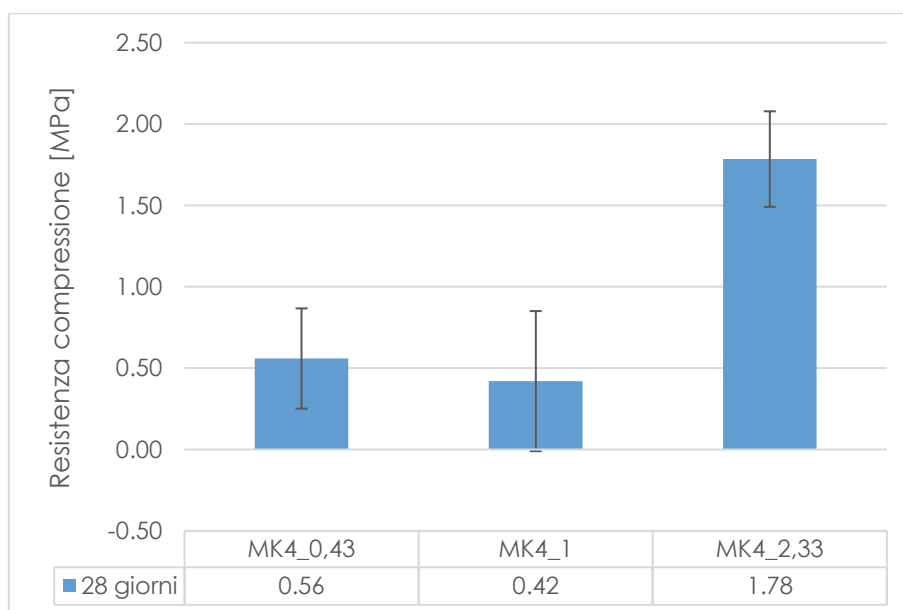


Figura38: media delle resistenze massime a compressione per i provini MK4 a 28 giorni con i 3 differenti rapporti idrossido/silicato (0,43; 1; 2,33)

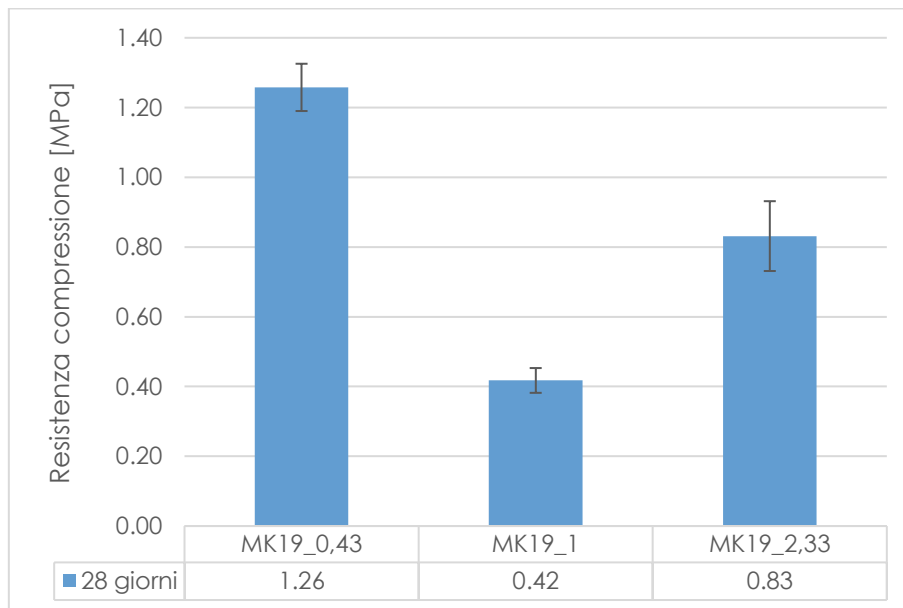


Figura 39: Media delle resistenze massime a compressione per i provini MK19 a 28 giorni con i 3 differenti rapporti idrossido/silicato (0,43; 1; 2,33)

L'istogramma in figura 40 mostra come il valore più alto per fissato rapporto idrossido/silicato di 0,43 è dato dal MK₁₉ (1,26 MPa). In figura 45 si può vedere che per fissato rapporto di 1 il valore di resistenza a compressione è di 0,42 MPa dato sia del MK₄ che dal MK₁₉. Infine, con un rapporto di 2,33 si ottengono i valori più alti con il MK₄ (1,78 MPa), come si può leggere in figura 42. In generale i metacaolini realizzati con un rapporto di 1, aventi lo 0,5 di idrossido di calcio e lo 0,5 silicato di potassio presentano i valori di resistenza a compressione più bassi a 28 giorni.

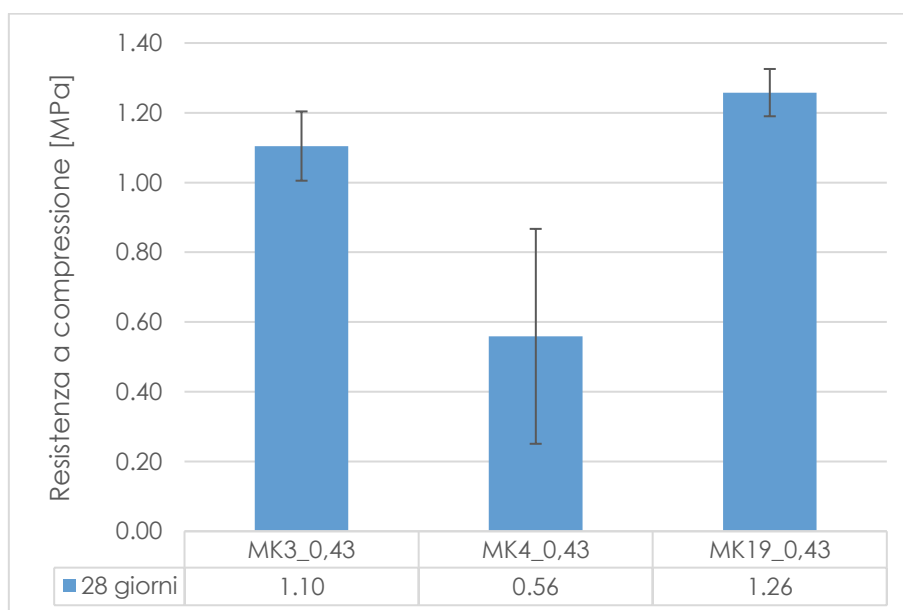


Figura 40: Media delle resistenze massime a compressione a 28 giorni per i provini MK3, MK4 ed MK19 per il rapporto idrossido/silicato di 0,43

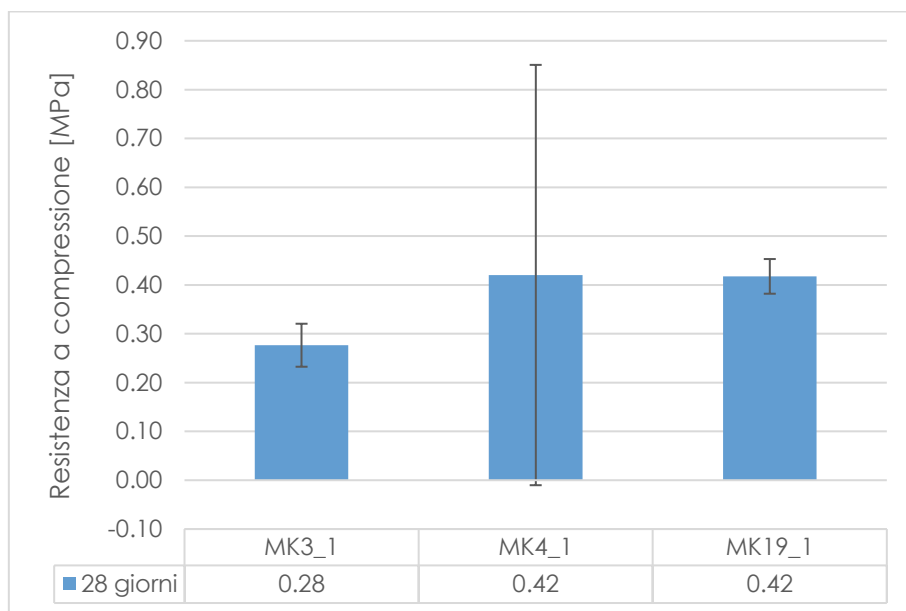


Figura 41: Media delle resistenze massime a compressione a 28 giorni per i provini MK3, MK4 ed MK19 per il rapporto idrossido/silicato di 1

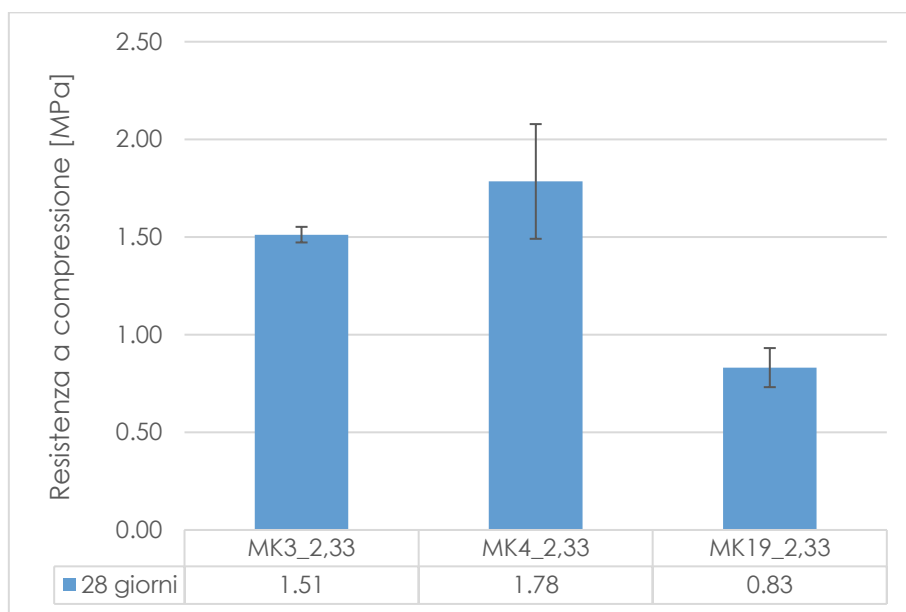


Figura 42: Media delle resistenze massime a compressione a 28 giorni per i provini MK3, MK4 ed MK19 per il rapporto idrossido/silicato di 2,33

Per quanto riguarda i test eseguiti a 60 giorni di stagionatura, a parità di metacaolino, le resistenze a compressione più alte si ottengono con un rapporto: di 0,43 per i campioni MK₃ (1,02 Mpa), di 2,33 per i campioni MK₄ (0,98 Mpa) e di 0,43 con i campioni MK₁₉ (1,86 Mpa) i quali presentano valori di resistenza a compressione nettamente superiori agli altri rapporti idrossido/silicato (1 e 2,33).

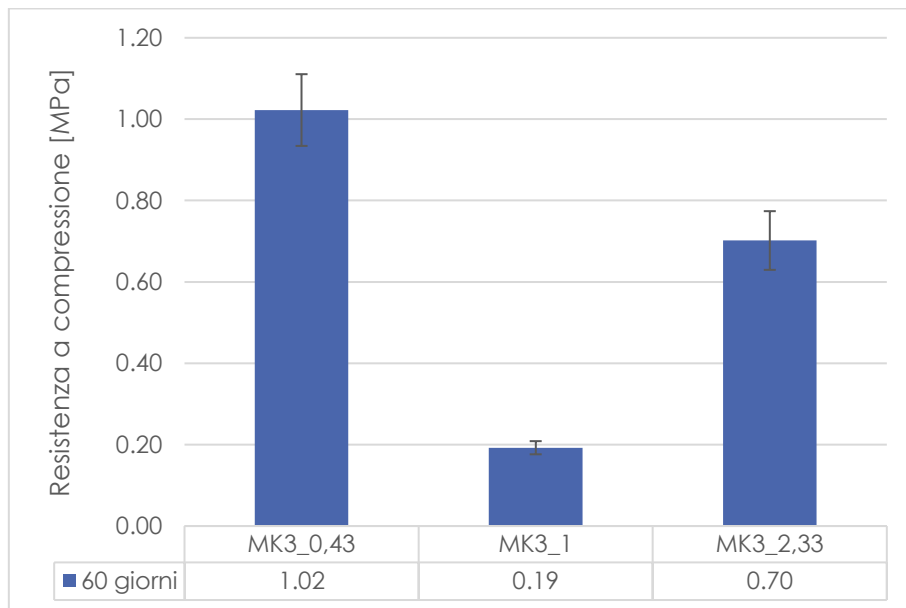


Figura 43: Media delle resistenze massime a compressione per i provini MK3 a 60 giorni con i 3 differenti rapporti idrossido/silicato (0,43; 1; 2,33)

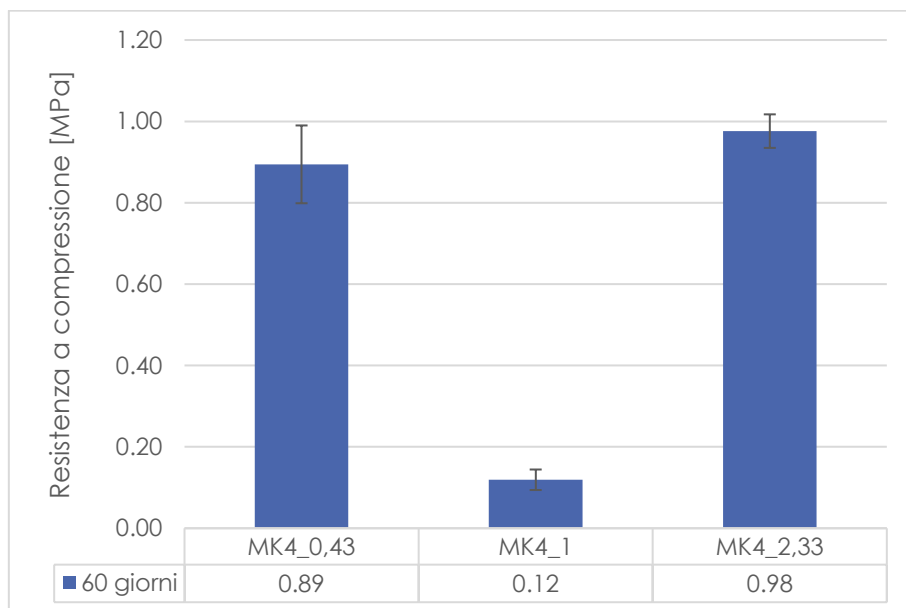


Figura 44: media delle resistenze massime a compressione per i provini MK4 a 60 giorni con i 3 differenti rapporti idrossido/silicato (0,43; 1; 2,33)

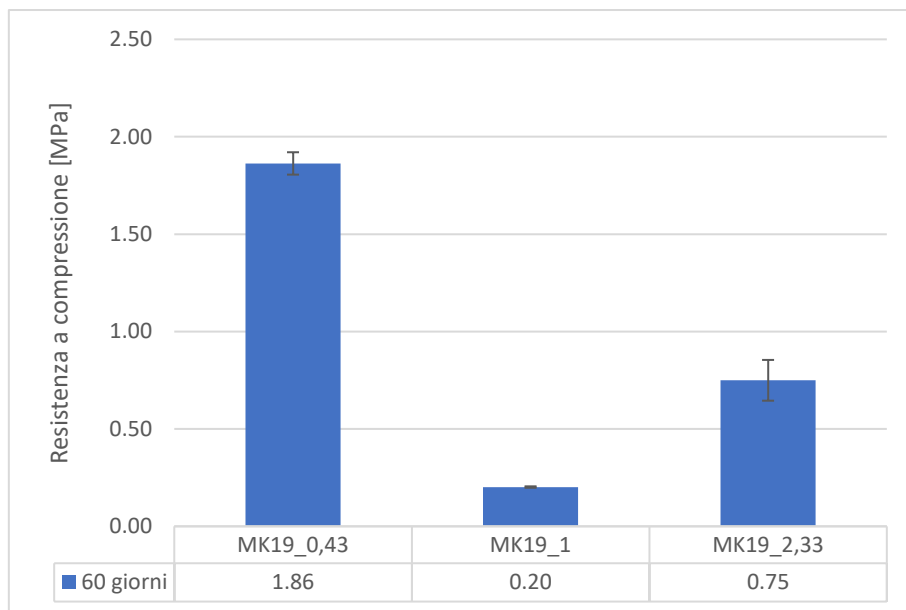


Figura 45: Media delle resistenze massime a compressione per i provini MK19 a 60 giorni con i 3 differenti rapporti idrossido/silicato (0,43; 1; 2,33)

A parità di rapporto idrossido/silicato con un rapporto: di 0,43 le resistenze più alte si hanno con i provini MK19 (1,86 MPa), di 1 con i provini MK19 (0,20 MPa) e di 2,33 con i campioni MK4 (0,98 MPa). Le resistenze più basse in assoluto ancora una volta sono state ottenute con il rapporto di 1, che contiene lo 0,5 di idrossido di calcio e lo 0,5 di silicato di potassio, i cui valori hanno subito un ulteriore decremento rispetto a quelli ottenuti a 28 giorni.

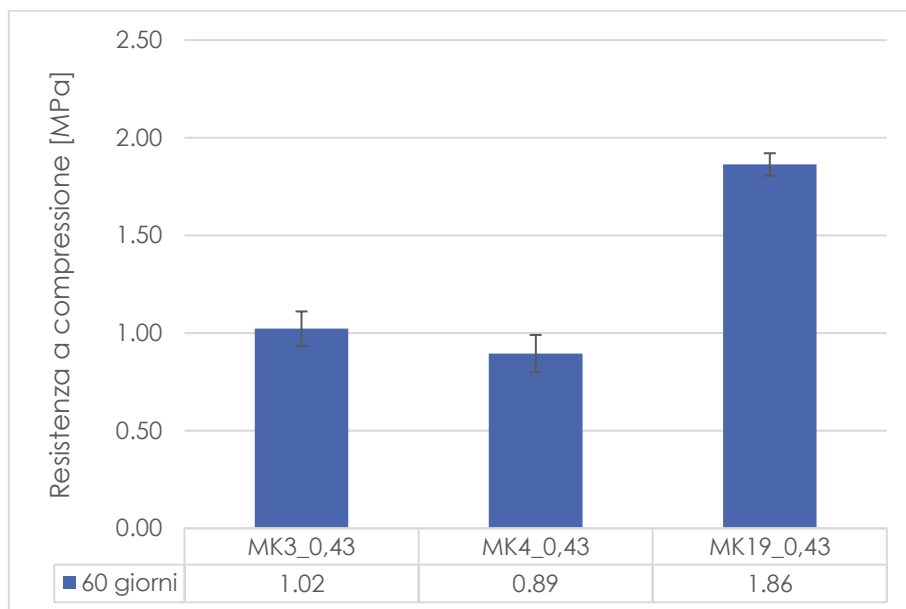


Figura 46: Media delle resistenze massime a compressione a 60 giorni per i provini MK3, MK4 ed MK19 per il rapporto idrossido/silicato di 0,43

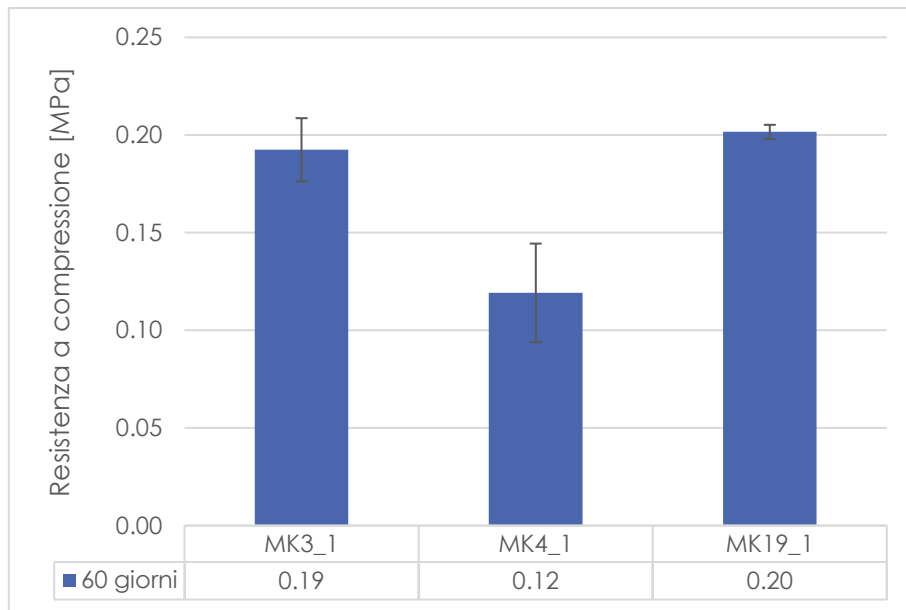


Figura 47: Media delle resistenze massime a compressione a 60 giorni per i provini MK3, MK4 ed MK19 per il rapporto idrossido/silicato di 1

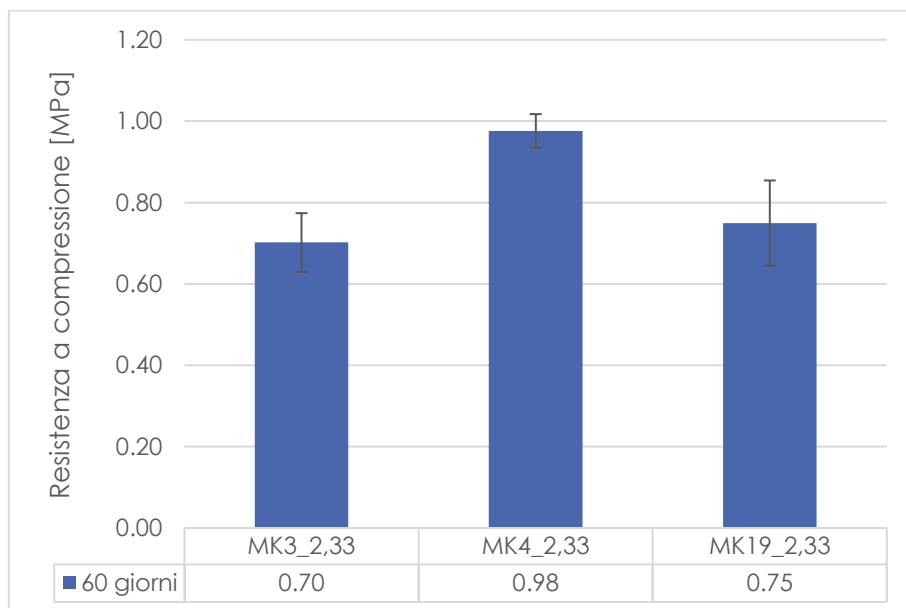


Figura 48: Media delle resistenze massime a compressione a 60 giorni per i provini MK3, MK4 ed MK19 per il rapporto idrossido/silicato di 2,33

Negli istogrammi che seguono, confrontando gli i valori di tensione massima a 28 giorni e a 60 giorni si nota che vi è un graduale decremento della resistenza a compressione, tranne per il rapporto idrossido di calcio/silicato di potassio di 0,43 per il quale vi è stato un aumento delle resistenze per i metacaolini MK₄ (0,89 MPa) ed MK₁₉,(1,86 MPa) e un leggero decremento delle resistenze per i provini MK₃ (1,02 MPa) che si attesta circa 0,08 MPa probabilmente dovuta ad un indebolimento del

provino in fase di taglio, pertanto trascurabile. I provini con un rapporto di 1 presentano le peggiori resistenze a compressione sia a 28 che a 60 giorni.

La resistenza media maggiore in assoluto è stata registrata con i provini MK_{19_2,33} a 60 giorni la quale si attesta a 1,86 MPa.

Da questa prima analisi sembra che, se vi è un processo di geopolimerizzazione, questo si è formato con i metacaolini aventi un rapporto di 0,43 nei quali è presente un maggiore quantitativo di silicato di potassio.

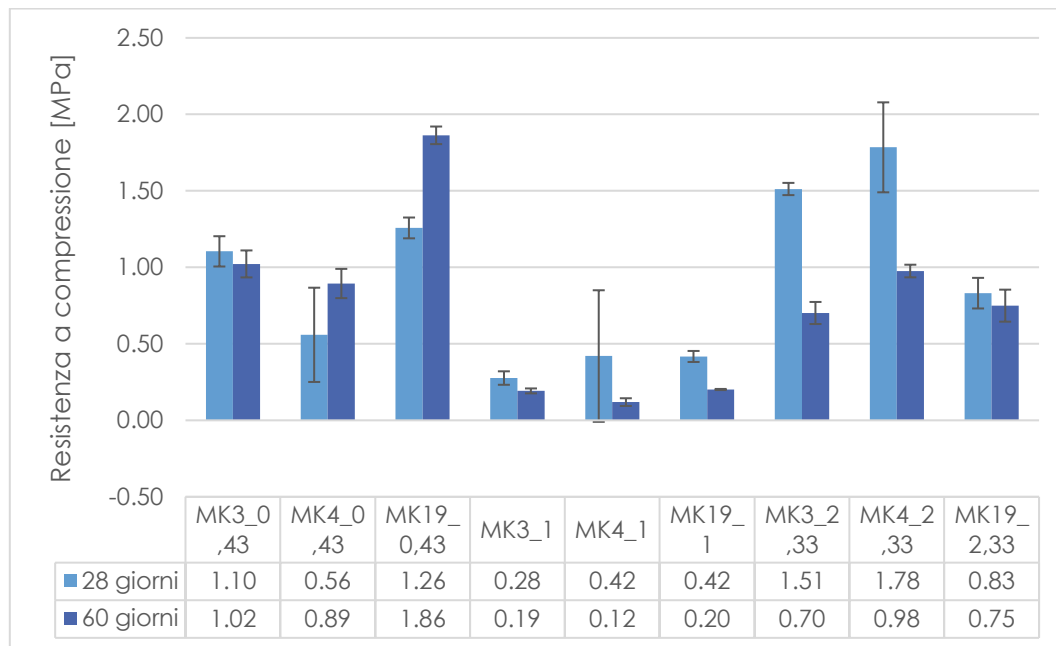


Figure 49: Resistenza a compressione a 28 e 60 giorni dei metacaolini MK3, MK4 e MK19, per i 3 rapporti idrossido/silicato (0,43; 1; 2,33)

Al contrario i provini che contengono un quantitativo maggiore di Ca(OH)_2 hanno prestazioni meccaniche migliori a 28 giorni, ma che decadono drasticamente dopo un tempo di posa di 60 giorni. In generale è possibile vedere che per i provini con un rapporto di 0,43 idrossido/silicato vi è un incremento delle resistenze a 60 giorni. Tale resistenza decresce al crescere del contenuto di idrossido di calcio nella formulazione iniziale, infatti i provini con un rapporto di 1 presentano valori di resistenza ancora più bassi di quelli a 28 giorni e lo stesso accade per i provini con un rapporto di 2,33 per i quali vi è un contenuto maggiore (rispetto agli 1) di Ca(OH)_2 nella composizione iniziale. Osservando questi valori di resistenza potremmo formulare 2 ipotesi, che dovranno poi essere verificate attraverso le analisi successive. La prima è che:

1. nei provini con un rapporto di 0,43 si è formato un meccanismo di geopolimerizzazione che ha portato ad un incremento delle resistenze meccaniche da 28 a 60 giorni. Al contrario nelle altre due formulazioni l'apporto minore di silicato di potassio e il maggiore apporto di

idrossido di calcio hanno favorito la formazione di una malta, con caratteristiche pozzolaniche dovute alla reazione dell'idrossido di calcio con gli alluminio-silicati presenti nel metacaolino di partenza, tale malta però presenta valori di resistenza bassi per questioni dovute alla composizione.

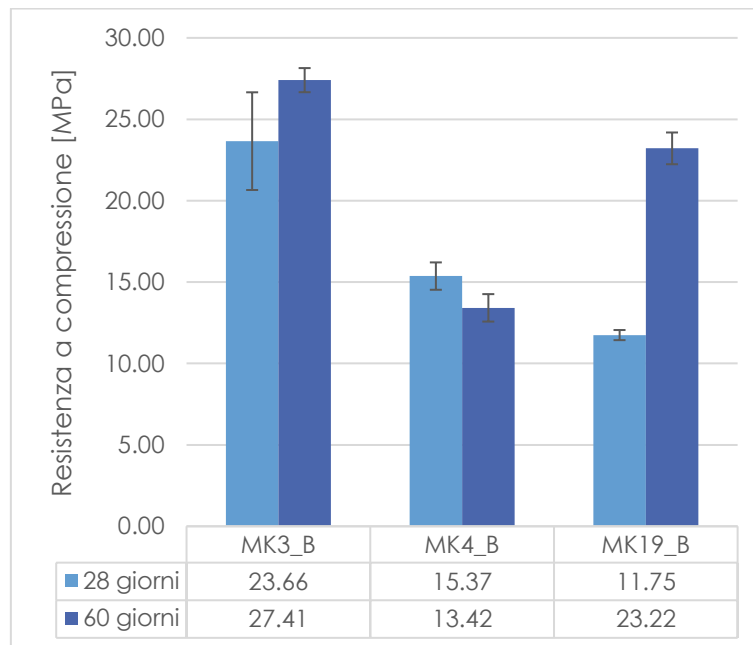


Figura 50: Resistenza a compressione a 28 e 60 giorni del materiale geopolimerico di riferimento

Però, se si effettua un confronto tra queste resistenze e quelle del materiale di riferimento, non sembra in apparenza che si sia formata una struttura geopolimerica, in quanto questa, conferisce delle resistenze meccaniche che si attestano intorno ai 15-20 MPa a 28 giorni e 25-30 MPa a 60 giorni. Questo porterebbe a formulare la seconda ipotesi, ovvero che:

1. nella formulazione 0,43 è stato trovato il rapporto ottimale per la formazione di una malta. L'aumento delle resistenze da 28 a 60 giorni sarebbe dovuto al fatto che la CO_2 presente nell'aria ha continuato a reagire con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ presente nel materiale, generando CaCO_3 . Al contrario nella formulazione 2,33 l'eccesso di legante non ha consentito la formazione della malta e per tale ragione si sarebbero ottenute resistenze minori.

Per capire le motivazioni di tale diminuzione delle prestazioni meccaniche sono state effettuate altre analisi quali: XR, TGA, SEM e la picnometria a Elio, che saranno mostrate nei capitoli successivi.

Come già anticipato si è studiato l'effetto della pre-dissoluzione del silicato di potassio in acqua. Si è scelto di effettuare queste ulteriori prove per verificare se i bassi valori di resistenza fossero dovuti a dei problemi nel procedimento utilizzato.

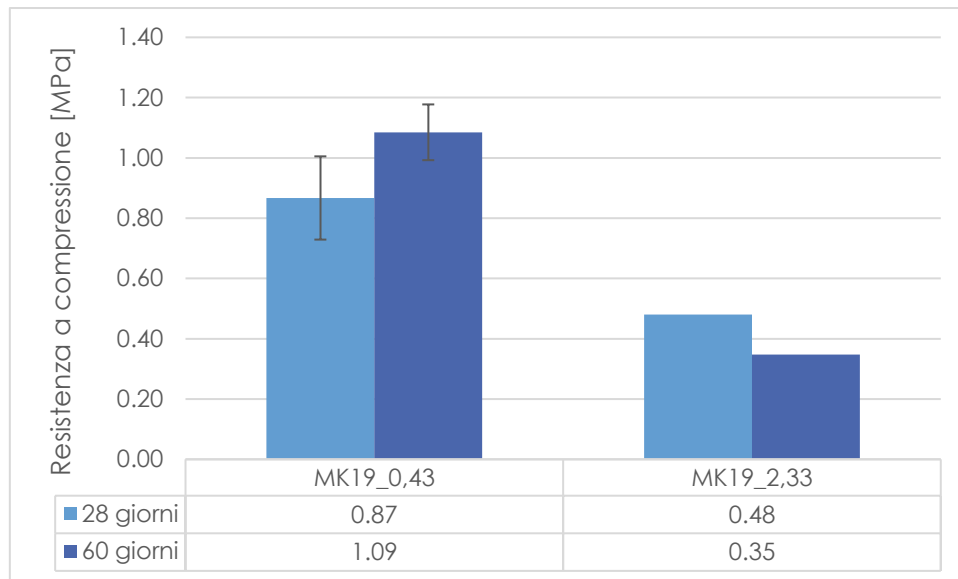


Figura 51: Resistenza a compressione dei provini *m* nelle proporzioni idrossido/silicato di 0,43; 2,33

Dall'istogramma in figura 51 emerge subito che i valori di resistenza sono ancora più bassi rispetto a quelli che non hanno subito questo pretrattamento. In particolar modo è stato impossibile testare i provini MK19_1_m per via della loro scarsa resistenza, in quanto si sono rotti in fase di taglio sia dopo un tempo di posa di 28 giorni che dopo un tempo di posa di 60 giorni. Visto che non sono stati ottenuti valori di resistenza più alti dei precedenti, possiamo dedurre che questo pretrattamento non influisce in alcun modo sulle scarse caratteristiche meccaniche ottenute con la procedura precedente.

D'altro canto, si può osservare che il trend delle resistenze è lo stesso se confrontato a quello nei provini senza pretrattamento. I provini 0,43 accrescono le loro resistenze se si passa da 28 a 60 giorni. I provini 1 non si possono testare, d'altronde mostravano scarse resistenze senza pretrattamento, decrescendo ulteriormente è palese che si rompano già in fase di taglio. Mentre, ancora una volta, per i provini 2,33 vi è un decremento delle resistenze da 28 a 60 giorni.

Chiaramente il pretrattamento non ha sortito gli effetti sperati, per spiegare cosa è accaduto si potrebbe ipotizzare che: nel caso in cui il silicato è mixato alle polveri e l'acqua viene aggiunta dopo, quest'ultima raggiunge i grani di silicato di potassio e localmente le condizioni sono idonee per formare una fase amorfa. Nel caso in cui il silicato è pre-disciolto in acqua si distribuisce uniformemente nel materiale ma non ve n'è abbastanza per formare un materiale amorfo.

2.4.6 Caratterizzazione chimico-fisica

Analisi termogravimetrica

Su tutte le formulazioni studiate sono state eseguite delle analisi termogravimetriche per poterne valutare quantitativamente le percentuali dei componenti principali della matrice dopo la geopolimerizzazione.

Le analisi termogravimetriche in modalità dinamica sono state effettuate variando la temperatura con velocità di scansione fissa a 10°C/min in atmosfera di gas (azoto) a flusso controllato. Si riporta di seguito il peso dei campioni al momento dell'avvio della prova:

Provini	Peso [mg]
MK3_0,43	161,77
MK3_1	102,61
MK3_2,33	107,72
MK4_0,43	143,72
MK4_1	106,83
MK4_2,33	108,73
MK19_0,43	159,1
MK19_1	135,02
MK19_2,33	99,611
MK3_b	201,12
MK4_b	240,43
MK19_b	249,20

Tabella 17: Peso delle polveri al momento dell'avvio dell'analisi

I termogrammi relativi ai campioni MK_n_m (n=3;4;19 m=0,43; 1; 2,33) nei tre rapporti idrossido di calcio/silicato di potassio sono visionabili nell'appendice A. Di seguito si riportano, a titolo di esempio, solo quelli relativi al metacaolino 19, tenendo conto del fatto che gli altri metacaolini, 3 e 4, seguono lo stesso trend.

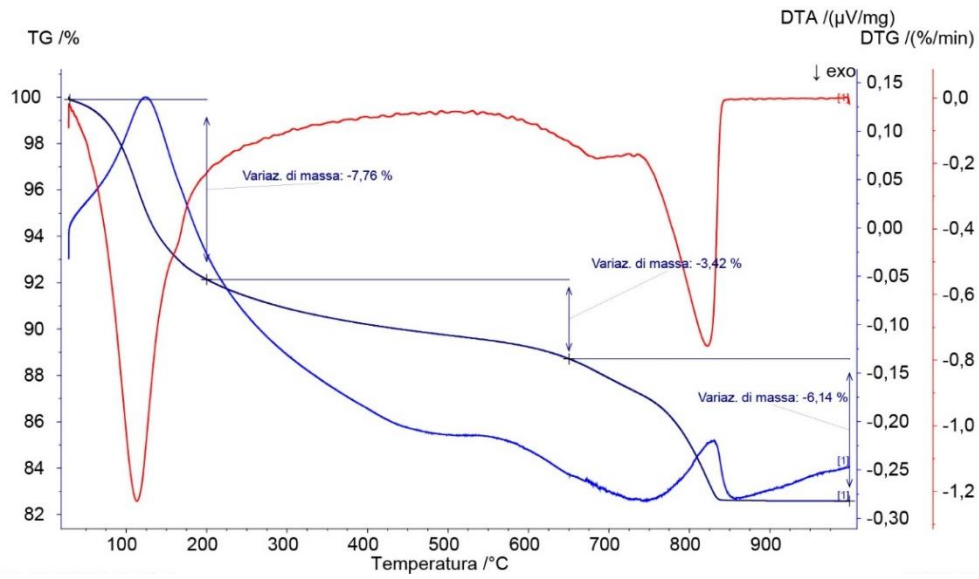


Figura 53: TGA, DSC e DTA del provino MK19_0,43

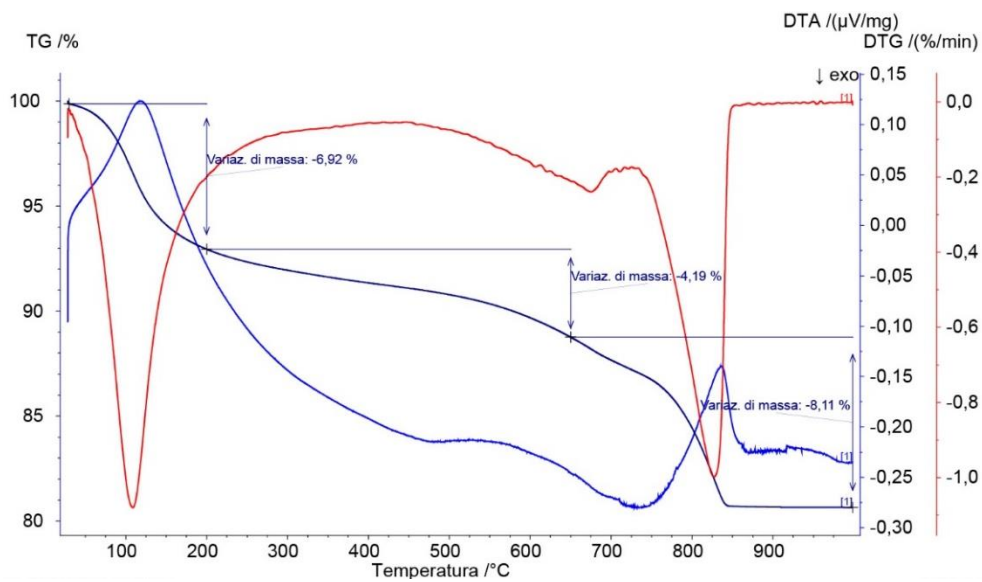


Figura 54: TGA, DSC e DTA del provino MK19_1

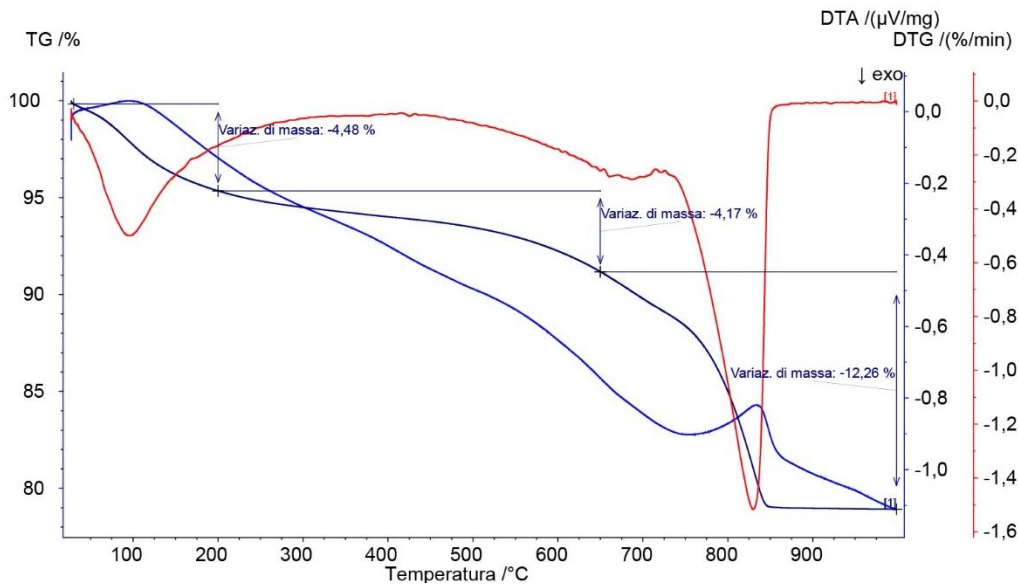


Figura 55: TGA, DSC e DTA del provino MK19_2,33

I termogrammi mostrano una perdita di peso irrisoria sotto i 100°C, corrispondente al rilascio dell'umidità contenuta nei pori e sulla superficie del campione. Tra 100°C e 200°C, in corrispondenza del punto di flesso della curva TG, si ha un picco endotermico dato dal punto di minimo relativo della curva DTA, dovuto all'evaporazione dell'acqua contenuta del reticolo cristallino del silicato di potassio e del metacaolino di partenza. A tal proposito, si noti come nelle curve dei precursori di partenza e del geopolimero di riferimento è presente questo picco endotermico tra 100°C e 200°C.

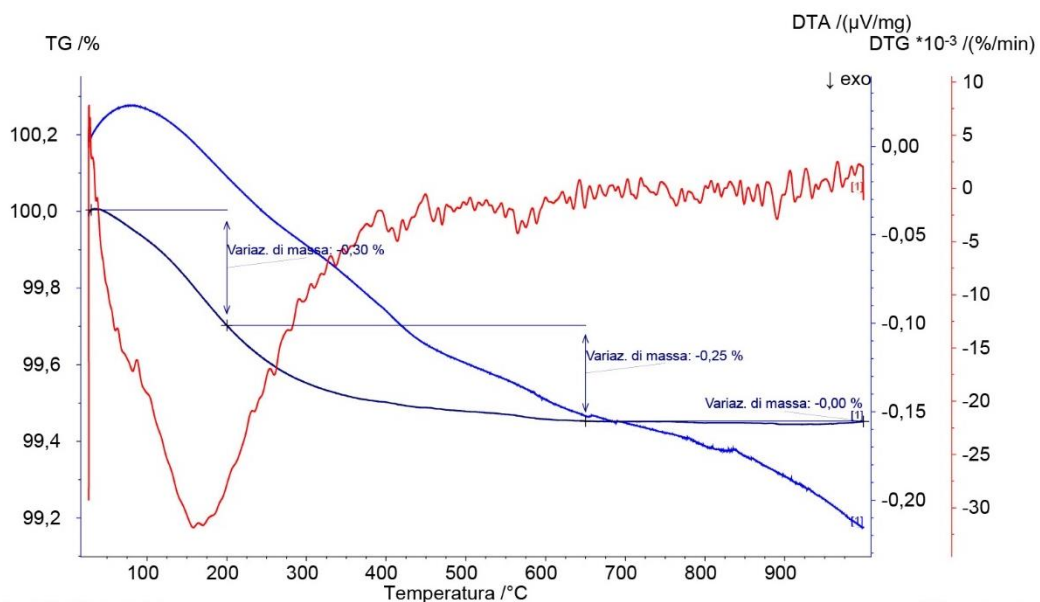


Figura 56: TGA, DSC e DTA del precursore MK19

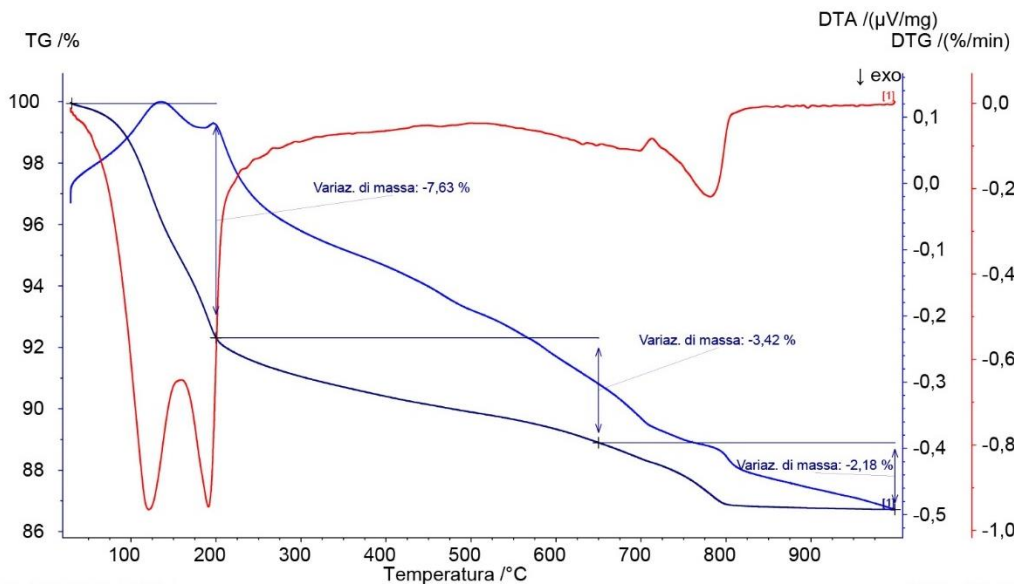


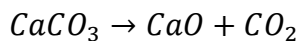
Figura 57: TGA, DSC e DTA del provino MK19_b

Tornando al metacaolino 19 nei 3 rapporti 0,43, 1, 2,33, si noti come da 200°C a 650°C vi è una perdita di peso dovuta all'evaporazione dell'acqua dalle forme idrate, ovvero (K-S-(A)-H) allumino-silicati di potassio idrati e (C-S-(A)-H) gli allumino-silicati di calcio idrati. Questi ultimi sono sicuramente dovuti alla reazione del Ca(OH)_2 con i silicati e alluminati presenti nel metacaolino di partenza in fase di presa e indurimento, secondo la generica reazione pozzolanica:



Da questo punto di vista, se nei provini MKn_0,43 si è attivato un processo di geopolimerizzazione, l'idrossido di calcio reagendo con il metacaolino potrebbe fungere da semplice aggregato capace di conferire prestazioni migliori al materiale.

Infine, in tutti i grafici è possibile vedere un'ultima variazione di peso della curva TG, alla quale corrisponde un altro picco endotermico della curva DTA, che inizia a 650°C e finisce a circa 800°C dovuta alla decomposizione del carbonato di calcio:



Quest'ultima perdita di peso cresce, al crescere del contenuto iniziale di idrossido di calcio nell'impasto, come si può vedere nella tabella riassuntiva 18.

Campioni	100-200°C	200-650°C	650-800°C
MK3_0,43	8,12	4,86	4,14
MK3_1	6,04	4,57	8,49
MK3_2,33	5,15	3,96	12,2
MK4_0,43	9,6	5,28	3,89
MK4_1	5,87	4,6	8,55
MK4_2,33	4,22	4,29	12,81
MK19_0,43	7,76	3,42	6,14

MK19_1	6,92	4,19	8,11
MK19_2,33	4,48	4,17	12,26
MK3_b	11,87	5,14	0,56
MK4_b	13,07	4,89	0,84
MK19_b	7,63	3,42	2,18

Tabella 18: Perdita di peso in funzione dei 3 range di temperatura caratteristici: 100-200°C, 200-650°C, 650-800°C

Ovviamente aumentando l'apporto iniziale di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vi è una maggiore formazione di CaCO_3 , e di conseguenza il sistema generato sembra essere sempre più vicino ad una malta con caratteristiche pozzolaniche nella quale il precursore non concorre alla formazione di un geopolimero ma funge solo da aggregato pozzolanico, per la formazione di una malta idraulica.

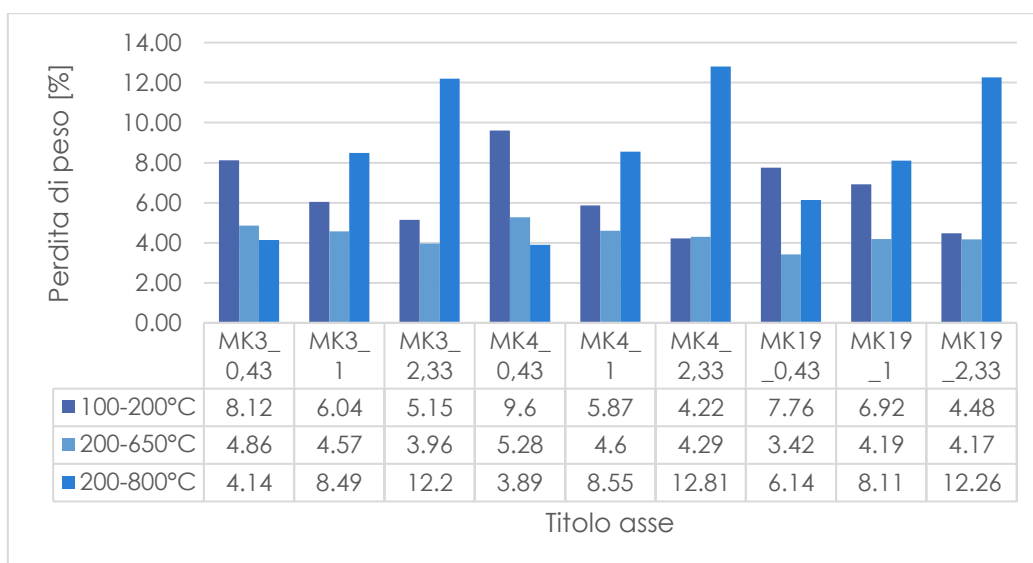


Figura 58: Perdita di peso in funzione dei 3 range di temperatura

Analisi SEM

È stata effettuata una prima analisi SEM a 28 giorni, sui provini MK₁₉ nei 3 rapporti idrossido/silicato e sul geopolimero di riferimento. Si è scelto il MK₁₉ perché è quello per il quale è stata registrata complessivamente una maggiore resistenza a compressione per i 3 rapporti idrossido/silicato, dopo il primo periodo di posa.

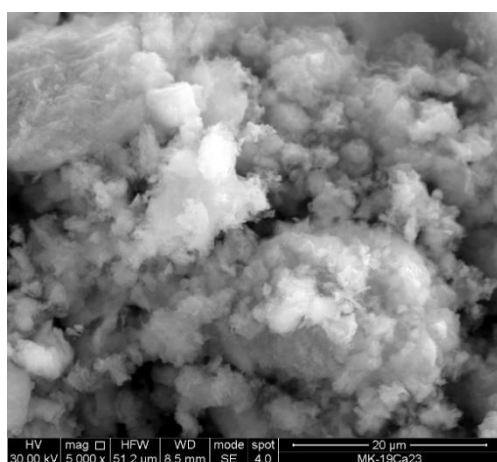
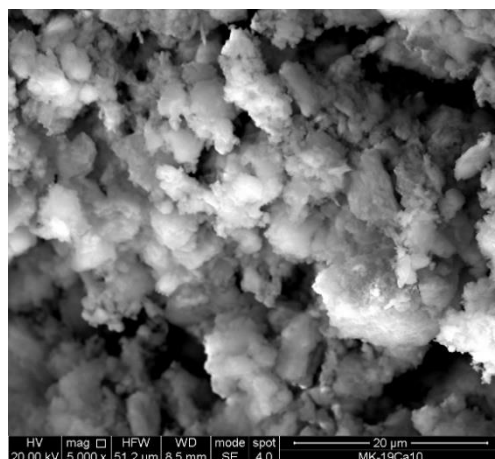
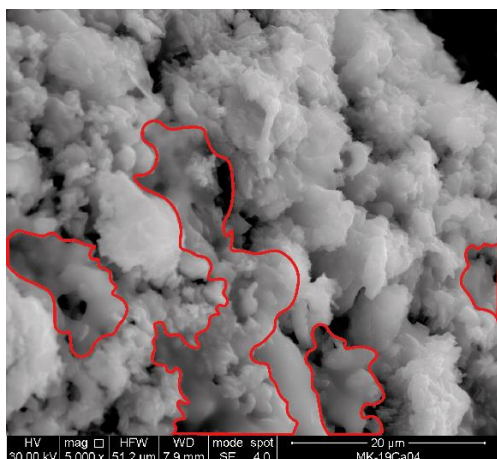


Figura 59: Immagini sem a 28 giorni: in alto a sinistra MK19_0,43, in alto a destra MK19_1, in basso a sinistra MK19_2,33

Confrontando le tre immagini, è chiaro che siamo di fronte a strutture diverse tra loro, in particolare modo mentre nelle immagini dei provini MK₁₉_1 e MK₁₉_2,33 sono ben visibili delle zone bianche riconducibili al calcio e dunque al CaCO₃, nell'immagine del provino MK₁₉_0,43 queste zone più chiare sono meno presenti e si possono vedere delle zone (in rosso) dove sembra esserci una continuità, come se avessimo una matrice che ingloba degli inerti. In queste zone sembrerebbe che si sia formata una struttura amorfa, tipica dei geopolimeri (vedi figura 65). Da questa prima analisi visiva potremmo dedurre che, al crescere del quantitativo di idrossido di calcio (che porta alla formazione del carbonato) sembra che si formi una struttura che si avvicina a una malta idraulica in cui il metacaolino funge da additivo pozzolanico che porta alla formazione dei C-S-H. Al contrario ad una diminuzione dell'idrossido di calcio e ad un aumento del silicato di potassio, corrisponde la formazione di una matrice amorfa anche se in maniera puntuale.

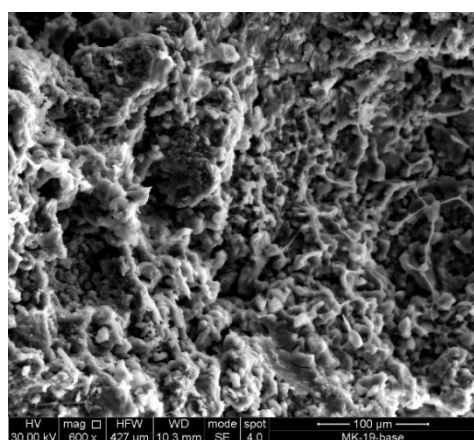
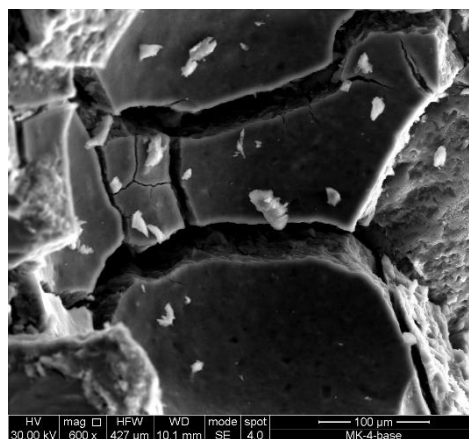
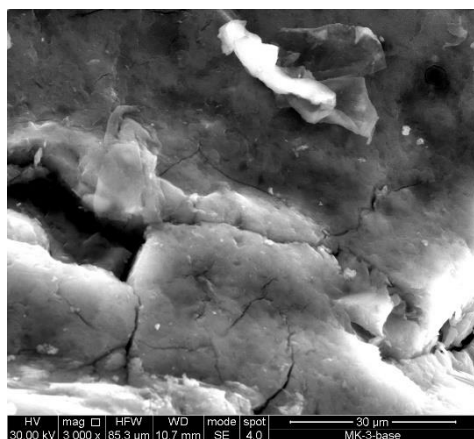


Figura 60: _ Immagini sem a 28 giorni: in alto a sinistra MK3_b, in alto a destra MK4_b, in basso a sinistra MK19_b

Anche le analisi elementali sembrano confermare le considerazioni fin ora portate avanti. Confrontando infatti, il grafico in figura 66 relativo al provino MK19_b con quello in figura 67 relativo al provino MK19_0,43 è possibile vedere che nel primo sono presenti picchi relativi al silicio, all'alluminio (per via della formazione degli alluminosilicati) e al potassio. Nel secondo sono anche presenti questi picchi seppur relativamente più bassi; in quest'ultimo però si può notare la presenza di un picco relativo al calcio.

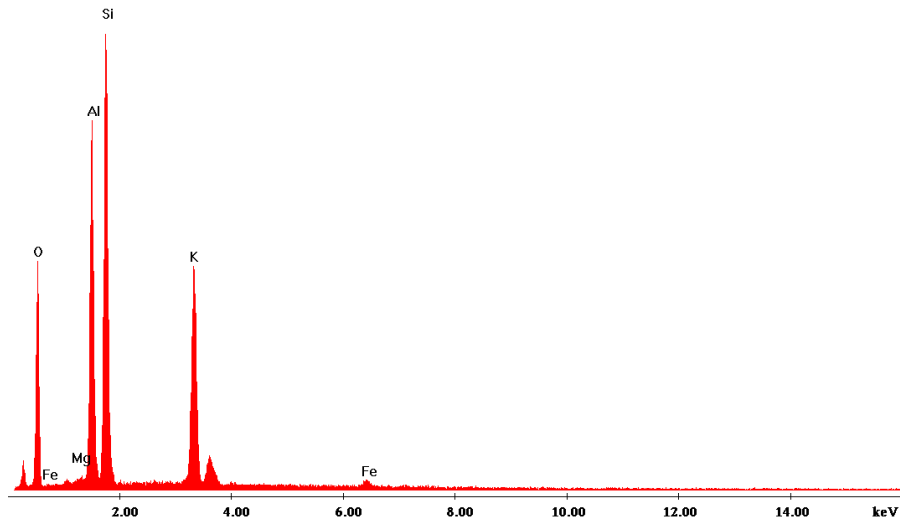


Figura 61: Analisi elementale a 28 giorni MK19_b

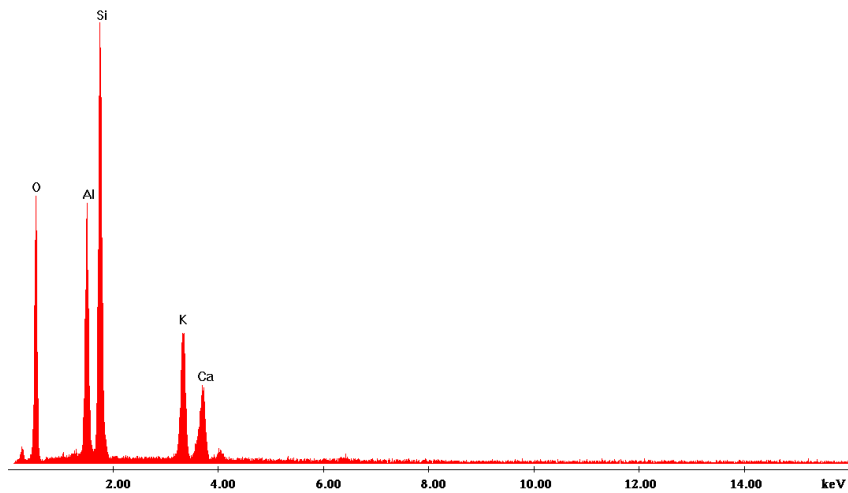


Figure 62: Analisi elementale a 28 giorni MK19_0,43

Queste ipotesi sembrano essere confermate dal fatto che la resistenza meccanica, del materiale realizzato con un rapporto di 0,43 idrossido/silicato, accresce dopo un periodo di stagionamento di 60 giorni. Le analisi SEM effettuate dopo questo periodo di posa, sembrano confermare tale dato, si può individuare una struttura vetrosa nel materiale.

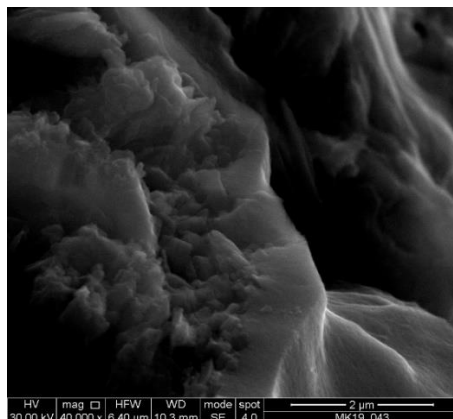


Figura 63: Provino MK19_0,43 a 60 giorni

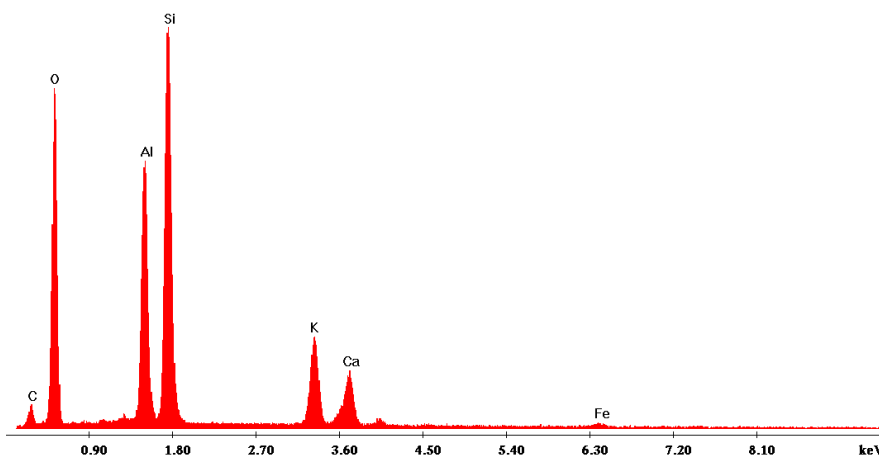


Figura 64: Analisi elementare a 60 giorni MK19_0,43

Le analisi elementali relative ai materiali di riferimento MK_{3_b} ed MK_{4_b} e quelle relative al materiale MK_{19_1} e MK_{19_2,33} possono essere visionate nell'appendice A.

Analisi densità

Dopo il periodo di stagionatura, i campioni sono stati sformati pesati e misurati al fine ricavare il volume effettivo di ogni parallelepipedo. Ottenuto il peso [g] e il volume [cm³], si è proceduto al

calcolo della densità apparente come segue: $\rho_{app} = \frac{M}{V}$

Campioni	Volume [cm ³]	Peso [g]	ρ_{app} [g/cm ³]
MK3_0,43	231,10	299,75	1,30
MK3_1	246,36	296,5	1,20
MK3_2,33	266,29	309,8	1,16
MK4_0,43	236,48	295,2	1,25
MK4_1	245,17	295,25	1,20
MK4_2,33	255,07	298,45	1,17
MK19_0,43	219,80	297,1	1,35
MK19_1	240,10	299,05	1,25
MK19_2,33	255,16	315,1	1,23
MK3_B	259,98	492,3	1,89
MK4_B	257,51	475,45	1,85
MK19_B	256,41	469,8	1,83

Tabella 19: Valori di densità apparente per i provini con idrossido di calcio e per il materiale di riferimento

La densità assoluta è stata calcolata attraverso l'utilizzo del picnometro a elio (He). Tale strumento infatti, permette di calcolare la densità reale dei solidi, nonché il rapporto tra la massa [g] e il volume [cm³] del solido a meno dei vuoti:

$$\rho_{ass} = \frac{M}{V - V_v}$$

Nella tabella 20 si riportano i valori ottenuti dall'analisi sui campioni. Dalla deviazione standard percentuale (Sσ%), emerge che la densità assoluta misurata in ogni ciclo è prossima al valore medio, questo conferisce una maggiore attendibilità ai dati ottenuti.

Campioni	M [g]	ρ_{ass} [g/cm ³]	Sσ	Sσ%
MK3_0,43	0,7413	2,17374	0,00302	0,1389
MK3_1	0,80413	2,12948	0,000245	0,11487
MK3_2,33	0,8229	1,96798	0,0027	0,14144
MK4_0,43	1,40482	2,29585	0,00356	0,15912
MK4_1	1,67614	2,44974	0,00356	0,14546
MK4_2,33	1,33096	2,0173	0,00453	0,22458
MK19_0,43	1,24766	2,50574	0,00098	0,03919
MK19_1	1,08373	2,52205	0,00278	0,11027
MK19_2,33	1,1842	2,58793	0,00228	0,08827
MK3_b	1,4299	2,38535	0,00371	0,15558
MK4_b	1,67107	2,32142	0,00366	0,15784
MK19_b	1,74523	2,52444	0,00309	0,12225

Tabella 20: densità a 28 giorni dei provini contenenti idrossido di calcio e dei campioni di riferimento

Il confronto tra le due densità apparente (ρ_{app}) ed assoluta (ρ_{ass}), permette di calcolare il volume dei vuoti (V_v), del campione in quanto la differenza tra i due valori è dovuta alla presenza di pori, conteggiati nel calcolo del volume per la densità apparente ed esclusi nel secondo caso.

$$\frac{\rho_{app}}{\rho_{ass}} = \frac{V - V_v}{V} = 1 - \frac{V_v}{V}$$

Da qui possiamo ricavare porosità e porosità percentuale:

$$\frac{V_v}{V} = 1 - \frac{\rho_{app}}{\rho_{ass}}$$

$$\frac{V_v}{V} [\%] = \left(1 - \frac{\rho_{app}}{\rho_{ass}}\right) \times 100$$

Campioni	Porosità [%]
MK3_0,43	40,33
MK3_1	43,48
MK3_2,33	40,88
MK4_0,43	45,63
MK4_1	50,84
MK4_2,33	42,00
MK19_0,43	46,06
MK19_1	50,61
MK19_2,33	52,28

Tabella 21: Porosità a28 giorni dei provini con idrossido di calcio

Campioni	Porosità [%]
MK3_b	20,61
MK4_b	20,47
MK19_b	27,42

Tabella 22: Porosità a 28 giorni dei provini di riferimento

Da una prima osservazione dei valori di porosità emerge chiaramente che essa tende a salire quando si passa dal rapporto 0,43 a 1 per scendere nuovamente non appena si passa ad un rapporto di 2,33, questo trend si ripete per ogni metacaolino, anche se con il metacaolino MK₁₉ si riscontra una certa coerenza tra i dati di porosità percentuale nelle 3 differenti formulazioni.

Se si volesse effettuare un confronto con una malta e con un geopolimero, nelle tabelle 22 e 23 si possono vedere i valori di porosità ottenuti per questi materiali. Per la malta i valori di porosità sono tratti dalle sperimentazioni (26) condotte presso l'Università di Palermo.

Si noti come quest'ultimi si aggirino intorno al 32%-38% (Tab.23) e siano ben distanti da quelli ottenuti con i provini MK₃, MK₄ ed MK₁₉, indipendentemente dall'apporto iniziale di Ca(OH)₂ (Tab. 21).

Campioni	Grandezza dei grani [μm]	Porosità [%]
CVS	0-125	32
	125-210	32
	210-350	33
FVS	0-125	37
	125-210	37
	210-350	38
FSS	0-125	35
	125-210	34
	210-350	35

Tabella 23: _ Porosità delle malte cvs (malta comune), fvs (malta idraulica) ed fss (malta aerea)

Tali valori si discostano anche da quelli del materiale di riferimento (Tab. 22) che sono in linea con quelli ottenuti in altra sperimentazione in letteratura (27), come si può vedere in tabella 24.

KOH	Porosità [%]
5	26,5
8	26,0
10	24,9
13	23,5
15	24,4
18	24,3

Tabella 24: Porosità di un geopolimero con diverse concentrazioni di KOH

Considerando che sia per la formazione di un geopolimero che per la formazione di una malta l'acqua tende a evaporare in gran parte favorendo la formazione di pori, ad una prima analisi sembrerebbe che vi è un quantitativo eccessivo di acqua. Inoltre, questa porosità spiegherebbe in parte, la motivazione della scarsa resistenza meccanica. Confrontando i valori di ritiro per la stessa proporzione idrossido/silicato (figura 73) si noti come ad un aumento del ritiro corrisponde una minore porosità.

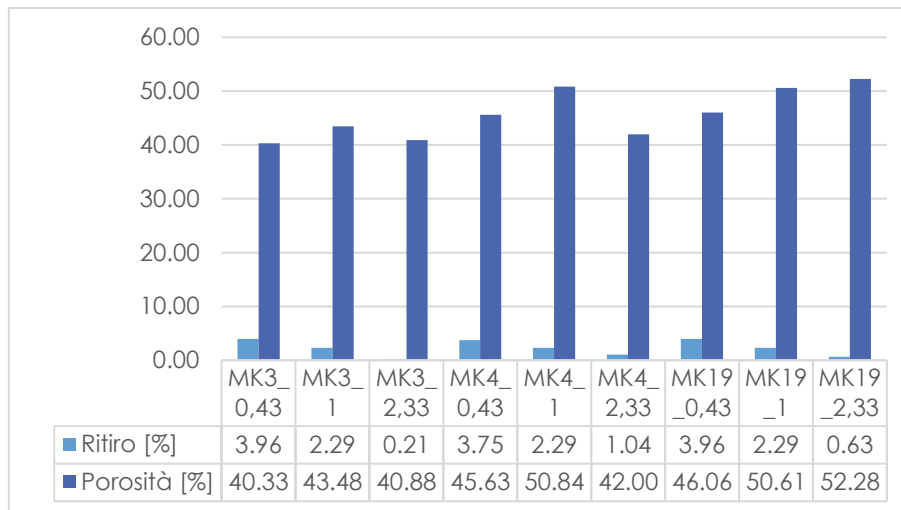


Figura 65: Istogramma con ritiro e porosità

Inoltre, il rapporto 0,43 è quello per cui si riscontrano valori di porosità relativamente bassi, uniformi per i 3 metacaolini e che si aggirano tra il 40% e il 46% se si paragonano tali valori di porosità alle caratteristiche meccaniche, la formulazione 0,43 è anche quella che ha restituito la maggiore resistenza a compressione. Dunque, la maggiore compattezza, legata a un maggiore ritiro e una relativamente minore porosità ha portato ad ottenere prestazioni meccaniche migliori. Al contrario le formulazioni 1, la cui porosità va dal 43% al 50%, e 2,33, che ha una porosità che va dal 40% al 52,8%, presentano le peggiori caratteristiche meccaniche.

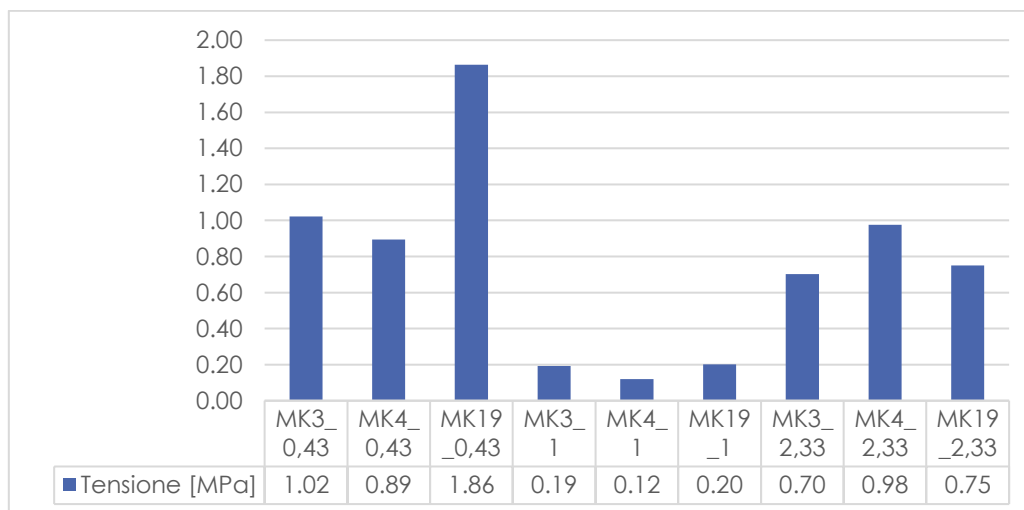


Figura 66: Resistenza a compressione [MPa]

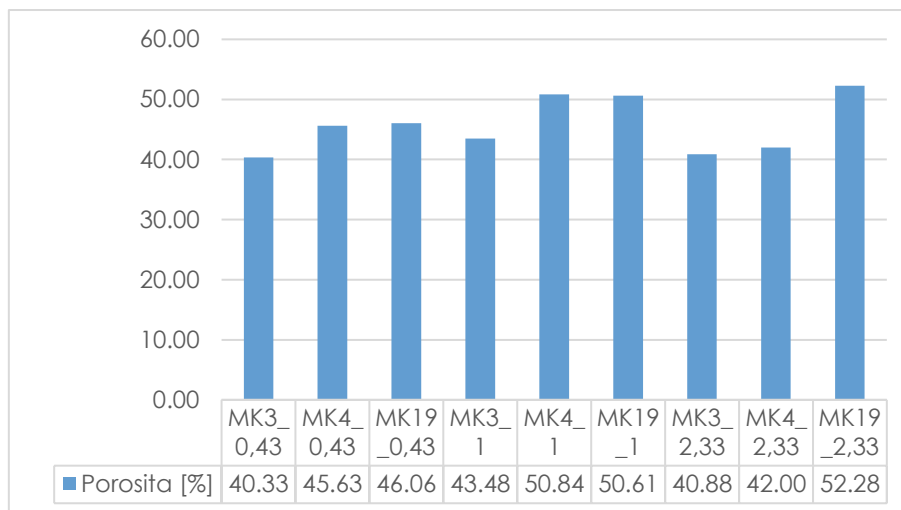


Figura 67: Porosità [%]

Analisi diffrattometrica XRD

Frammenti dei campioni testati a compressione sono stati ridotti in polveri attraverso l'utilizzo di un mortaio d'agata e successivamente vagliati tramite un setaccio con maglia nominale di 128 μm .

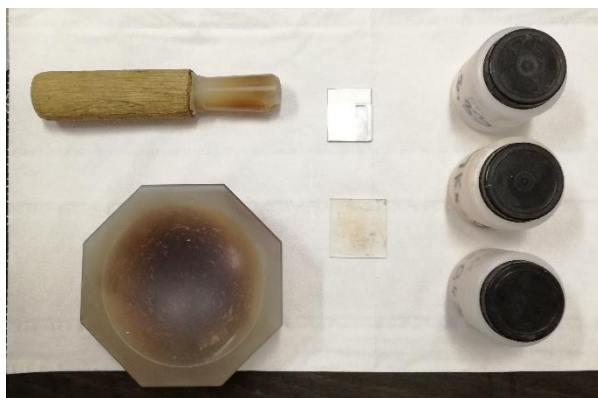


Figura 68: Preparazioni polveri per analisi XRD

Il porta-campioni è stato riempito fino alla sua capienza massima, ovvero, 500 mg. Alla fine dell'analisi il software dello strumento restituisce un diffrattogramma in cui la posizione dei picchi e la loro intensità permette di individuare la sostanza cristallina presente nel campione.

Grazie a questa analisi è possibile individuare le fasi cristalline presenti nel campione macinato in polveri. Per questo motivo le indagini effettuate su questi campioni non permettono l'identificazione dei prodotti del processo di geopolimerizzazione, che sono caratterizzati da bassa o nulla cristallinità. Ciononostante, le indagini in diffrattometria hanno fornito alcune indicazioni di interesse. In particolare si è visto che nei campioni di base si riescono a identificare i composti del metacaolino, come il biossido di titanio, e della sabbia, quarzo e feldspati (identificati in modo esemplificativo con l'anortite); d'altra parte nei campioni con idrossido di calcio, ed in particolare per quelli ottenuti con

il più elevato tenore di quest'ultimo, si formano le diverse fasi mineralogiche del carbonato di calcio in fase di cristallizzazione, proprio a causa dell'elevata disponibilità di calcio nel sistema che porta ad una coprecipitazione di fasi caratterizzate da diversa stabilità termodinamica.

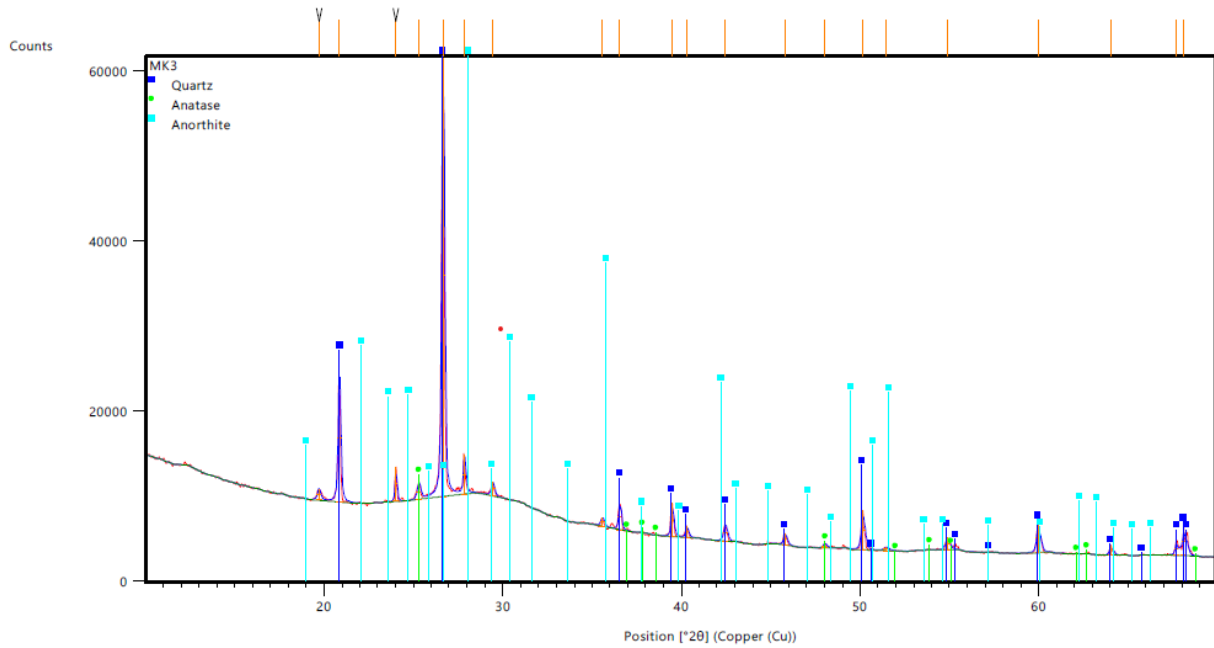


Figura 69: Diffrattogramma MK3_b

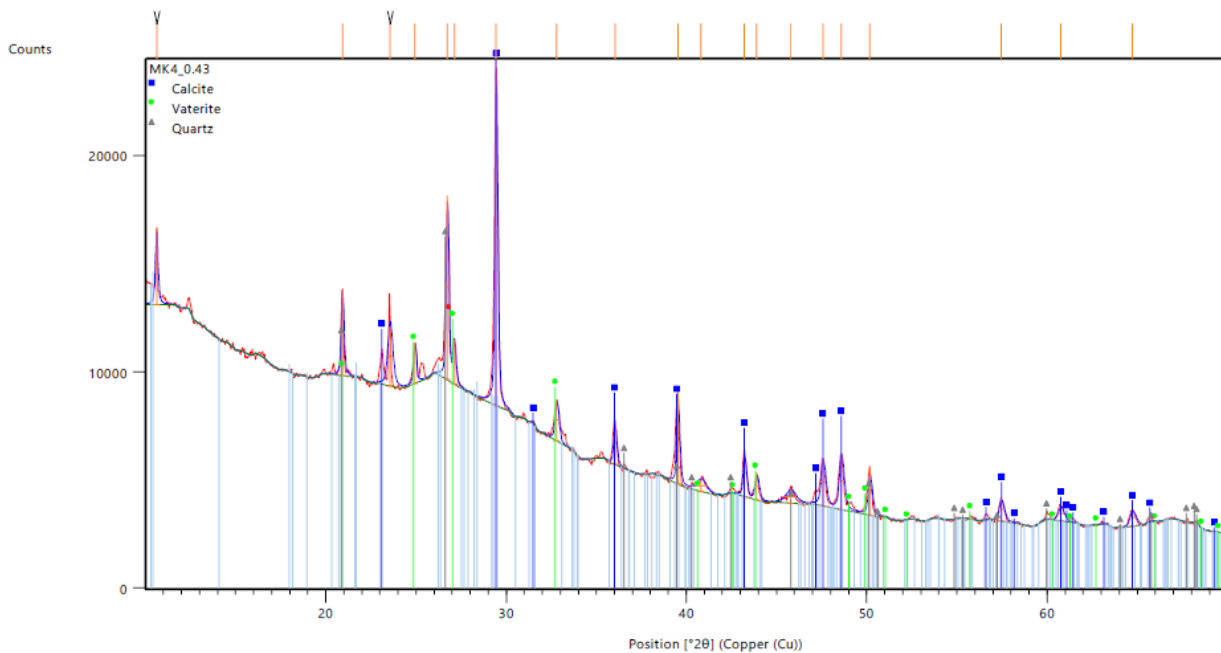


Figura 70: Diffrattogramma MK4_0,43

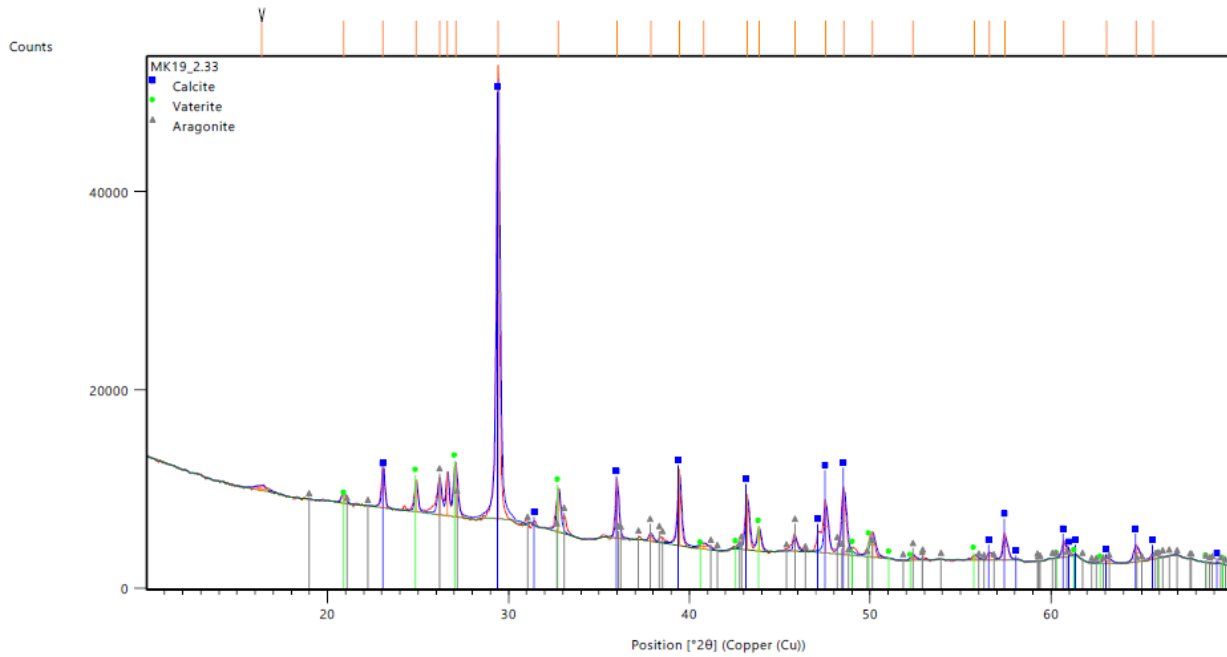


Figura 71: Diffratogramma MK19_2,33

Capitolo 3: L'utilizzo delle fibre di Sisal come rinforzo per la matrice geopolimerica

3.1 Stato dell'arte

Al giorno d'oggi, i compositi geopolimerici sono noti come materiali da costruzione tradizionali rispettosi dell'ambiente ed hanno buone proprietà meccaniche, tra cui resistenza alla compressione, resistenza agli ambienti corrosivi e alte temperature. A causa di ciò trovano l'applicazione in molti settori, come: prodotti ignifughi, assorbenti, materiali di isolamento e altri.

La principale debolezza di questi tipi di compositi è la natura fragile della matrice, che ne limita l'uso in molti settori. La possibilità principale di evitare questo fenomeno è l'incorporazione di fibre come rinforzo in una matrice geopolimerica. Le fibre cambiano il carattere della frattura da fragile a più duttile. Inoltre, aumentano la resistenza alla frattura, la resistenza alla flessione e aumentano la quantità di energia assorbita da un materiale prima del danneggiamento, compresa una riduzione delle crepe (dimensioni e numeri). (28)

L'implementazione delle fibre nella matrice geopolimerica crea un materiale molto promettente per l'industria delle costruzioni. Non è solo a causa delle eccezionali proprietà composite, ma anche a causa della semplice applicazione nel processo di fabbricazione. Le fibre corte, grazie alla loro facile

dispersione, sono un modo efficace per rafforzare i geopolimeri, senza l'utilizzo attrezzature aggiuntive per il processo di produzione. (29), (30)

In particolare, le fibre vegetali rendono attraente il loro utilizzo come componente di rinforzo dei compositi green per diversi aspetti, tra i quali la loro rinnovabilità, biodegradabilità, atossicità, basso costo, nonché resistenza meccanica accettabile e bassa densità. (31) (32) I geopolimeri, per sostituire l'OPC, devono fornire proprietà di resistenza pari a migliori. Poiché il geopolimero non ha una struttura univoca, la quantità e il rapporto della soluzione attivante dovrebbero essere ottimizzati in base alla resistenza alla compressione, alle proprietà reologiche, alla durabilità, alla flessione e alla resistenza alla trazione desiderate. (33) (34)

Tuttavia, nonostante una serie di vantaggi delle fibre vegetali per il rinforzo delle matrici geopolimeriche, ci sono ancora alcune limitazioni. (35) (36) (37) I componenti organici non cellulose delle fibre vegetali come cere, pectina, emicellulosa e lignina sono sensibili alle condizioni alcaline. La degradazione di questi componenti può compromettere la compatibilità delle fibre vegetali con la matrice di natura alcalina. Negli esperimenti sui geopolimeri a base di metacaolino, si è dimostrato che un aumento del contenuto di emicellulosa porta ad una diminuzione del grado di geopolimerizzazione a causa della formazione di acidi carbossilici durante la sua degradazione, che indebolisce il mezzo alcalino. Inoltre, un aumento del contenuto di lignina ed emicellulosa favorisce la formazione di morfologia porosa, una diminuzione della densità e frattura fragile dei compositi geopolimerici, riducendo la loro resistenza a flessione e compressione. (38) (39) La presenza di componenti idrofobici sulla superficie delle fibre vegetali naturali come la lignina e le cere riduce la forza del loro contatto adesivo con la matrice del geopolimero idrofilo che in definitiva influisce negativamente sulle proprietà meccaniche del composito. (40), (41)

Per rimediare a tali aspetti si è incentrato lo studio ad effettuare dei trattamenti con idrossido di sodio a delle fibre naturali di sisal inserendole come rinforzo in un composito geopolimerico formato da metacaolino, idrossido di potassio, silicato di potassio e sabbia di fiume; così da valutarne le caratteristiche chimiche, fisiche e meccaniche. (42)

3.2 Fibra di Sisal

Come rinforzo delle matrici cementizie e geopolimeriche, trovano una buona applicazione sia le fibre naturali che le sintetiche grazie alle loro ottime proprietà meccaniche. Le fibre artificiali possono avere una composizione a base polimerica come le fibre poliestere, le poliammidi e le acriliche (nylon e aramidiche) o composizione minerale, quali fibre di vetro o carbonio. Le sintetiche sono comunemente più resistenti delle fibre naturali ma di contro la loro produzione è dispendiosa in termini energetici e persino inquinante.

Le fibre naturali hanno ricevuto maggiore attenzione grazie alle loro proprietà meccaniche accettabili, bassa densità, facilità di lavorazione, non tossicità e natura rinnovabile. Inoltre, sono considerate un potente strumento economico ed ecologico e possono essere una buona alternativa per sostituire le fibre sintetiche.

Queste si dividono in tre gruppi a secondo delle loro fonti: animali, minerali e vegetali.

Grazie alle loro proprietà si è scelto di utilizzare come rinforzo della matrice geopolimerica le fibre di Sisal, fibre vegetali che si ricavano dalle foglie della *Agave sisalana*. Ogni foglia della pianta contiene circa 1000-1200 fibre, di colore più o meno bianco, piuttosto grossolane, lunghe l'intera lunghezza della foglia (fino a 1-2 m). Grazie alla loro elevata resistenza, sono impiegate per la fabbricazione di funi, spaghi, sacchi, tappeti, cappelli.

I costituenti principali delle fibre di sisal sono: cellulosa (65%), emicellulosa (12%), lignina (9,9%) e cere (2%). La parete cellulare primaria è composta da cellulosa. La cella secondaria è costituita da tre strati, etichettati S1, S2 e S3: S1 è composto da cellulosa, emicellulosa, pectina e lignina, mentre S2 e S3 sono composti da cellulosa, emicellulosa e pectina.

La cellulosa, che conferisce le proprietà meccaniche, è ordinata in microfibrille racchiuse dagli altri due componenti principali. La lignina è un biopolimero aromatico, un costituente integrale della parete cellulare di tutte le piante vascolari e le emicellulose sono un grande gruppo di polisaccaridi che si trovano nelle pareti cellulari primarie e secondarie delle piante. Questi tre componenti citati sono responsabili delle proprietà fisiche delle fibre. I principali vantaggi che presenta la fibra di sisal, rendendola una buona scelta per la produzione di compositi, sono: resistenza all'attrito, elevata resistenza a trazione, resistenza alla corrosione dell'acqua di mare, resistenza agli acidi e agli alcali. La morfologia della fibra di sisal, descritta in 72, è costituita da molte singole cellule fibrose con un diametro di circa 6–30 μm .

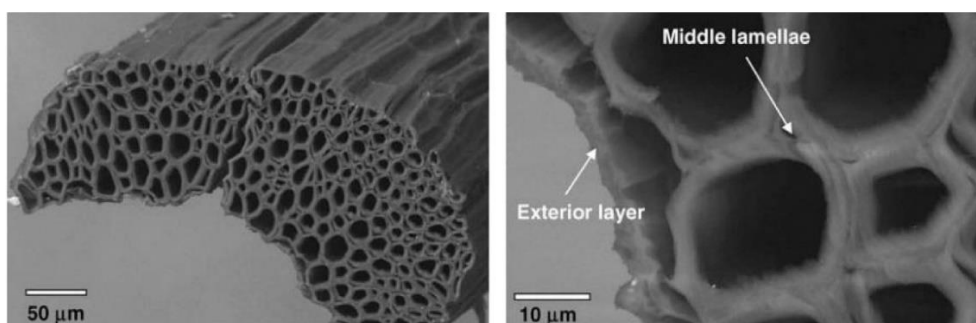


Figura 72: Sezione della fibra di Sisal

Queste celle sono collegate tra loro dalle lamelle centrali. In linea di massima le fibre di sisal sono composte dal 54%–66% di cellulosa, dal 12%–17% di emicellulosa, dal 7%–14% di lignina, dall'1% di pectina e dall'1%–7% di cenere.

Tale fibra presenta diversi vantaggi, vale a dire la sua bassa densità, disponibilità in natura, basso costo, elevata rigidità e alta durabilità, che giustifica il suo utilizzo nel settore edile come elemento di rinforzo.

3.2.1 Caratterizzazione meccanica delle fibre di Sisal

La caratterizzazione meccanica della fibra di sisal è stata effettuata attraverso prove di trazione su singola fibra, analizzando i risultati attraverso analisi statistiche, secondo lo standard ASTM.

La prova di trazione uniassiale consiste nel sottoporre un provino di dimensioni standard di un materiale in esame ad un carico F monoassiale inizialmente nullo che viene incrementato fino ad un valore massimo che determina la rottura del materiale.

Grazie alla prova di trazione, è possibile una registrazione completa del diagramma sforzo-deformazione, ovvero di come il campione reagisce alla forza di carico applicata, passando da un valore nullo fino ad un valore massimo (UTS, Resistenza alla Trazione Ultima). Nella curva sforzo-deformazione l'UTS è il punto più alto ed indica lo sforzo massimo che un materiale può sopportare prima di rompersi.

Per la valutazione della resistenza a trazione delle fibre di sisal sono stati svolti dei test tramite l'utilizzo di una macchina da prova ZwickRoell Z005 con cella di carico massimo di 200N. Ad essa sono stati montati due afferraggi a vite, che permettono di avere un'ottima presa nelle fibre.

La distanza fra gli afferraggi è stata fissata a 70mm, che a sua volta rappresenta il tratto utile della fibra stessa, ed inoltre si è considerato di effettuare per ogni gruppo un totale di 50 prove a trazione su 50 fibre diverse, in modo da trovare dei valori di tensione e deformazione massima media da 50 test. Quest'ultima scelta è dipesa dal fatto che essendo materiali naturali, le singole fibre non hanno caratteristiche identiche tra loro poiché dipendono dalle percentuali dei costituenti che variano tra le fibre.

Altro aspetto importante è la velocità della prova, la quale si è fissata pari a:

- 1mm al minuto fino al 0.2% (0.2% di 70mm equivale a 140micron), corrispondente a 10 secondi;
- 5mm al minuto dopo lo 0.2%.

Ogni fibra testata è stata misurata con un apposito spessimetro per poterne ricavare tre dimensioni del diametro, due agli estremi ed una al centro, in modo tale da calcolare un valore medio fra le tre misure per attribuirlo alla singola fibra. Inoltre, la fibra stessa deve avere una lunghezza almeno pari a 14cm circa per consentire il corretto ammorsamento nei tool di trazione.



Figura 73: Setup di prova di trazione

Fibre non trattate									
N°fibra	Misura diametro			Media	N°fibra	Misura diametro			Media
	1	2	3			1	2	3	
1	0,195	0,154	0,101	0,150	29	0,103	0,117	0,105	0,108
2	0,143	0,135	0,14	0,139	30	0,157	0,146	0,149	0,151
3	0,098	0,094	0,142	0,111	31	0,066	0,069	0,071	0,069
4	0,101	0,066	0,11	0,092	32	0,057	0,111	0,058	0,075
5	0,086	0,136	0,078	0,100	33	0,11	0,096	0,095	0,100
6	0,118	0,159	0,137	0,138	34	0,14	0,116	0,121	0,126
7	0,165	0,171	0,154	0,163	35	0,099	0,094	0,157	0,117
8	0,103	0,091	0,095	0,096	36	0,091	0,093	0,081	0,088
9	0,111	0,118	0,109	0,113	37	0,096	0,172	0,081	0,116
10	0,095	0,104	0,129	0,109	38	0,094	0,153	0,082	0,110
11	0,11	0,114	0,166	0,130	39	0,198	0,216	0,198	0,204
12	0,194	0,19	0,179	0,188	40	0,095	0,098	0,088	0,094
13	0,132	0,11	0,152	0,131	41	0,142	0,17	0,147	0,153
14	0,148	0,18	0,145	0,158	42	0,142	0,09	0,105	0,112
15	0,079	0,09	0,14	0,103	43	0,103	0,104	0,099	0,102
16	0,184	0,178	0,132	0,165	44	0,095	0,092	0,093	0,093
17	0,098	0,085	0,094	0,092	45	0,06	0,059	0,061	0,060
18	0,101	0,088	0,091	0,093	46	0,137	0,163	0,16	0,153
19	0,089	0,097	0,102	0,096	47	0,086	0,085	0,132	0,101
20	0,181	0,089	0,128	0,133	48	0,067	0,06	0,068	0,065
21	0,128	0,078	0,072	0,093	49	0,111	0,157	0,09	0,119
22	0,088	0,087	0,097	0,091	50	0,082	0,069	0,058	0,070
23	0,212	0,202	0,204	0,206	51	0,073	0,113	0,088	0,091
24	0,211	0,122	0,099	0,144	52	0,094	0,064	0,071	0,076
25	0,092	0,095	0,091	0,093	53	0,114	0,158	0,181	0,151
26	0,136	0,101	0,089	0,109	54	0,172	0,102	0,153	0,142
27	0,168	0,2	0,202	0,190	55	0,115	0,073	0,052	0,080
28	0,174	0,183	0,171	0,176	56	0,175	0,16	0,158	0,164
									Prove non valide

Tabella 25: Misure delle fibre di Sisal

Durante l'esecuzione dei si sono verificati episodi in cui la fibra scivolava dai tool, in questi casi si è ritenuto non valido il test per la determinata fibre. Il carico unitario σ_0 è semplicemente il rapporto tra il carico e l'area iniziale del provino:

$$\sigma_0 = \frac{F}{A_0}$$

con

- F è il carico applicato;
- A_0 è l'area iniziale della sezione del provino.

Per ottenere il vero valore della tensione meccanica, bisogna quindi tenere conto della variazione della sezione effettiva, che si riduce sotto per effetto del carico di trazione, tranne in campo elastico, in cui la tensione corrisponde praticamente allo sforzo.

L'allungamento x è invece pari a:

$$x = \Delta L = L - L_0$$

in cui:

- L è la lunghezza finale del provino (variabile) ottenuta dall'allungamento del provino;
- L_0 è la lunghezza iniziale del provino.

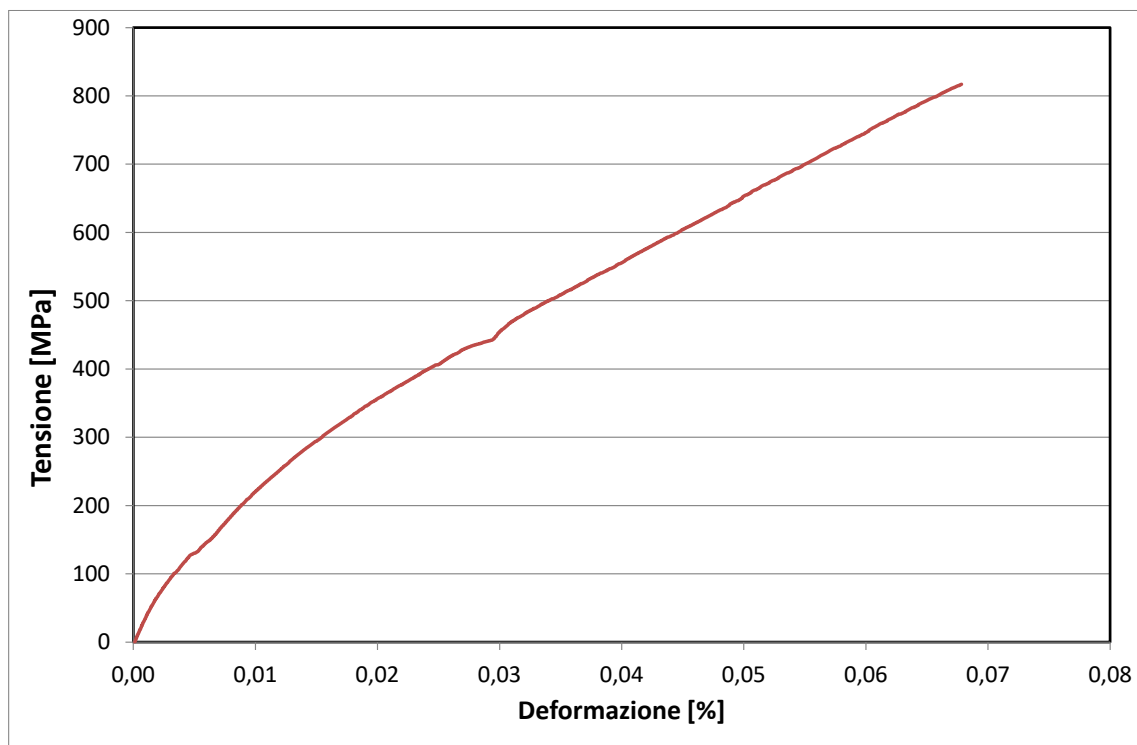


Figura 74: Grafico Tensione-Deformazione di una prova a trazione su fibra

Dalla curva si evince che il comportamento a trazione della fibra di sisal è perfettamente elastico con rottura fragile, comportamento che resta uguale anche per le fibre che hanno subito il trattamento. Un dato importante che si può ricavare da quest'ultimo è il modulo di elasticità longitudinale, ovvero il modulo di Young, definito come la costante della legge di Hooke:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

Che dal grafico si può ricavare semplicemente come la pendenza della retta tangente alla curva a 0,2%.

3.3 Compositi geopolimerici con fibre di Sisal

Per lo studio del rinforzo della matrice geopolimerica sono state preparate matrici di geopolimeri non rinforzate (matrici di controllo) e compositi geopolimerici rinforzati con fibre corte per studiarne l'effetto sulle proprietà meccaniche. Come precursore è stato usato il metacolino MK₃, caratterizzato approfonditamente nel capitolo 1. Il precursore è stato attivato utilizzando una soluzione alcalina di KOH 7M e pH 14. La soluzione di attivazione alcalina è stata preparata mescolando pellet di KOH (99% purezza) con acqua deionizzata, 399g di KOH per ogni litro di acqua.

Insieme alla soluzione alcalina di KOH come attivatore è stata utilizzato silicato di potassio (K₂O·nSiO₂) in polvere aggiunto direttamente all'impasto. Come aggregato è stata utilizzata una comune sabbia di fiume con diametro massimo nominale di 2mm.

Per il rinforzo della matrice sono state utilizzate fibre di Sisal corte (2,5 mm). Le composizioni valutate variavano dallo 0,5% al 2% (in peso) di fibre di Sisal. Oltre ai compositi fibrorinforzati, sono state confezionate anche malte do controllo. Le percentuali e i pesi dei vari componenti sono riportati nella tabella 26. La percentuale massima di fibre era limitata dalla lavorabilità dell'impasto per evitare cattive condizioni di colata dovute a difficoltà di riempimento, dispersione, aggregazione, vibrazione e compattazione dell'impasto. Per valutare l'influenza dell'aggiunta delle fibre di Sisal nelle proprietà meccaniche dei compositi geopolimerici sono stati eseguiti test di compressione uniassiale, test di trazione indiretta e test di flessione su tre punti dopo 28 giorni di stagionatura.

	PRECURSORE [g]	SABBIA [g]	ATTIVATORE 7Mol [g]	SILICATO DI K [g]	FIBRA [g]
MK₃	430,5	861,0	444,5	215,2	/
MK₃ 0,5%	430,5	865,7	444,5	215,2	4,3
MK₃ 1%	430,5	843,8	444,5	215,2	8,6
MK₃ 2%	430,5	843,8	444,5	215,2	17,2

Tabella 26: Quantità utilizzate per il confezionamento dei campioni

In seguito alla stagionatura i compositi per 28 giorni sono stati sottoposti alle prove di caratterizzazione meccanica.

I campioni hanno dimensioni prossime ad un parallelepipedo di base 40mm x 40mm e lunghezza 160mm e ne sono stati realizzati 3 campioni per ogni percentuale di rinforzo, per un totale di 12 campioni. Questi verranno testati in primis a flessione e ciò comporterà la rottura del campione stesso in due sotto-campioni che in seguito saranno testati uno a compressione ed uno sarà sottoposto a dei cicli di assorbimento e desorbimento.

La seconda tipologia di provini è di forma cilindrica con diametro pari a 45mm e altezza di 50mm., quest'ultimi saranno sottoposti alla prova di trazione indiretta.

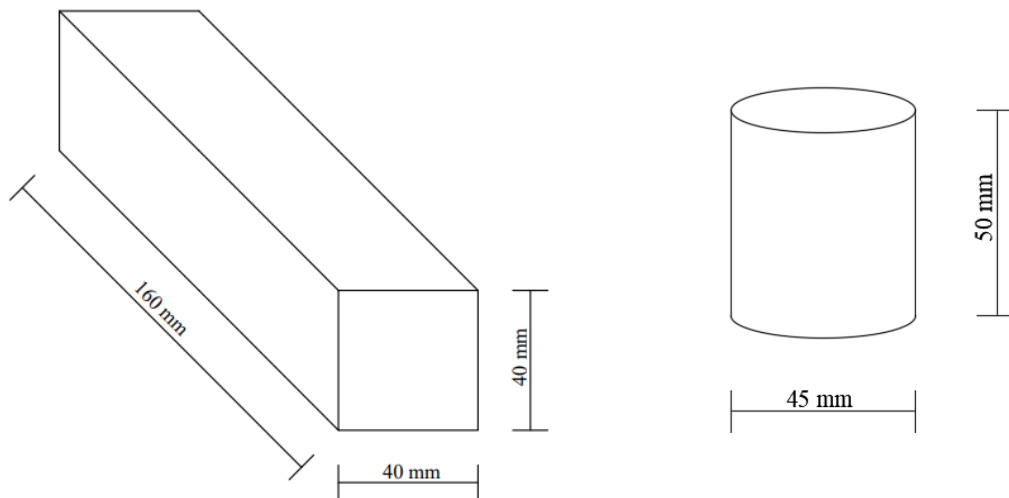


Figura 75: Rappresentazione grafica dei provini con relative dimensioni

La prova a flessione su tre punti simula una condizione di esercizio frequente ed è molto semplice da realizzare, prevede il posizionamento del provino su una traversa con due punti di supporto e con una deviazione su un punzone che preme sulla linea centrale del provino, generando così una flessione del provino stesso.

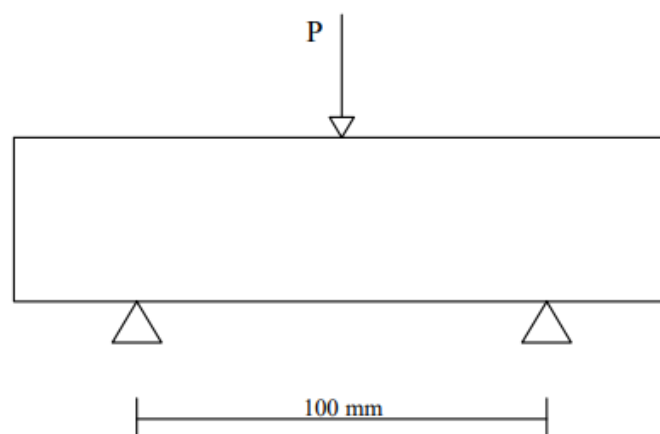


Figura 76: Rappresentazione prova a flessione

La superficie inferiore del provino è sottoposta a carico di trazione, la superficie superiore a carico di compressione. Nella parte centrale non risulta nessuno sforzo di trazione o compressione. Inoltre, in questa configurazione di prova, si verificano sollecitazioni di taglio in piano, che possono essere ridotte selezionando un ampio span (distanza tra le due traverse inferiori) proporzionale allo spessore del provino.

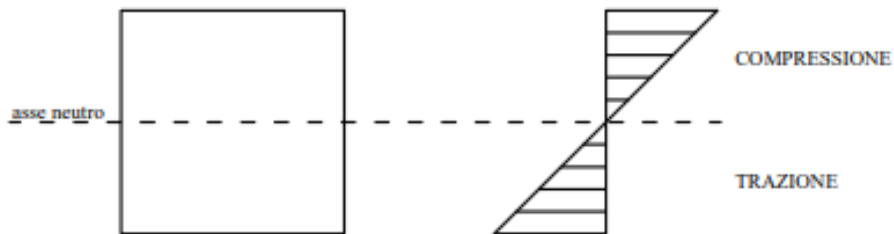


Figura 77: Distribuzione sforzi tensionali

Attraverso questa prova vengono misurati la resistenza a flessione ed il modulo a flessione, il particolare quest'ultimo corrisponde al rapporto tra lo stress massimo e la deformazione massima allo stato elastico del diagramma tensione-deformazione.

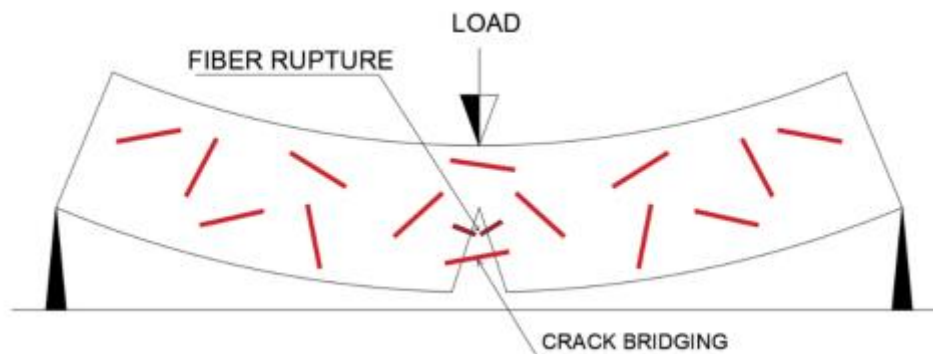


Figure 78: Modalità di rottura a flessione e contributo del rinforzo

L'andamento delle tensioni normali segue la seguente relazione:

$$\sigma = \frac{M}{I} y$$

con "M" momento statico e "I" momento d'inerzia.

Di cui valore massimo corrisponde a:

$$\sigma_{max} = \frac{M}{I} y = \frac{\frac{P}{2} \frac{l}{2} h}{\frac{bh^3}{12}} = \frac{Pl}{8} \frac{12h}{bh^3} = \frac{3}{2} \frac{Pl}{bh^2}$$

con "P" sforzo applicato.



Figura 79: Confezionamento provini



Figure 80: Sformatura dei provini

3.3.1 Prova di flessione su 3 punti

Trascorso il periodo di stagionatura di 28 giorni, i provini di dimensioni iniziali approssimativamente di 40x40x160 mm, sono stati misurati tramite un calibro prima di essere sottoposti alla prova di flessione, ogni misura deriva da una media di 3 valori:

Prima di iniziare i test sono stati fissati i parametri di prova, ovvero;

- applicazione forza di 0,5N con una velocità di 1 mm/min
- precarico di 20N
- span 100mm
- test eseguiti fino a deformazione massima del 8%.



Figura 81: Esecuzione della prova a flessione

Durante la prova il software registra in continuo il carico applicato [N] e l'abbassamento [mm]. Si ottengono così delle curve caratteristiche in termini di forza applicata e abbassamento. Da questi dati si sono calcolati i rispettivi valori di tensione [MPa] e deformazione [%].

Si riportano di seguito le curve ricavate dalle prove a 28 giorni per i quattro gruppi di provini MK₃.

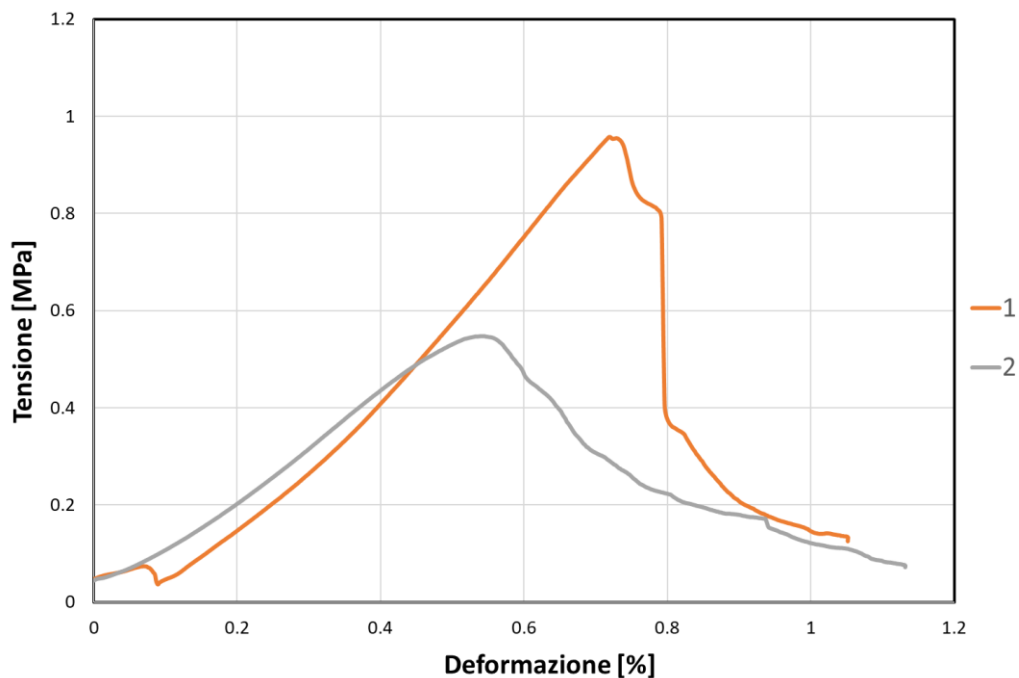


Figura 82: Grafico test di flessione della formulazione MK3

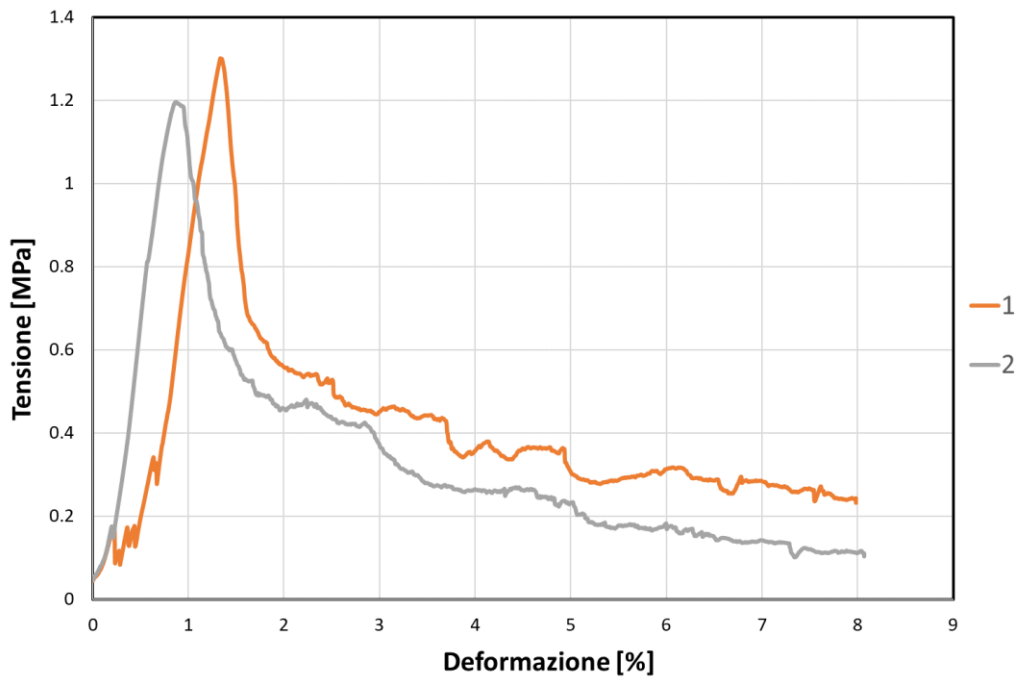


Figura 83: Grafico test di flessione della formulazione MK3- 0,5%

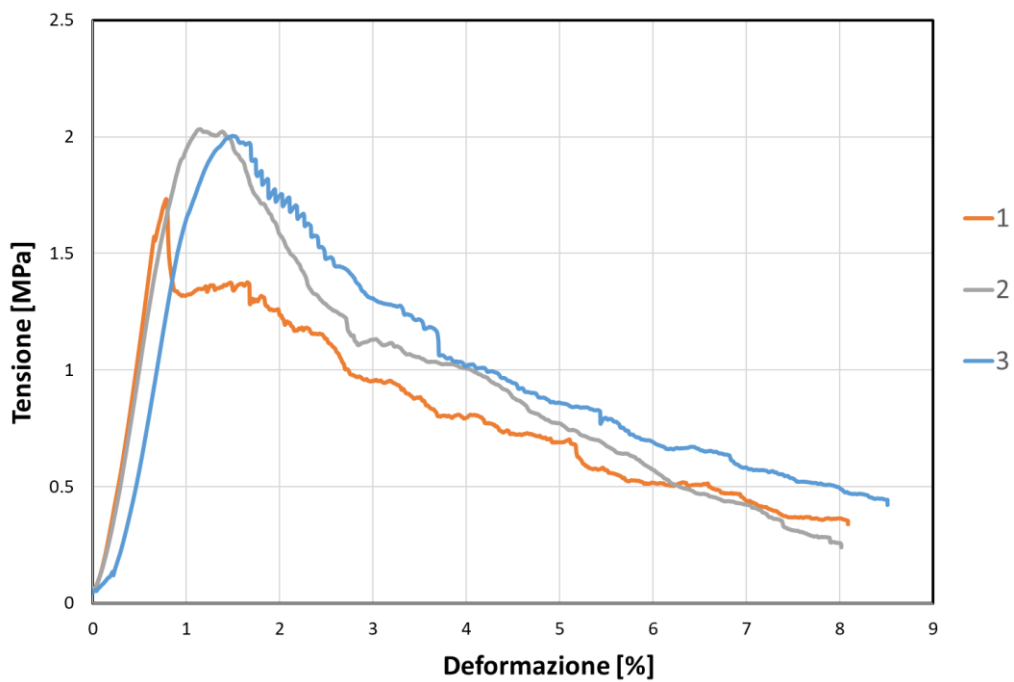


Figura 84: Grafico test di flessione della formulazione MK3- 1%

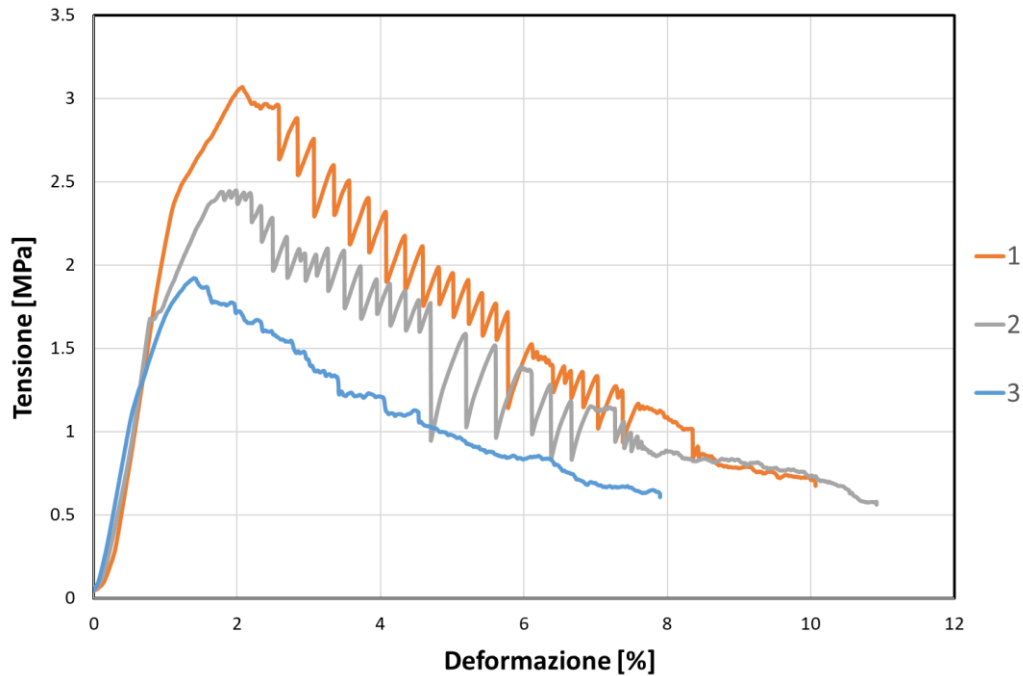


Figura 85: Grafico test di flessione della formulazione MK3- 2%

Per tutti i compositi geopolimeri rinforzati con fibre si nota che essi raggiungono la tensione massima, ovvero il picco, in corrispondenza di una deformazione di circa il 2%. Inoltre, il geopolimero non ha una rottura fragile, ma continua ad offrire una resistenza via via decrescente all'aumentare della deformazione, a differenza delle malte di controllo senza alcun rinforzo di fibre che raggiungerebbe la rottura proprio in corrispondenza della tensione massima. Quindi le fibre danno di sicuro un apporto positivo in termini di capacità deformativa, portando il materiale ad acquisire un significativo comportamento plastico, o pseudo plastico.

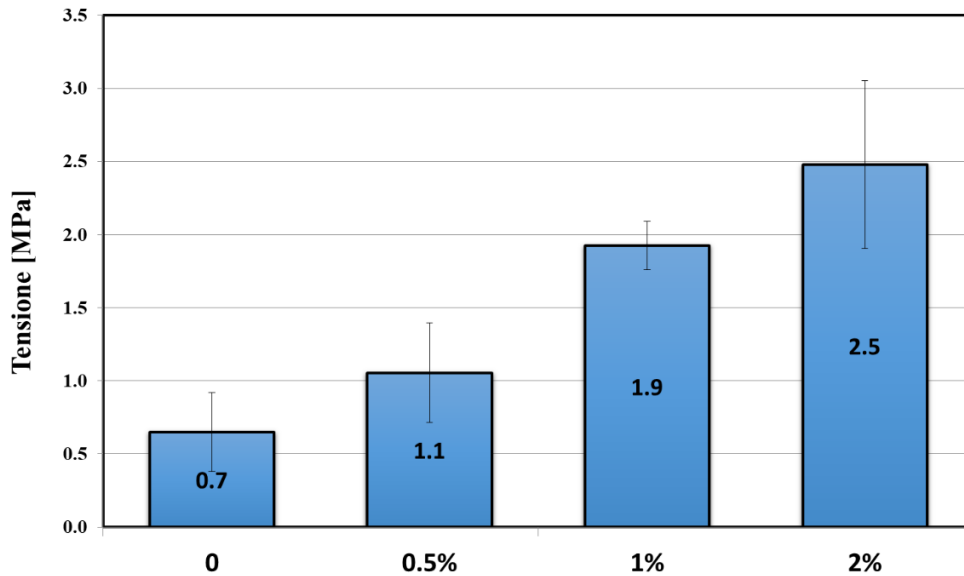


Figura 86: Resistenza massima a flessione a 28 giorni

3.3.2 Prova di compressione

Dai provini testati a flessione sono stati ricavati due mezzi prismi da sottoporre al test di compressione. La prova di compressione inizia con una regione lineare dove la deformazione del materiale è proporzionale alla sollecitazione secondo la legge di Hooke. In questa regione lineare, il materiale si deforma elasticamente e ritorna alla sua lunghezza originale quando la sollecitazione viene rimossa.

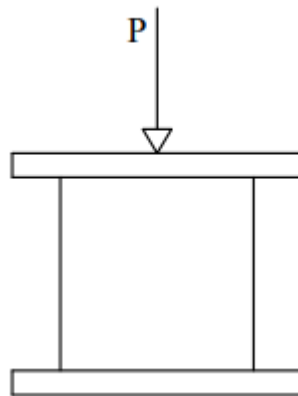


Figura 87: Schematizzazione prova di compressione

La regione lineare termina nel punto di snervamento, al di sopra di questo punto, il materiale subisce una deformazione plastica e non ritorna alla sua lunghezza originale una volta rimosso il carico. La sollecitazione uniaassiale è la forza divisa per l'area:

$$\sigma = \frac{P}{A}$$

in cui,

- P è il carico applicato in newton,
- A è l'area della sezione trasversale in m².

La deformazione corrispondente è pari a:

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0}$$

In cui “l- l₀” corrisponde all'abbassamento della macchina:

- l è la lunghezza finale,
- l₀ è la lunghezza iniziale.

La resistenza alla compressione massima corrisponde al picco della curva sforzo-deformazione dove P è il carico applicato appena prima di danneggiare il campione ed è la capacità di un materiale di resistere a carichi che tendono a ridurre le dimensioni per compressione (schiacciamento). Per definizione, la resistenza alla compressione di un materiale è la forza di compressione uniassiale ottenuta al completo cedimento del materiale.



Figura 88: Esecuzione del test di compressione

Il provino precedentemente misurato viene posto su una base fissa e viene compresso dall'alto, registrando i valori di sforzo e abbassamento sul software.

La prova ha inizio attribuendo un precarico sul campione di 50N ed in seguito procede ad una velocità di 0.5 mm al minuto.

Anche in questo caso si ottengono delle curve caratteristiche in termini di forza applicata e abbassamento. Da questi dati si sono calcolati i rispettivi valori di tensione [Mpa] e deformazione [%]. In seguito, vengono riportate le curve sforzo-deformazione per tutte le formulazioni:

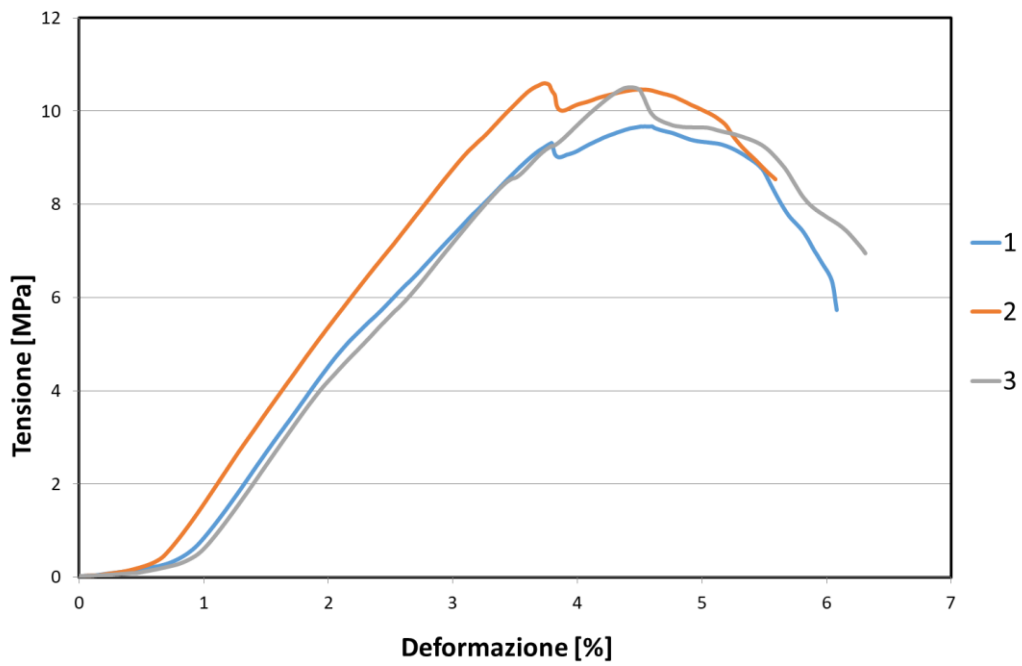


Figura 89: Grafico test di compressione della formulazione MK₃

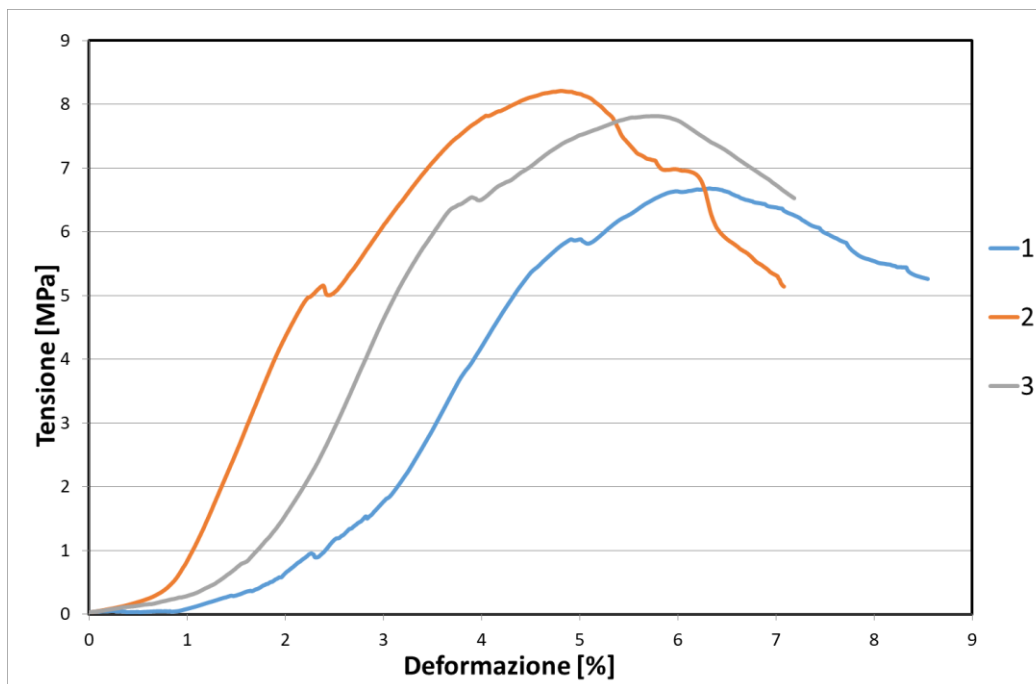


Figura 90: Grafico test di compressione della formulazione MK₃-0,5%

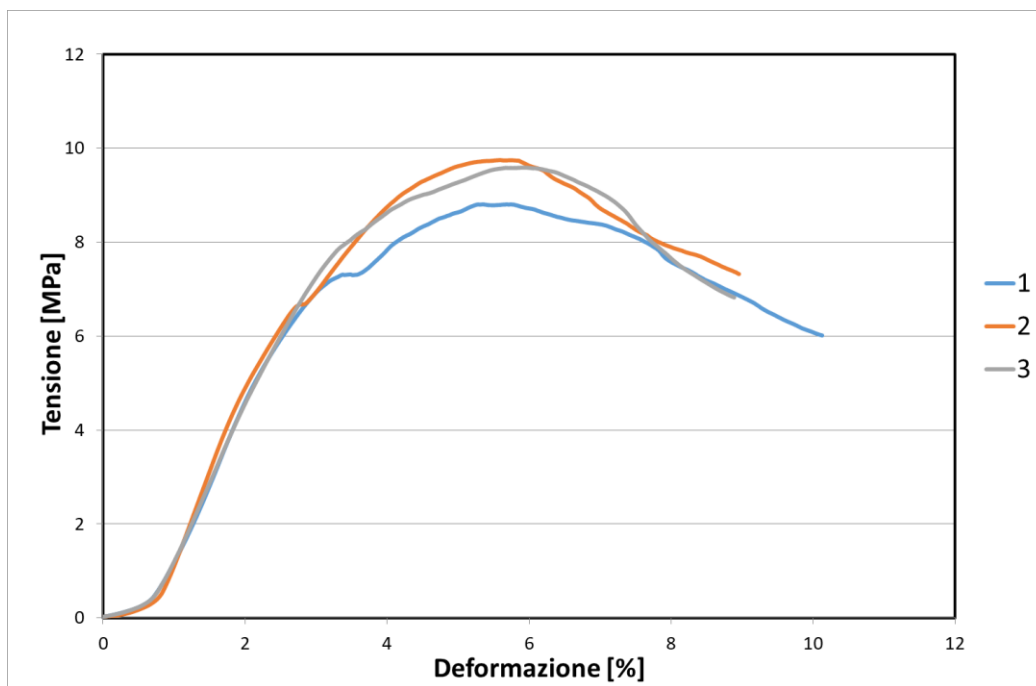


Figura 91: Grafico test di compressione della formulazione MK₃-1%

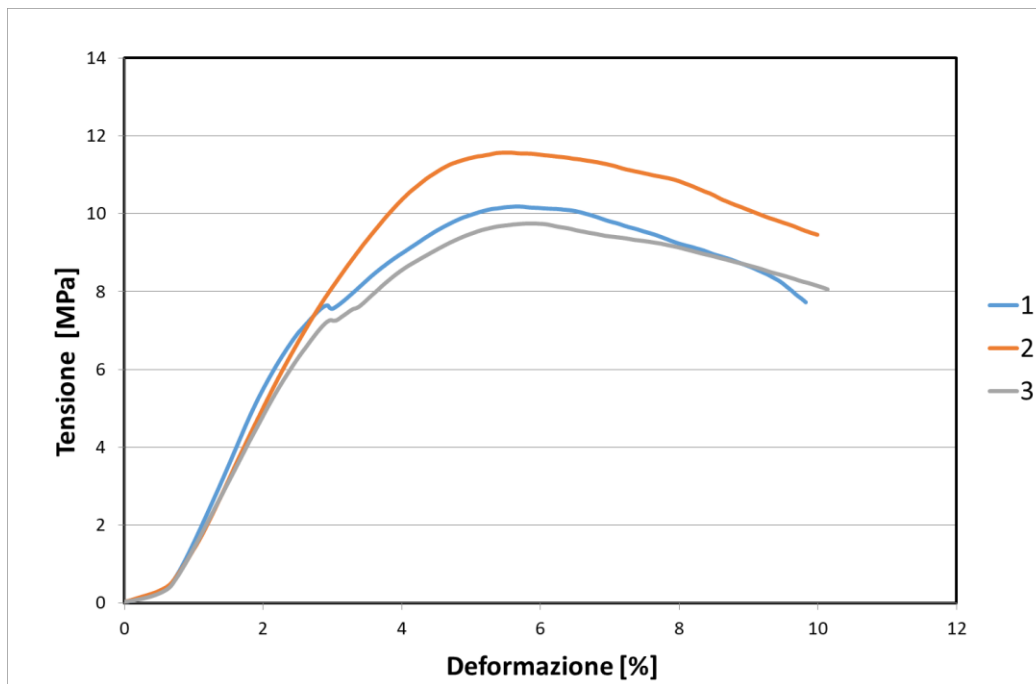


Figura 92: Grafico test di compressione della formulazione MK₃-2%

La figura 93 mostra i risultati delle prove di compressione uniassiale eseguite nei campioni di controllo e nei campioni fibrorinforzati. Come si può notare dall'istogramma le resistenze alla compressione mostrano una riduzione del valore massimo all'introduzione delle fibre nel sistema ma un trend crescente all'aumentare della percentuale di fibre. In tutte le formulazioni si può notare la classica rottura a compressione a clessidra

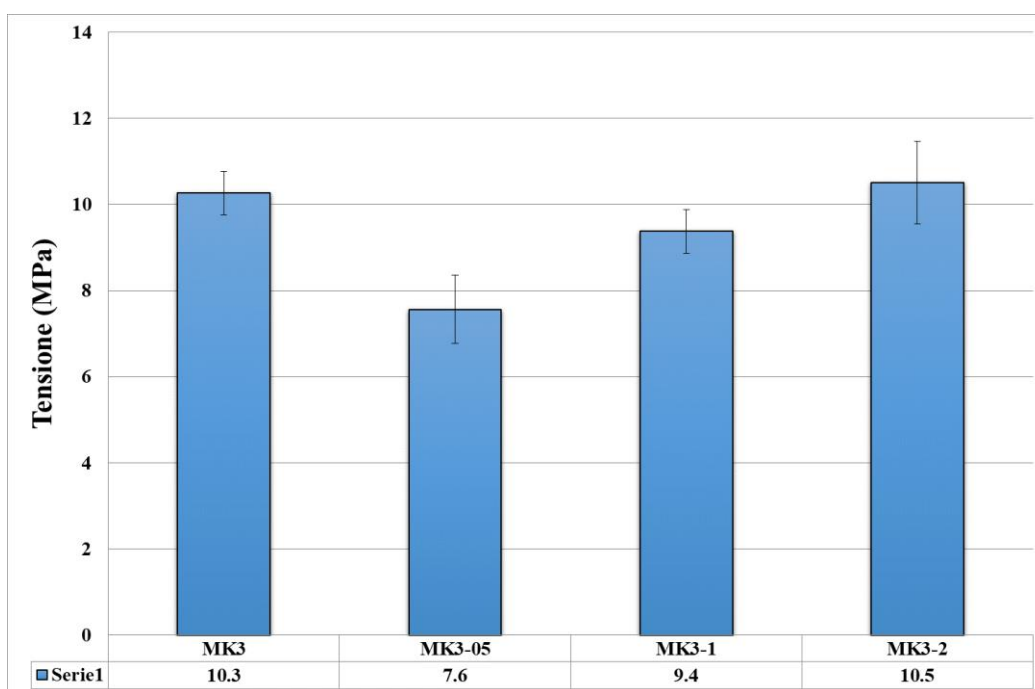


Figura 93: Resistenza massima a compressione a 28 giorni, per le 3 formulazioni

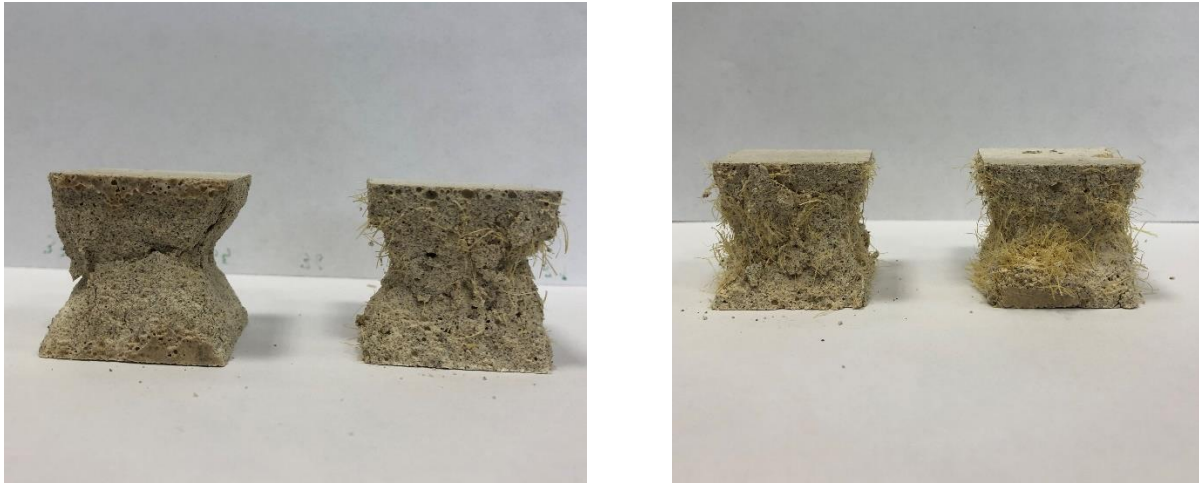


Figura 94: Campioni testati a compressione. Rottura a clessidra

3.3.3 Prova di trazione indiretta

La prova meccanica di trazione indiretta effettuata sui compositi geopolimerici consiste nel comprimere trasversalmente un provino cilindrico portandolo a rottura per fessurazione parallela alla direzione di compressione, ciò corrisponde ad una compressione effettuata su due generatrici opposte. Infatti, per effetto Poisson, il provino cercherà di espandersi andando in trazione quasi uniforme per tutta la sezione mediana.

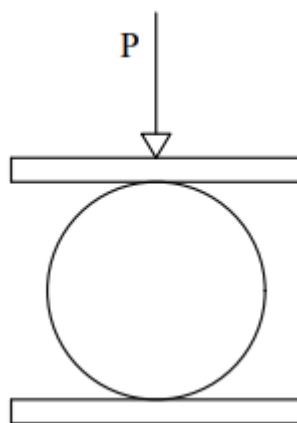


Figura 95: Schematizzazione prova di trazione indiretta

Per determinare il valore di resistenza a trazione del provino si applica la seguente formula:

$$f_{tb} = \frac{2 \cdot P}{\pi \cdot D \cdot L}$$

in cui,

- P è il carico applicato
- D è il diametro del provino cilindrico
- L è la lunghezza.

Il test è stato eseguito su sei provini, due per ogni gruppo di geopolimeri. Per ognuno sono stati misurati il diametro e la lunghezza da una media di tre misure.

Per la prova brasiliana sono stati considerati i seguenti parametri:

- Precarico applicato di 50N
- Velocità di incremento della pressione 0,05 N/mm²*s

Il provino precedentemente misurato viene posto su una base fissa e viene compresso dall'alto, registrando i valori di sforzo e abbassamento sul software. Tutti i test si sono fermati in seguito al raggiungimento del valore di resistenza massimo.



Figura 96: Esecuzione prova di trazione indiretta

Dai dati ricavati dal software e applicando la formula precedente si sono calcolati i valori di resistenza a trazione ad ogni step registrato in funzione allo sforzo applicato. In seguito vengono riportate le curve tensione/corsa per le 4 formulazioni.

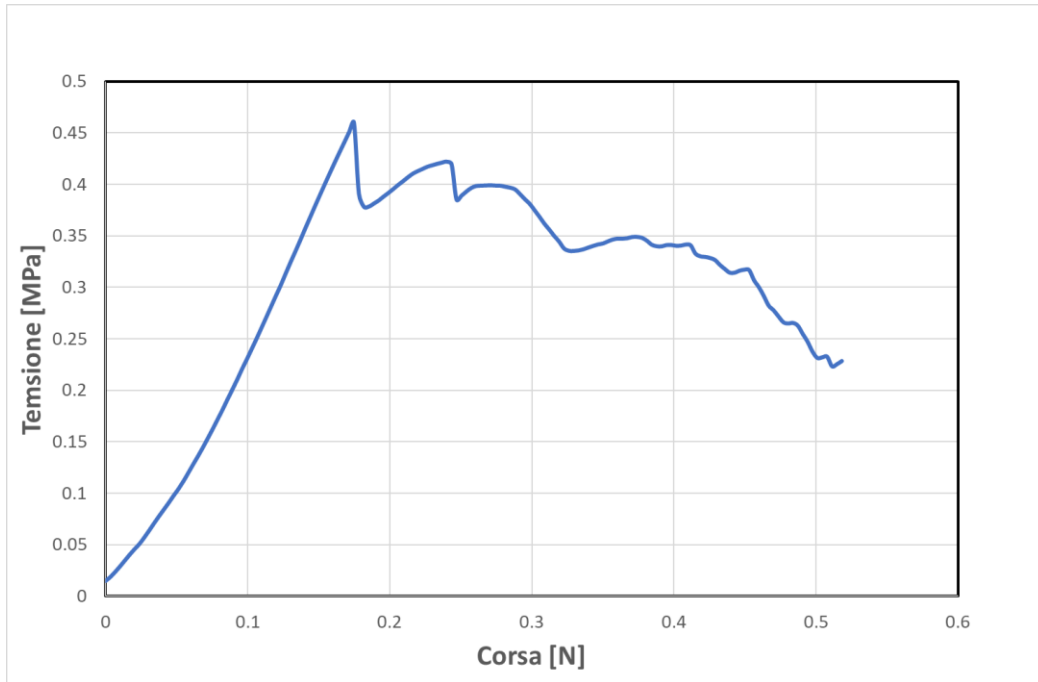


Figura 97: Grafico test di trazione indiretta della formulazione MK3

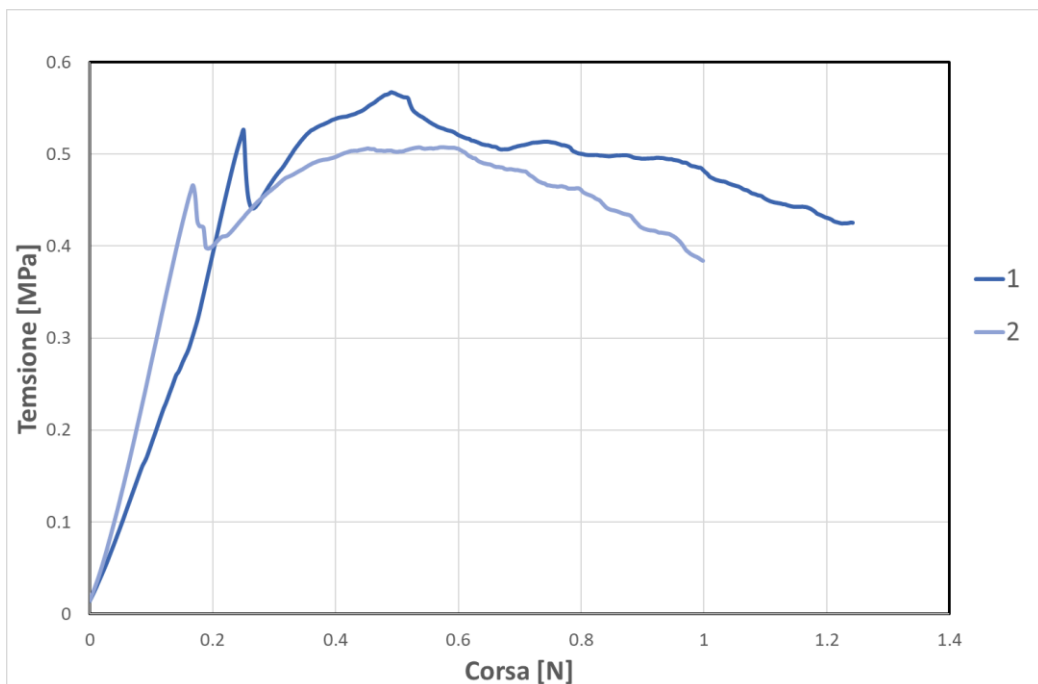


Figura 98: Grafico test di trazione indiretta della formulazione MK3-05%

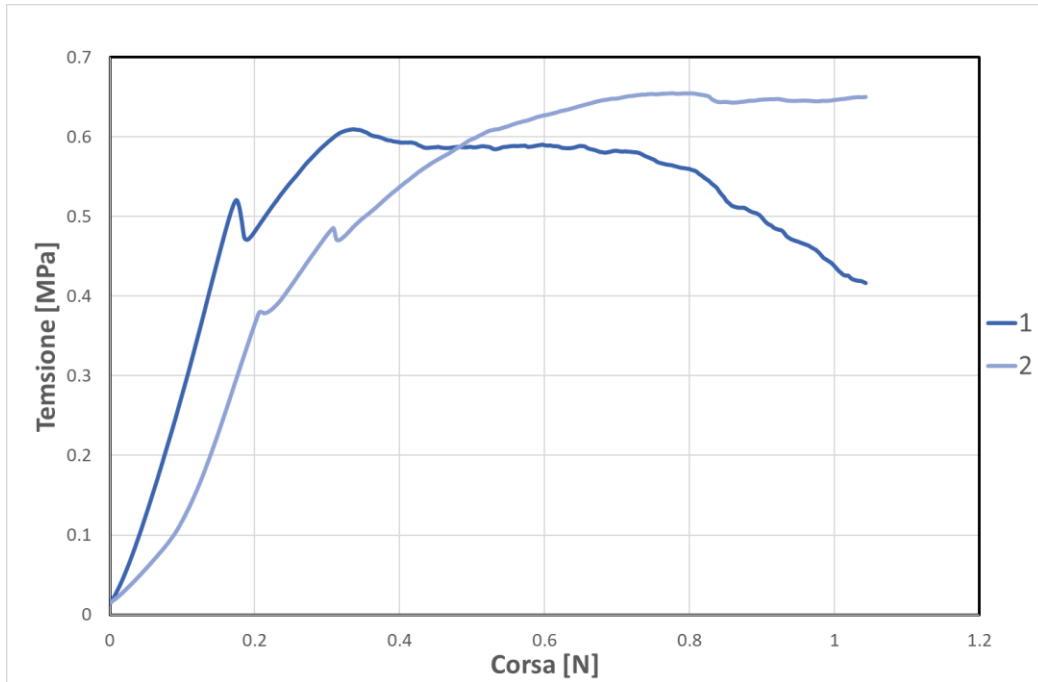


Figura 99: Grafico test di trazione indiretta della formulazione MK3-1%

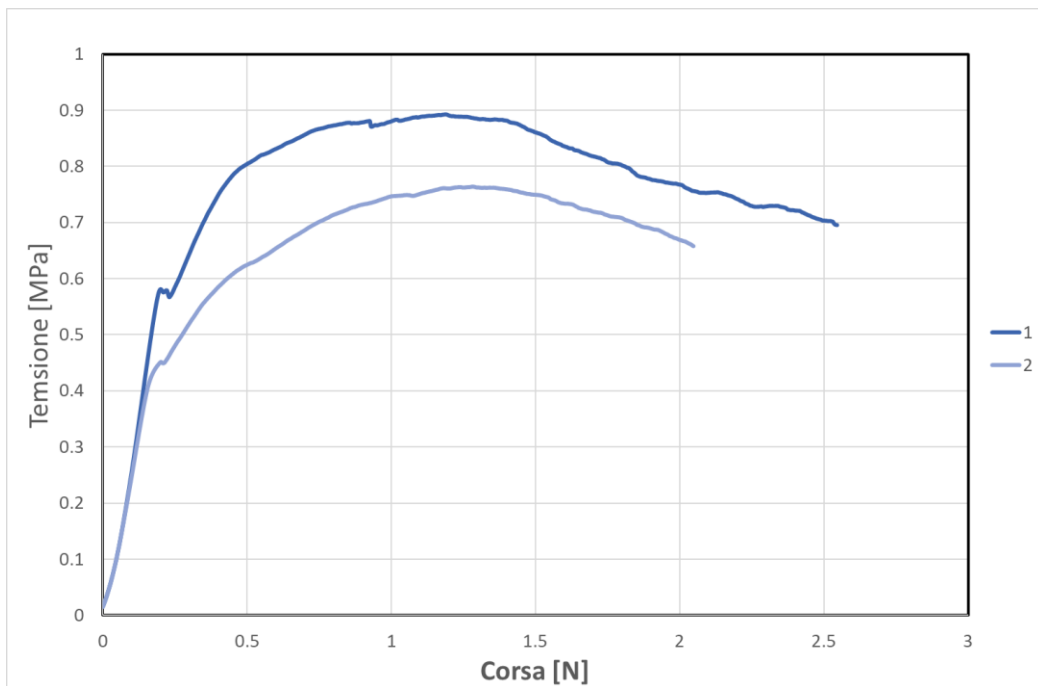


Figura 100: Grafico test di trazione indiretta della formulazione MK3-2%

I risultati dei test di trazione indiretta sono mostrati nella figura 101 indicano che l'aggiunta di fibre di Sisal ha migliorato il comportamento delle matrici testate sotto sollecitazioni di trazione indiretta. Analogamente a quanto osservato nei test di flessione, i compositi hanno mostrato un aumento della resistenza lineare rispetto al contenuto di fibre rispetto ai campioni di controllo.

Il test ha mostrato anche una modalità di rottura più duttile rispetto alla matrice di controllo. Il comportamento della rottura è caratterizzato da multicricche poiché le fibre consentono il trasferimento del carico dall'area fessurata ad altre parti intatte del campione.

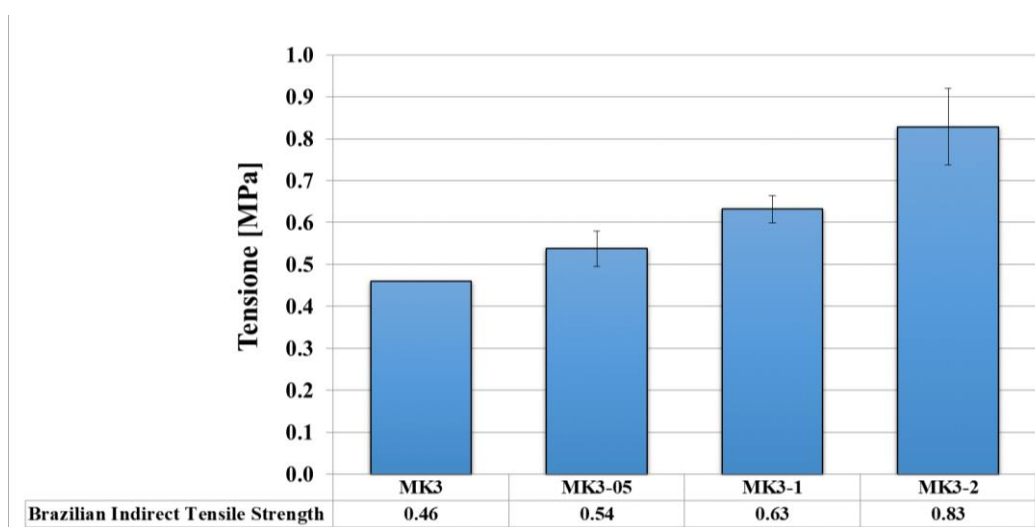


Figura: 101: Risultati prova di trazione indiretta a 28 giorni per le 4 formulazioni

3.4 Trattamento della fibra di Sisal

Il principale inconveniente nell'utilizzo di fibre naturali come rinforzo di matrici geopolimeriche è la scarsa compatibilità tra fibre e matrice. (43) (44) (45) (46) Queste caratteristiche si traducono in una bassa capacità di trasferire lo stress dalla matrice alla fibra, che sommata ai cambiamenti dimensionali delle fibre, in seguito a variazioni di umidità, che possono portare alla formazione di micro-cracking dei compositi, riducendone così le proprietà meccaniche. (47) (48) (49) Per migliorare l'adesione fibra-matrice, è necessario modificare la superficie della fibra, e questo avviene comunemente mediante trattamenti, quali: alcalinizzazione (ad esempio con NaOH), acetilazione, impregnazione con silani (50). Questi trattamenti richiedono l'uso di composti ad elevato impatto ambientale, i cui rifiuti e residui di lavorazione devono essere manipolati e smaltiti in modo appropriato. Questo limita l'applicabilità di questi metodi o riduce significativamente la sostenibilità del composito.

Inoltre, il miglioramento della matrice delle fibre mediante trattamenti chimici è solitamente ottenuto a scapito delle proprietà tensili delle fibre. Questa diminuzione può essere dovuta alla sostanziale

delignificazione e degradazione delle catene di cellulosa durante il trattamento, che di solito ha un effetto minore sull'estensione a rottura di queste fibre.

Studi precedenti, hanno analizzato l'influenza dei trattamenti alcalini, acetilici e silanici sulle proprietà tensili delle fibre naturali di canapa. (51) (52) I risultati sperimentali hanno mostrato che la resistenza a trazione delle fibre trattate chimicamente diminuisce rispetto alle fibre non trattate. In particolare, l'alcalinizzazione riduce la resistenza delle fibre, un'ulteriore acetilazione potrebbe recuperare parte della perdita di resistenza e il trattamento con silano porta ad un aumento della deformazione a rottura delle fibre.

Ad oggi, non è ancora stato effettuato un trattamento semplice ed ecologico basato sull'utilizzo di una soluzione acquosa di bicarbonato di sodio, senza l'aggiunta di altri composti, per migliorare le proprietà delle fibre naturali e la loro adesione ai geopolimeri. Questo lavoro si propone di indagare l'effetto di questo nuovo trattamento ecologico ed economico a base di soluzione di bicarbonato di sodio sulle proprietà della fibra di sisal e dei compositi geopolimerico basati su essa.

La scelta dell'utilizzo di questo sale è stata fatta in considerazione dei suoi aspetti positivi, in quanto: non corrosivo, non dannoso per l'uomo, di facile reperibilità e basso costo, minore pericolosità dei residui di lavorazione (53).

In seguito al trattamento si è studiata la morfologia superficiale della fibra di sisal mediante microscopia elettronica a scansione (SEM) e se ne è effettuata una caratterizzazione meccanica tramite trazione su singola fibra. In seguito, al fine di studiare l'effetto del trattamento proposto sull'adesione interfacciale della fibra di sisal con la malta geopolimerica sono stati eseguiti test di flessione, compressione, trazione indiretta e assorbimento e desorbimento.

In considerazione di quanto detto, è stato effettuato un trattamento alcalino sulle fibre di sisal immergendole in tre diverse soluzioni a concentrazione diversa di bicarbonato di sodio. Il trattamento chimico è stato effettuato per rimuovere parzialmente la lignina, l'emicellulosa e altri residui dalla superficie delle fibre, irruvidendo la loro superficie (54) (55) (56) (57).

La prima operazione svolta è stata quella di tagliare le fibre di sisal per una lunghezza di 25mm circa, considerando un quantitativo in peso totale di circa 60gr. In seguito, sono state preparate tre diverse soluzioni di acqua deionizzata con bicarbonato di sodio (NaHCO_3) in diverse percentuali per il trattamento della fibra, in particolare sono state scelte le percentuali in peso nominali di 2.5%, 5% e 10% che corrispondono a 26.3g, 52.6g e 105.2g per litro d'acqua. Queste concentrazioni sono state adottate sulla base di studi precedenti, che comunemente variano dall'1 al 10% in peso. È stato anche osservato sperimentalmente che queste concentrazioni determinano la rimozione controllata di alcuni costituenti della fibra e migliori proprietà meccaniche. Per concentrazioni superiori al 10% in peso,

si osserva comunemente un danno significativo alla struttura della fibra, che si traduce in un deterioramento delle sue prestazioni meccaniche.



Figura 102: Preparazione trattamento delle fibre

Una volta disciolte completamente le tre quantità di bicarbonato di sodio nei 3 recipienti contenenti 1 litro di acqua deionizzata vi sono state inserite in ciascuno 20g di fibra mantenendole immerse per 5 giorni.

Alla fine del processo di trattamento le fibre sono state risciacquate più volte con acqua deionizzata per rimuovere l'eccesso di NaHCO_3 dalla superficie per poi essere poste ad essiccare in un forno da laboratorio ad una temperatura di 50°C per 24 h.

3.4.1 Caratterizzazione meccanica delle fibre tratte

Trascorso il periodo di essiccamento, le 3 tipologie di fibre sono state caratterizzate meccanicamente tramite prova di trazione uniassiale analogamente alle fibre non trattate, mantenendo invariati i parametri di prova:

- 1mm/ min fino al 0.2% (0.2% di 70mm equivale a 140micron), corrispondente a 10 secondi;
- 5mm/min dopo lo 0.2%.

Fibre trattate con NaHCO ₃ al 2,5%									
N°fibra	Misura diametro			Media	N°fibra	Misura diametro			Media
	1	2	3			1	2	3	
1	0,09	0,087	0,085	0,087	27	0,086	0,16	0,14	0,129
2	0,106	0,085	0,107	0,099	28	0,089	0,085	0,081	0,085
3	0,062	0,057	0,038	0,052	29	0,074	0,118	0,074	0,089
4	0,108	0,125	0,077	0,103	30	0,095	0,082	0,1	0,092
5	0,147	0,165	0,128	0,147	31	0,068	0,101	0,083	0,084
6	0,08	0,079	0,092	0,084	32	0,091	0,158	0,175	0,141
7	0,04	0,052	0,043	0,045	33	0,085	0,095	0,072	0,084
8	0,086	0,085	0,089	0,087	34	0,096	0,095	0,185	0,125
9	0,093	0,105	0,091	0,096	35	0,081	0,098	0,061	0,080
10	0,121	0,122	0,093	0,112	36	0,042	0,06	0,06	0,054
11	0,139	0,147	0,183	0,156	37	0,142	0,143	0,116	0,134
12	0,128	0,13	0,124	0,127	38	0,096	0,064	0,077	0,079
13	0,13	0,114	0,102	0,115	39	0,149	0,147	0,174	0,157
14	0,085	0,085	0,084	0,085	40	0,103	0,063	0,07	0,079
15	0,091	0,104	0,108	0,101	41	0,108	0,211	0,179	0,166
16	0,111	0,125	0,065	0,100	42	0,081	0,075	0,087	0,081
17	0,104	0,1	0,105	0,103	43	0,092	0,086	0,091	0,090
18	0,09	0,088	0,101	0,093	44	0,101	0,138	0,1	0,113
19	0,175	0,166	0,175	0,172	45	0,061	0,096	0,078	0,078
20	0,162	0,167	0,082	0,137	46	0,1	0,11	0,066	0,092
21	0,138	0,159	0,152	0,150	47	0,119	0,132	0,122	0,124
22	0,105	0,124	0,072	0,100	48	0,108	0,105	0,128	0,114
23	0,137	0,14	0,138	0,138	49	0,135	0,136	0,133	0,135
24	0,076	0,079	0,093	0,083	50	0,164	0,158	0,167	0,163
25	0,134	0,157	0,156	0,149	51	0,069	0,099	0,077	0,082
26	0,114	0,1	0,092	0,102	52	0,054	0,085	0,066	0,068
									Prove non valide

Tabella 27: Dimensioni fibre trattate con soluzione di NaHCO₃ al 2,5%

Fibre trattate con NaHCO ₃ al 5%									
N°fibra	Misura diametro			Media	N°fibra	Misura diametro			Media
	1	2	3			1	2	3	
1	0,148	0,162	0,129	0,146	29	0,145	0,088	0,131	0,121
2	0,082	0,095	0,078	0,085	30	0,133	0,095	0,159	0,129
3	0,099	0,091	0,088	0,093	31	0,086	0,06	0,108	0,085
4	0,151	0,083	0,087	0,107	32	0,058	0,068	0,054	0,060
5	0,134	0,139	0,099	0,124	33	0,091	0,087	0,103	0,094
6	0,12	0,101	0,118	0,113	34	0,158	0,132	0,122	0,137
7	0,055	0,083	0,059	0,066	35	0,139	0,113	0,154	0,135
8	0,085	0,089	0,108	0,094	36	0,157	0,183	0,221	0,187
9	0,162	0,097	0,094	0,118	37	0,098	0,121	0,148	0,122
10	0,098	0,208	0,092	0,133	38	0,183	0,092	0,139	0,138
11	0,086	0,181	0,093	0,120	39	0,091	0,088	0,086	0,088
12	0,097	0,195	0,177	0,156	40	0,094	0,098	0,101	0,098
13	0,079	0,083	0,133	0,098	41	0,096	0,08	0,054	0,077
14	0,085	0,146	0,099	0,110	42	0,102	0,159	0,088	0,116
15	0,08	0,097	0,148	0,108	43	0,165	0,126	0,134	0,142
16	0,124	0,15	0,151	0,142	44	0,17	0,169	0,134	0,158
17	0,06	0,062	0,056	0,059	45	0,136	0,088	0,112	0,112
18	0,15	0,137	0,118	0,135	46	0,141	0,096	0,178	0,138
19	0,145	0,135	0,071	0,117	47	0,09	0,082	0,16	0,111
20	0,164	0,141	0,097	0,134	48	0,146	0,09	0,099	0,112
21	0,045	0,046	0,044	0,045	49	0,109	0,128	0,127	0,121
22	0,066	0,075	0,121	0,087	50	0,054	0,054	0,052	0,053
23	0,084	0,151	0,128	0,121	51	0,13	0,091	0,089	0,103
24	0,124	0,105	0,129	0,119	52	0,086	0,107	0,073	0,089
25	0,185	0,095	0,141	0,140	53	0,091	0,082	0,093	0,089
26	0,084	0,083	0,091	0,086	54	0,077	0,104	0,084	0,088
27	0,088	0,08	0,099	0,089	55	0,072	0,07	0,106	0,083
28	0,087	0,144	0,148	0,126	56	0,15	0,132	0,152	0,145
									Prove non valide

Tabella 28: Dimensioni fibre trattate con soluzione di NaHCO₃ al 5%

Fibre trattate con NaHCO ₃ al 10%									
N°fibra	Misura diametro			Media	N°fibra	Misura diametro			Media
	1	2	3			1	2	3	
1	0,11	0,196	0,172	0,159	27	0,077	0,084	0,075	0,079
2	0,113	0,055	0,056	0,075	28	0,057	0,066	0,063	0,062
3	0,075	0,074	0,069	0,073	29	0,083	0,165	0,082	0,110
4	0,084	0,085	0,078	0,082	30	0,065	0,125	0,081	0,090
5	0,091	0,082	0,112	0,095	31	0,107	0,101	0,085	0,098
6	0,09	0,117	0,072	0,093	32	0,066	0,061	0,063	0,063
7	0,052	0,049	0,051	0,051	33	0,138	0,159	0,143	0,147
8	0,099	0,067	0,085	0,084	34	0,035	0,04	0,054	0,043
9	0,096	0,134	0,09	0,107	35	0,132	0,129	0,111	0,124
10	0,174	0,155	0,188	0,172	36	0,082	0,093	0,09	0,088
11	0,039	0,1	0,13	0,090	37	0,091	0,163	0,161	0,138
12	0,126	0,076	0,085	0,096	38	0,138	0,103	0,079	0,107
13	0,104	0,103	0,106	0,104	39	0,086	0,084	0,112	0,094
14	0,169	0,129	0,134	0,144	40	0,136	0,14	0,12	0,132
15	0,084	0,075	0,079	0,079	41	0,064	0,056	0,061	0,060
16	0,182	0,22	0,11	0,171	42	0,07	0,091	0,076	0,079
17	0,109	0,126	0,096	0,110	43	0,183	0,188	0,142	0,171
18	0,106	0,107	0,12	0,111	44	0,153	0,142	0,104	0,133
19	0,18	0,223	0,232	0,212	45	0,089	0,086	0,119	0,098
20	0,15	0,172	0,179	0,167	46	0,167	0,149	0,124	0,147
21	0,163	0,178	0,131	0,157	47	0,091	0,094	0,084	0,090
22	0,191	0,16	0,127	0,159	48	0,082	0,094	0,139	0,105
23	0,149	0,197	0,245	0,197	49	0,092	0,088	0,091	0,090
24	0,187	0,136	0,097	0,140	50	0,126	0,151	0,147	0,141
25	0,069	0,072	0,144	0,095	51	0,11	0,138	0,16	0,136
26	0,136	0,134	0,216	0,162	52	0,079	0,093	0,144	0,105
									Prove non valide

Tabella 29: Dimensioni fibre trattate con soluzione di NaHCO₃ al 10%

Per tutte le fibre si sono individuati i valori massimi di tensione e deformazione e questi sono stati mediati in considerazione dei quattro gruppi di fibre, in modo da determinare un valore di tensione massima media e di deformazione massima media per ogni gruppo, considerando un range di errore pari alla deviazione standard.

Dagli istogrammi riportati in seguito si nota che in termini di tensione a trazione il trattamento sulla singola fibra non ha apportato miglioramenti ma decrementi; infatti, i valori di tensione massima media per le fibre trattate sono tutti inferiori, per un range di 190-155 MPa, rispetto alle fibre non trattate, e quali presentavano una resistenza media alla trazione uniassiale di 1037 MPa, questa riduzione non è però significativa considerata l'elevata variabilità del dato.

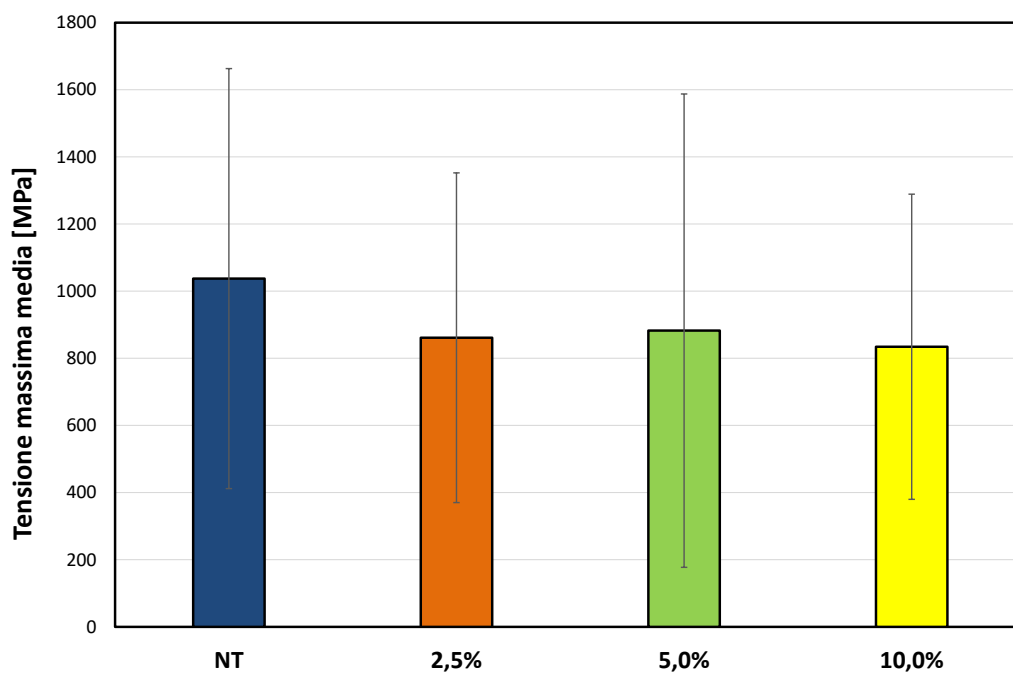


Figura 103: Istogramma tensioni massime medie della prova a trazione su fibra

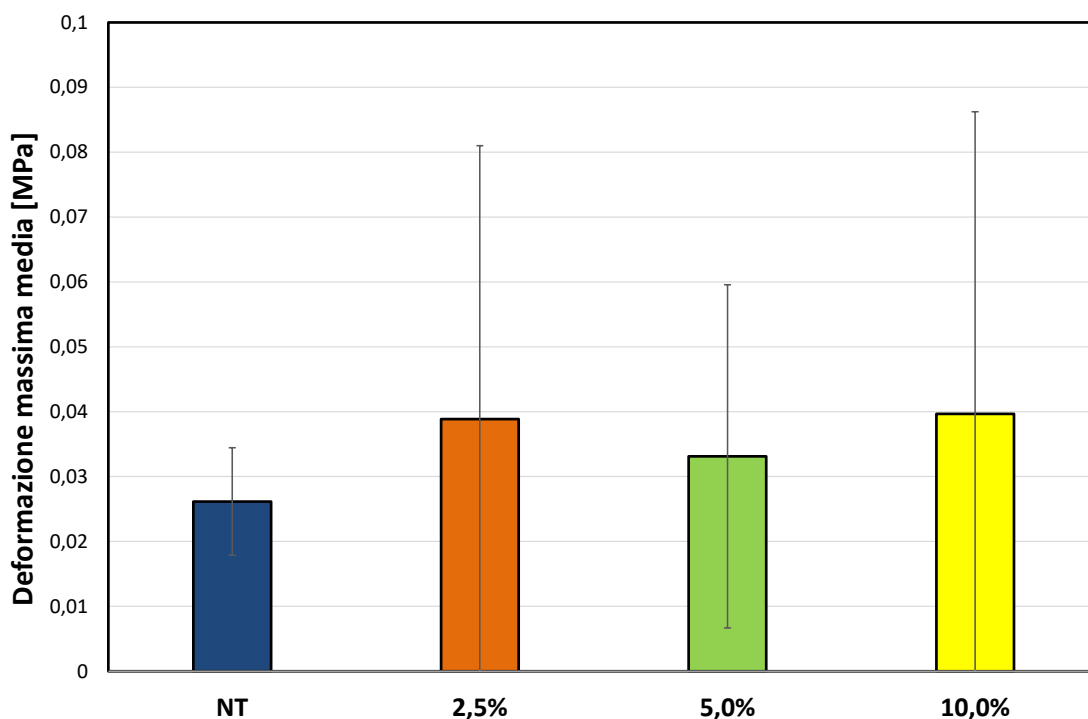


Figura 104: Istogramma deformazioni massime medie della prova a trazione su fibra

Per quanto riguarda la deformazione, dalla figura 104 si osserva che tutte le fibre che hanno subito un trattamento hanno visto allungarsi il tratto plastico della curva sforzo deformazione. In particolare,

il migliore risultato si è ottenuto dalle fibre trattate con la soluzione al 10% di NaHCO_3 , che hanno aumentato la loro deformazione massima media di circa il 54% rispetto alle fibre non trattate.

Dai tre istogrammi si può vedere che tutte le fibre di sisal trattate con alcali hanno mostrato una diminuzione della resistenza alla trazione e del modulo di Young fino al 20% e al 25%, rispettivamente, e un aumento fino al 54% dell'allungamento a rottura rispetto alle fibre non trattate fibra.

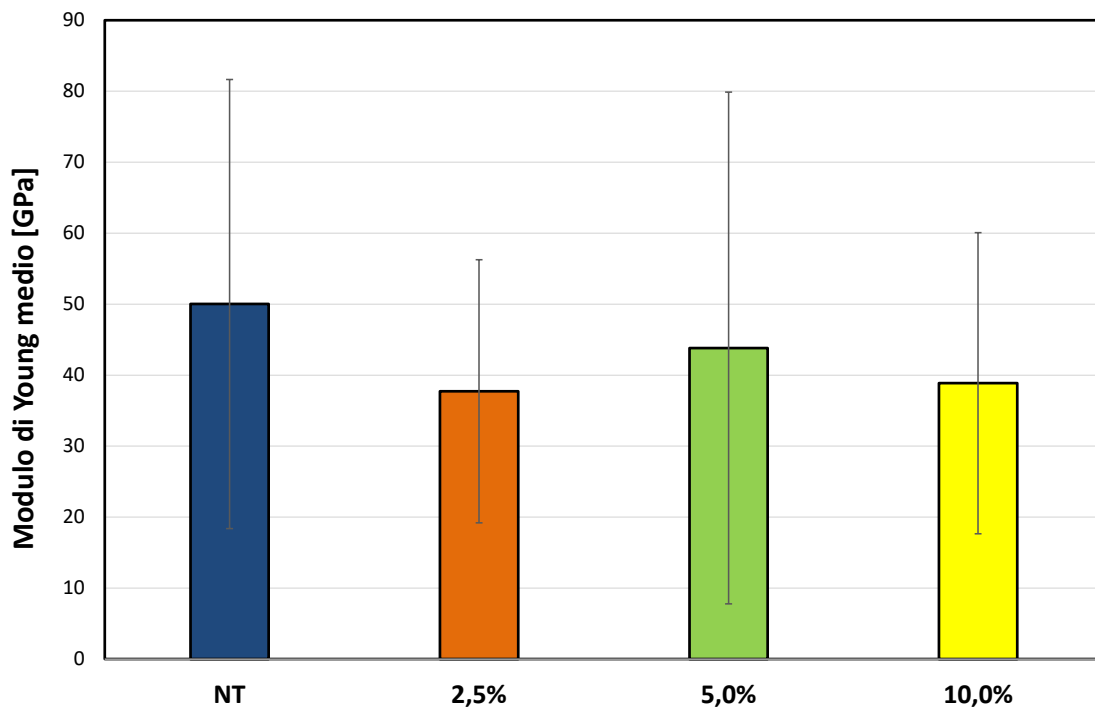


Figura 105: Istogramma moduli di Young della prova a trazione su fibra

Dalle prove di trazione si mostra che le fibre di sisal hanno un comportamento fragile con una caduta di carico corrispondente alla rottura della fibra. Nella quale, la dispersione che caratterizza i dati è dovuta alla natura delle fibre, ovvero dalle condizioni del terreno, dal processo di estrazione e i difetti che influenzano profondamente le prestazioni delle fibre.

3.4.2 Compositi geopolimerici con fibre di Sisal trattate

Il confezionamento dei compositi con fibre trattate è avvenuto seguendo una determinata procedura di miscelazione dei costituenti identica a quella usata per la caratterizzazione precedente, per primi si sono uniti il metacaolino, la sabbia e il silicato di potassio, in seguito si è versato con cautela l'attivatore alcalino di idrossido di potassio e infine la fibra, il tutto mescolando fino ad ottenere un composto omogeneo disperdendo al meglio la fibra evitando la formazione di grumi.

In seguito, vengono illustrate le quantità dei costituenti utilizzate per la formazione dei provini:

PRECURSORE (g)	SABBIA (g)	ATTIVATORE 7 Mol (g)	SILICATO DI K (g)	FIBRA (g)
430,5	843,8	444,5	215,2	17,22

Tabella 30: Quantità utilizzate per il confezionamento dei campioni

Si è considerato di realizzare tre composti, uno per ogni percentuale di trattamento diverso della fibra, per un totale di 9 provini parallelepipedi (40x40x160mm³) e 6 provini cilindrici (h=60mm, d=40mm). Tutti i provini sono realizzati con un contenuto di fibre trattate pari al 2% in peso, corrispondente a 17,22g. La scelta di mantenere fissa questa percentuale di fibra è dipesa dai risultati precedenti dove è stato riscontrato che i geopolimeri con il 2% in peso di fibra hanno ottenuto i migliori risultati rispetto alle miscele a 0,5%, 1% e 1,5%. Inoltre, un contenuto di fibre superiore al 2% nell'impasto diminuiva notevolmente la lavorabilità dell'impasto.

Prima di versare la malta geopolimerica negli stampi, su di essi è stato applicato un olio distaccante in modo da facilitare in seguito la sformatura dei provini.

Tutti i provini, dopo essere stati colati negli stampi venivano battuti per dieci volte sul piano di lavoro, per evitare la formazione di bolle d'aria al loro interno. Il confezionamento e il successivo tempo di posa sono avvenuti in ambiente a temperatura e umidità controllata. Trascorsi 3 giorni i campioni sono stati tolti dagli stampi e posti a maturare fino al ventottesimo giorno per assicurare che il processo di geopolimerizzazione si completo.

Trascorso il periodo di geopolimerizzazione, le 3 tipologie di composito sono state caratterizzate meccanicamente tramite prova flessione a tre punti, compressione e trazione indiretta analogamente ai compositi caratterizzati con fibre non trattate, mantenendo invariati i parametri di prova.

Di seguito vengono riportati i risultati del test a flessione su tre punti per le 3 formulazioni.



Figura 106: Campioni durante test di flessione

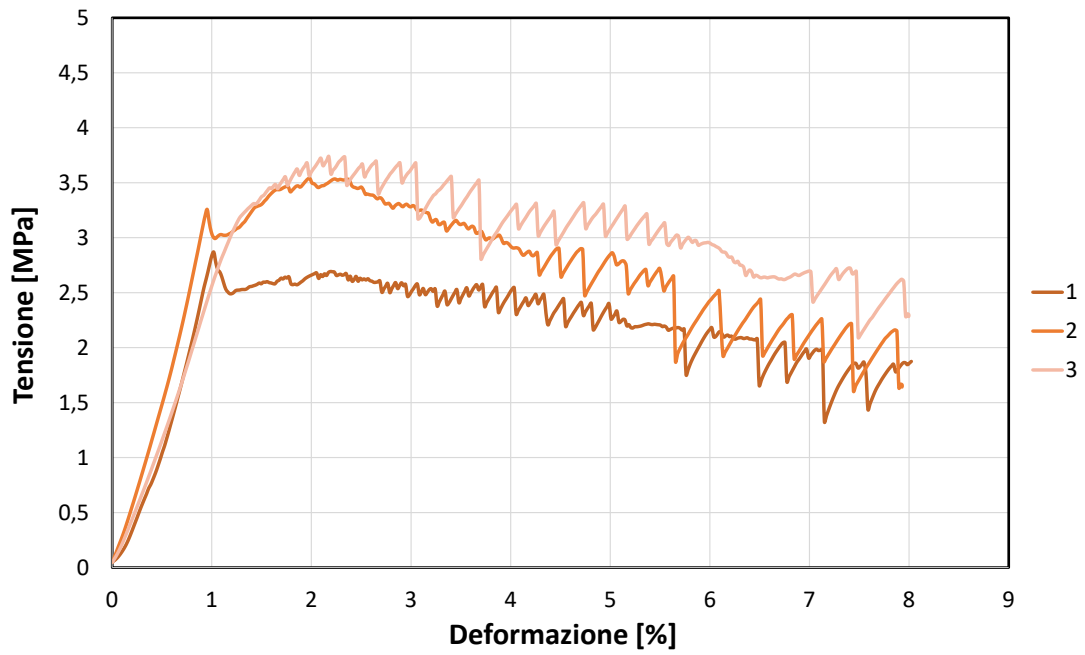


Figura 107: Grafico test di flessione della formulazione MK₃- 2,5%

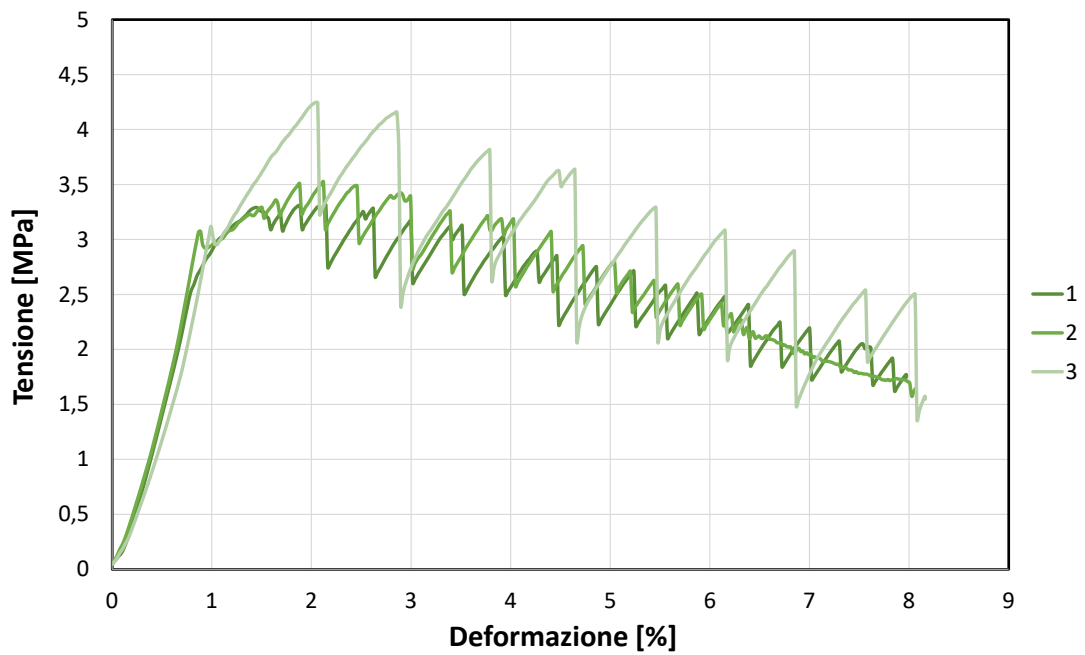


Figura 108: Grafico test di flessione della formulazione MK₃-5%

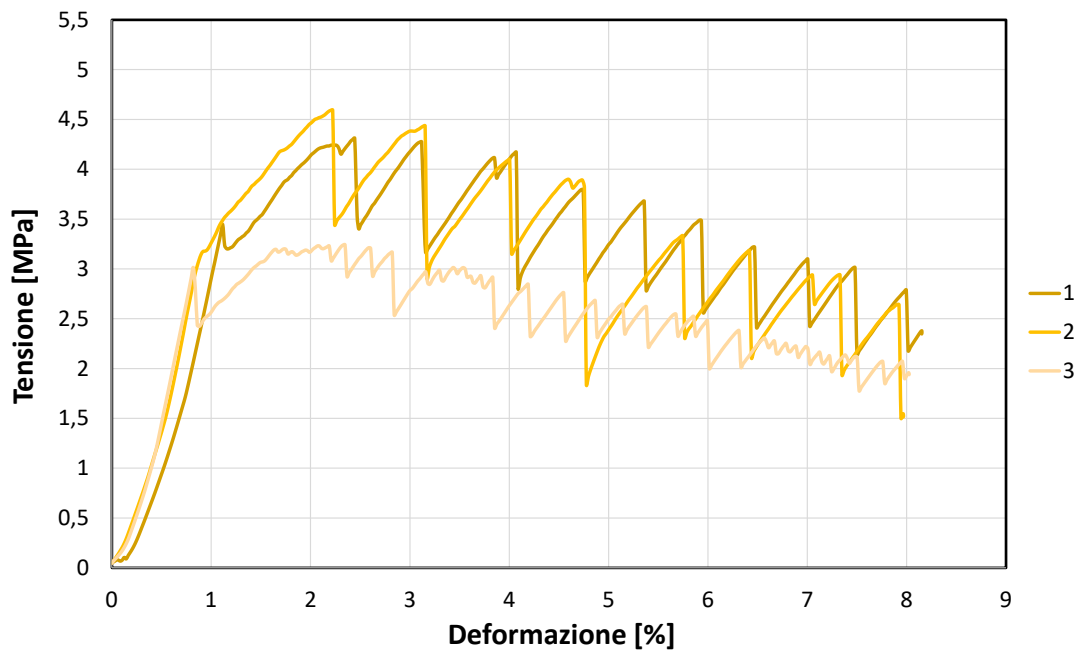


Figura 109: Grafico test di flessione della formulazione MK₃-10%

Come per i compositi geopolimerici senza fibre trattate si può notare una tensione massima, ovvero il picco, in corrispondenza di una deformazione di circa il 2%. Inoltre, il geopolimero non ha una rottura fragile, ma continua ad offrire una resistenza via via decrescente all'aumentare della deformazione. Quindi le fibre danno di sicuro un apporto positivo in termini di capacità deformativa, portando il materiale ad acquisire un significativo comportamento plastico, o pseudo plastico.

Nella tabella riportate sotto è possibile avere una panoramica generale dei valori di resistenza massima ricavati dai tre provini per ogni gruppo di geopolimero rinforzato con fibre trattate e con la rispettiva tensione massima media in MPa e deviazione standard

Provini	σ_{max}	$\sigma_{max,med}$	$S\sigma$	Coeff. $S\sigma$ (%)
MK3_2_1	3,04	2,46	0,581	23,645
MK3_2_2	2,45			
MK3_2_3	1,88			
MK3_2_2,5_1	2,87	3,38	0,456	13,475
MK3_2_2,5_2	3,54			
MK3_2_2,5_3	3,74			
MK3_2_5_1	3,31	3,69	0,490	13,249
MK3_2_5_2	3,52			
MK3_2_5_3	4,25			
MK3_2_10_1	4,31	4,05	0,714	17,631
MK3_2_10_2	4,59			
MK3_2_10_3	3,24			

Tabella 31: Risultati prova a flessione su tre punti

Osservando i dati si nota che per tutti e quattro i gruppi di geopolimero i valori di resistenza ricavati si discostano di poco dal valore medio e il calcolo della deviazione standard conferma questo dato, in quanto c'è una bassa variabilità dei dati considerando che la deviazione standard è piccola rispetto al valore della media. Questo comportamento uniforme rispetto alla media conferisce una buona attendibilità alle altre analisi che seguiranno.

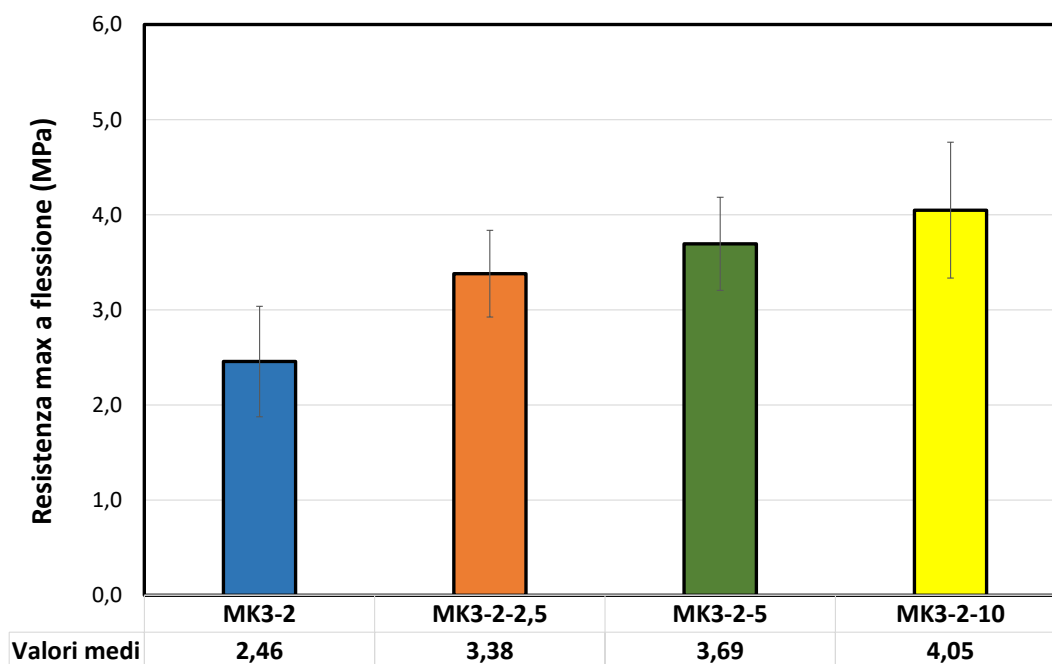


Figura 110: Resistenza massima a flessione a 28 giorni

Nell'istogramma in figura 110, si può notare che, i valori di resistenza massima media a flessione subiscono un incremento all'aumentare della percentuale di trattamento applicato alle fibre. Si può

già ben notare un miglioramento della resistenza del 37% considerando un geopolimero rinforzato da fibre di sisal trattate con idrossido di sodio al 2,5% (MK_{3_2_2,5}) rispetto allo stesso materiale ma senza alcun trattamento sul rinforzo (MK_{3_2}).

In particolare, si ottiene miglioramento massimo delle prestazioni, corrispondente al 65%, tra il geopolimero MK_{3_2} e il MK_{3_2_10}, passando da un valore medio di 2.46 Mpa a 4.05Mpa.

Dopo la caratterizzazione flessionale i compositi sono stati testati tramite prova di compressione monoassiale. I parametri di prova sono rimasti invariati rispetto ai test di compressione dei compositi geopolimerici con fibre non trattate. I campioni testati derivano dalla rottura in due parti del campione prismatico testato a flessione su tre punti. Si riportano in seguito le curve tensione-deformazione per le 3 formulazioni testate.

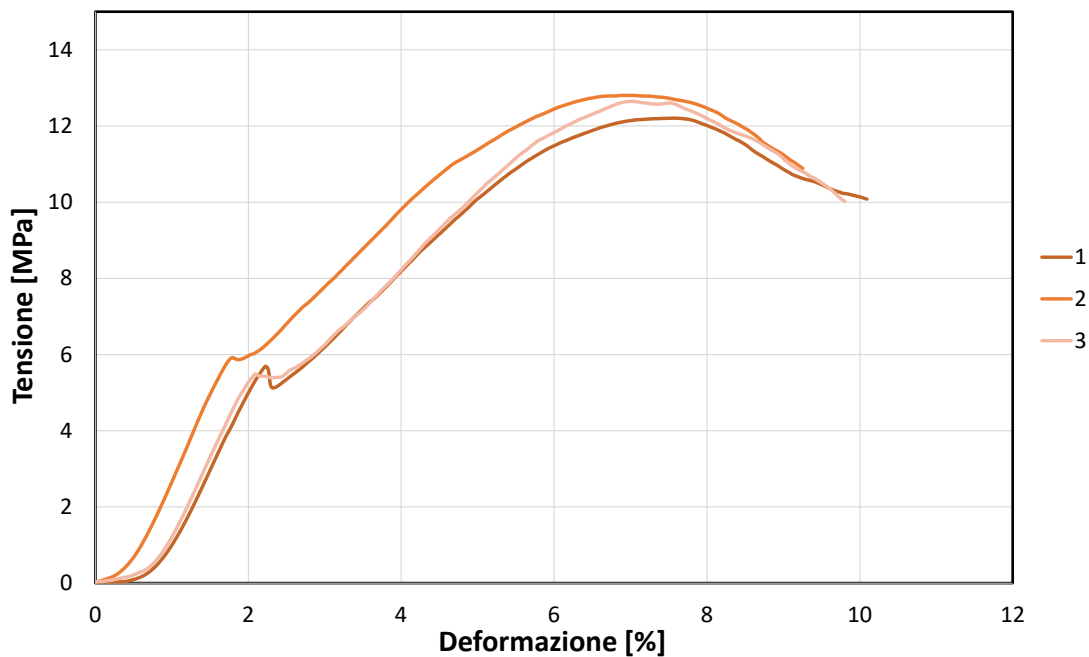


Figura 111: Grafico test di compressione della formulazione MK_{3-2,5%}

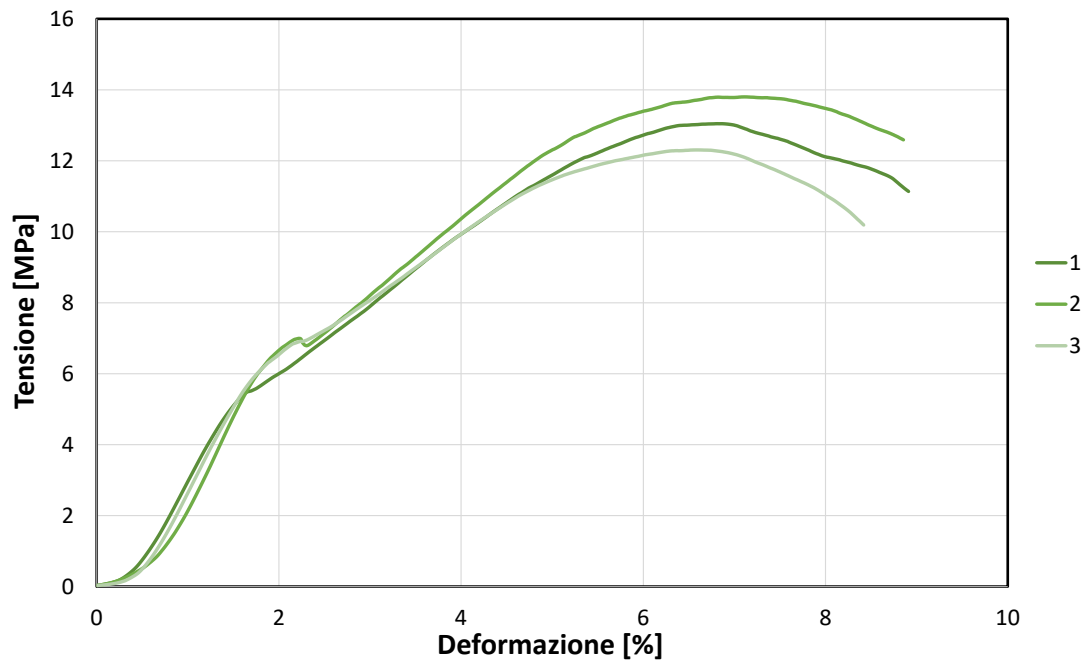


Figura 112: Grafico test di compressione della formulazione MK₃-5%

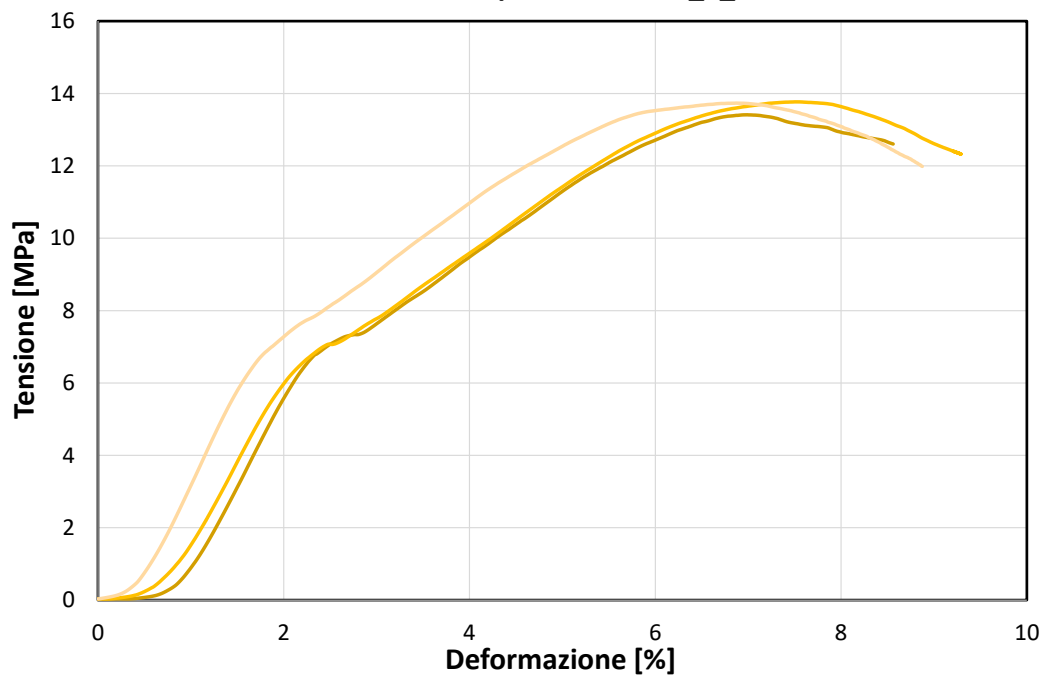


Figura 113: Grafico test di compressione della formulazione MK₃-10%

Osservando le diverse curve dei campioni si può notare la differenza nel passaggio tra stato elastico e snervamento che nei provini con il rinforzo pretrattato è più accentuato, avendo un cambio di pendenza maggiore. Inoltre, sempre in quest'ultimi, la tensione massima si raggiunge mediamente con una deformazione al 6-8%, invece per i provini con sisal non trattata viene raggiunta ad una deformazione corrispondente minore, del 4-6%.

Provini	σ_{\max}	$\sigma_{\max,med}$	$S\sigma$	Coeff. $S\sigma(\%)$
MK3_2_1	10,18	10,52	1,022	9,7
MK3_2_2	11,66			
MK3_2_3	9,71			
MK3_2_2,5_1	12,21	12,55	0,311	2,5
MK3_2_2,5_2	12,8			
MK3_2_2,5_3	12,65			
MK3_2_5_1	13,04	13,05	0,748	5,7
MK3_2_5_2	13,8			
MK3_2_5_3	12,3			
MK3_2_10_1	13,41	13,64	0,197	1,4
MK3_2_10_2	13,77			
MK3_2_10_3	13,73			

Tabella 31: Risultati prova a compressione

Dai valori di tensione ottenuti si nota che per tutti e 4 i gruppi di geopolimero le resistenze ricavate si discostano di poco dal valore medio e il calcolo della deviazione standard conferma questo dato, in quanto c'è una bassa variabilità dei dati considerando che la deviazione standard è piccola rispetto al valore della media, specialmente per i campioni MK_{3_2_10} per i quali si ha una deviazione standard quasi 1/100 della tensione massima media.

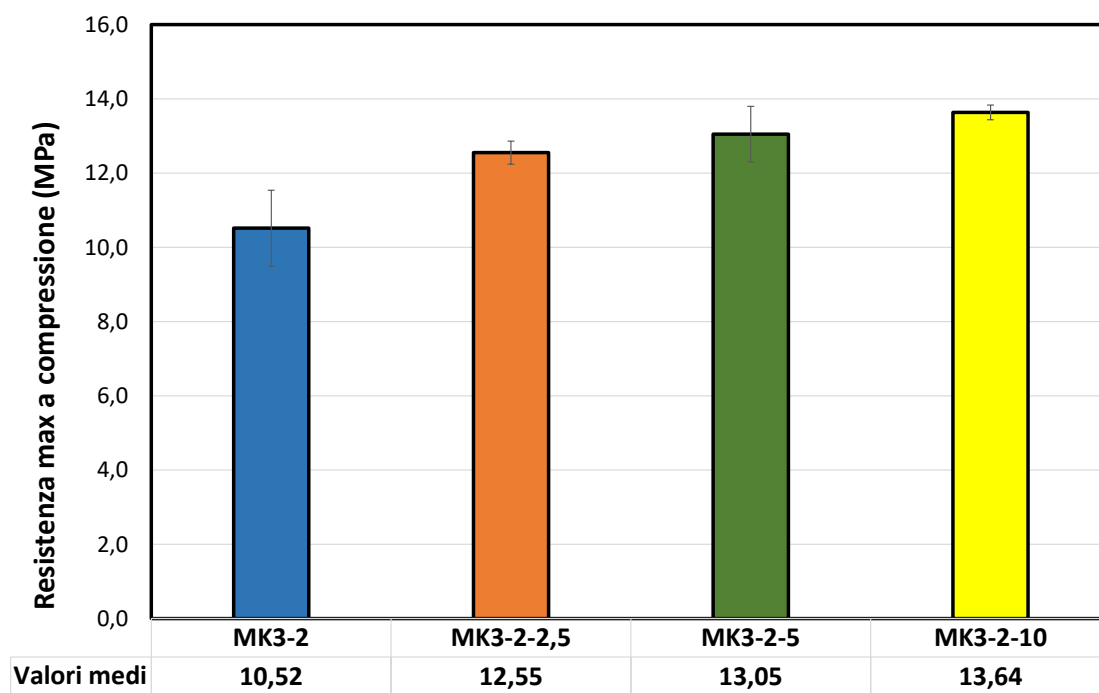


Figura 114: Resistenza massima alla compressione a 28 giorni

Dagli istogrammi per la compressione in figura 114 si può osservare che si mantiene un trend crescente dei risultati all'aumentare della percentuale di trattamento sulle fibre, ottenendo fino ad un aumento di circa il 30% della resistenza massima a compressione per i provini MK₃_2_10.

Per la determinazione della trazione indiretta sono stati eseguiti dei test su provini cilindrici analoghi a quelli dei compositi geopolimerici rinforzati con fibre non trattate. Sono riportate in seguito le curve tensione deformazione ricavate dai test. Il test è stato eseguito su sei provini, due per ogni gruppo di geopolimeri. Per ognuno sono stati misurati il diametro e la lunghezza da una media di tre misure.

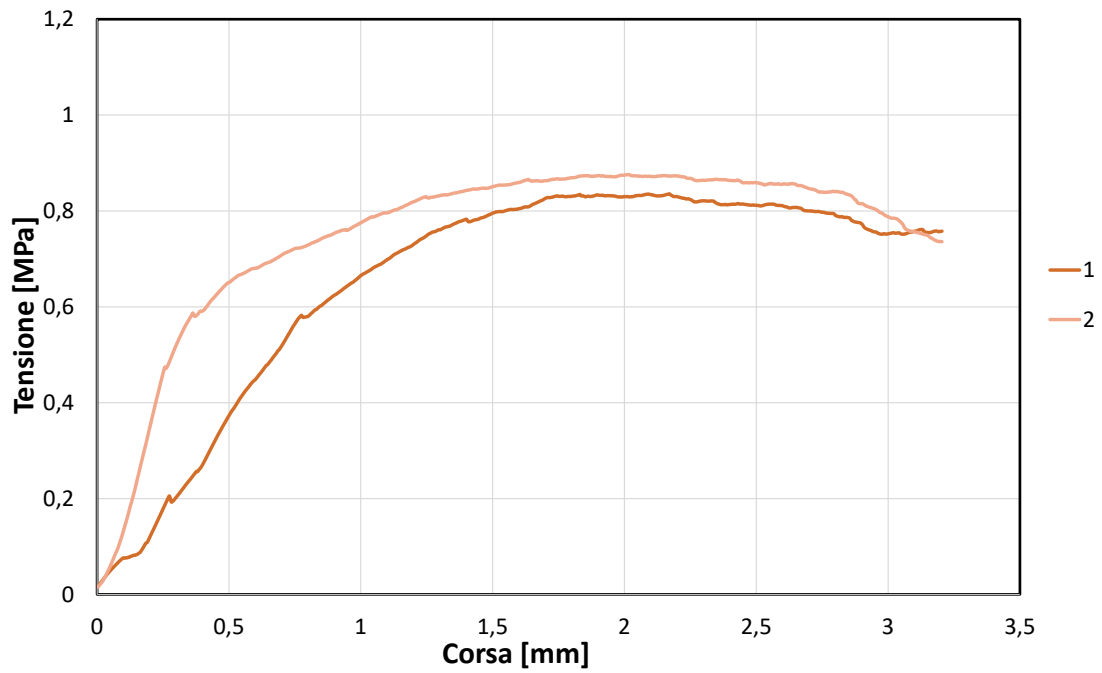


Figura 115: Grafico test di trazione indiretta della formulazione MK3-2,5%

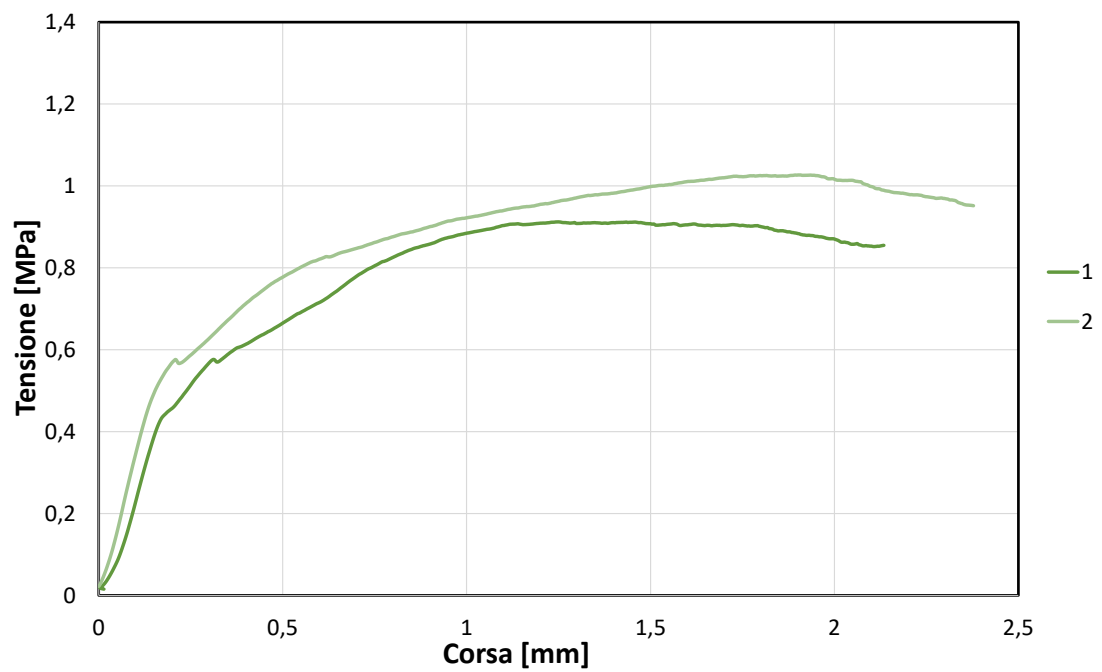


Figura 116: Grafico test di trazione indiretta della formulazione MK3-5%

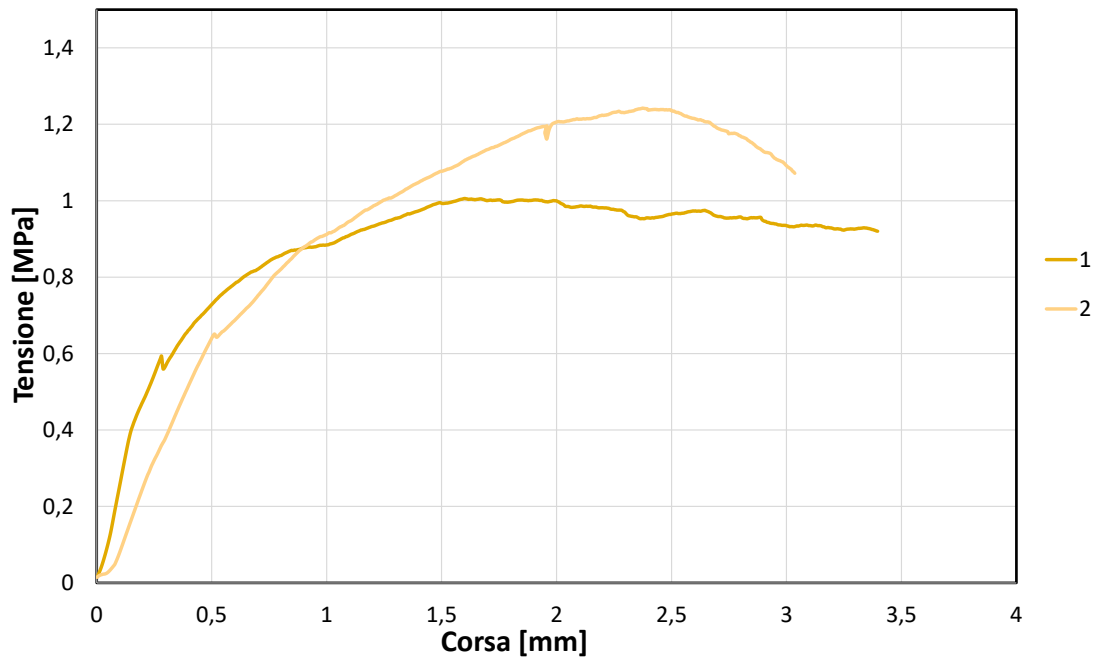


Figura 117: Grafico test di trazione indiretta della formulazione MK3-10%

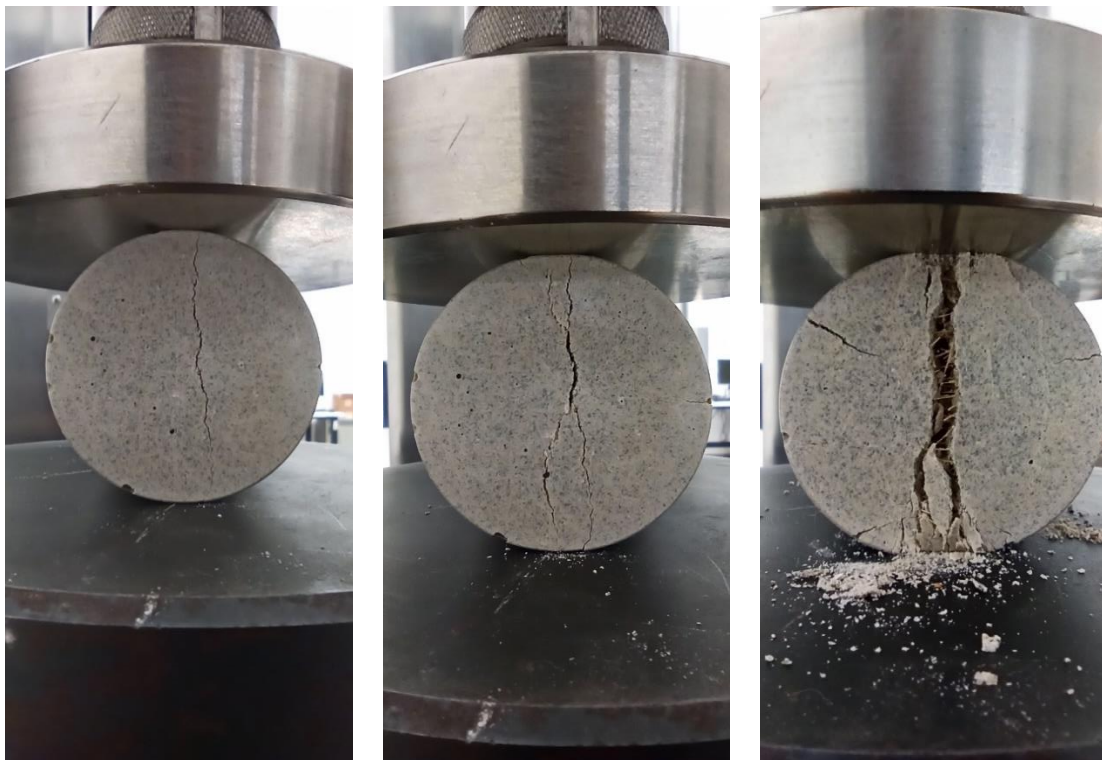


Figura 118: Esecuzione prova di trazione indiretta

Dalla figura 118i può notare l'evolversi della propagazione della frattura, in particolare la formazione della lesione principale sub-verticale parallela alla linea di carico il quale aumenta via via la sua ampiezza fino a 3-4 mm, esattamente inerente allo schema di diffusione delle tensioni di una prova

Brasiliana in malte cementizie. Inoltre, nella terza immagine si nota anche la presenza di lesioni lungo la circonferenza e pseudo-perpendicolari ad essa.

Nella tabella riportata è possibile avere una panoramica generale dei valori di resistenza massima a trazione ricavati dei provini cilindrici e la rispettiva tensione massima media in MPa.

Provini	σ_{\max}	$\sigma_{\max,med}$	$S\sigma$	Coeff. $S\sigma(\%)$
MK3_2_1	0,89	0,93	0,05	5,4
MK3_2_2	0,96			
MK3_2_2,5_1	0,83	0,84	0,029	3,5
MK3_2_2,5_2	0,87			
MK3_2_5_1	0,91	0,97	0,081	8,4
MK3_2_5_2	1,02			
MK3_2_10_1	1,01	1,12	0,167	14,9
MK3_2_10_2	1,24			

Tabella 32: Risultati della prova di trazione indiretta

In termini di resistenza a trazione il trattamento della fibra comporta una diminuzione delle caratteristiche a trazione per il più basso grado di trattamento, un lieve incremento delle proprietà al geopolimero con fibra trattata al 5% ed un aumento della resistenza del 20% per il composito con un trattamento della fibra al 10%.

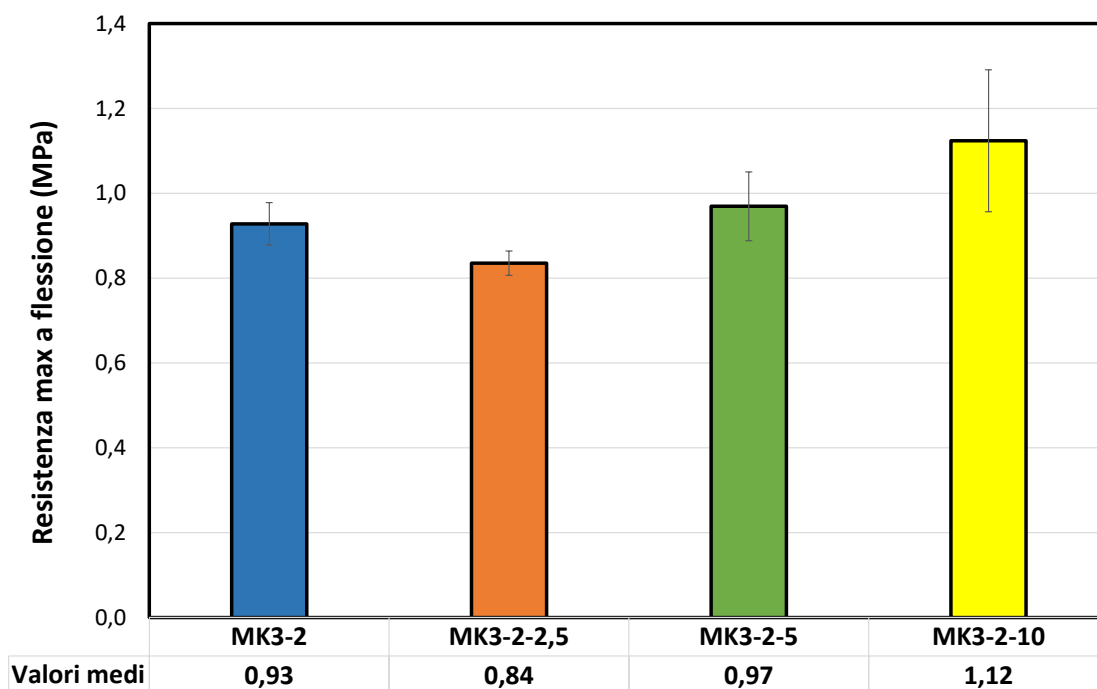


Figura 119: Resistenza massima alla trazione indiretta a 28 giorni

3.4.3 Test di assorbimento e desorbimento

L'umidità nei compositi viene trasportata per diffusione nella matrice e nell'interfaccia fibra-matrice. Pertanto, le fibre possono influenzare la cinetica di assorbimento dell'acqua e la capacità di trasporto a causa della modifica della matrice e della microstruttura interfacciale.

La prova di assorbimento si basa sulla misurazione dell'aumento di massa dovuto all'assorbimento capillare di acqua in un intervallo di tempo predeterminato. La massa d'acqua viene espressa come coefficiente che indica la tendenza del campione ad assorbire l'acqua per capillarità, senza applicazione di una pressione esterna. La norma specifica un metodo di prova per determinare il coefficiente di assorbimento d'acqua per capillarità che viene descritta dalla UNI EN 1015-18:2004. La prova viene effettuata su sei provini derivanti dalla rottura del parallelepipedo di dimensioni 40mmx40mmx160mm in seguito alla flessione, in condizioni standard in un locale con temperatura di 22 ± 2 C. Prima dell'inizio della prova i campioni sono stati pesati accuratamente segnando il valore espresso in grammi che corrisponde al suo peso secco in condizioni asciutte.

Successivamente, i compositi sono stati collocati all'interno di un recipiente con il fondo piatto contenente uno strato di pietrisco fine in modo tale che la loro base inferiore fosse appoggiata su un sostegno stabile. Il contenitore è stato riempito con acqua deionizzata con una quantità tale da raggiungere un livello di circa 2 mm oltre il limite superiore del pietrisco evitando di bagnare le altre facce del provino.



Figura 120: Esecuzione prova di assorbimento

Dall'inizio della prova a certi intervalli temporali, si sono rimossi dal recipiente i provini, questi sono stati lasciati gocciolare e successivamente è stato così rilevato il valore della massa di ciascun provino M_i al tempo t_i , per poi riposizionarli all'interno del contenitore. Gli intervalli temporali di riferimento sono quelli specificati nella UNI EN 1015-18:2004, e rappresentano: 10min, 90min, 20h e 96h.

Di seguito si riportano i relativi pesi in grammi:

Assorbimento					
Provini	P0	P10min	P90min	P20h	P96h
MK3_2_1	176,2	180,9	185,8	186,3	186,4
MK3_2_2	206,1	210,5	215,9	218,4	218,4
MK3_2_3	262,4	267,9	273,1	278,4	278,6
MK3-2-2,5-1	217,6	225,6	232,1	233,3	233,6
MK3-2-2,5-2	221,2	228,6	234,1	236,9	237,1
MK3-2-2,5-3	225,4	233,1	239,3	241,5	241,9
MK3-2-5-1	222,4	228,8	234,1	239,3	239,7
MK3-2-5-2	241,4	247,1	252,3	259,2	259,8
MK3-2-5-3	239,9	246,8	252,5	258,1	258,7
MK3-2-10-1	226,4	233,2	238,9	243,4	243,7
MK3-2-10-2	218,9	225,7	231,3	235,2	236,0
MK3-2-10-3	220,2	226,1	231,4	237,0	237,4

Tabella 33: Massa dei compositi durante l'assorbimento

Il coefficiente di assorbimento d'acqua per capillarità è stato calcolato in riferimento alla UNI EN 1015-18, ed è pari al prodotto tra un coefficiente numerico pari a 0,1 e la differenza della massa di un dato provino di geopolimero a contatto con l'acqua al tempo $t=10\text{min}$ e la massa dello stesso provino al tempo $t=90\text{min}$, relazione che tiene conto della base del provino a contatto con l'acqua di dimensioni 40mm x 40mm.

Per la prova di desorbimento si esegue il processo inverso, quindi, si parte dai campioni saturi d'acqua che sono stati posizionati sempre su un contenitore con del pietrisco fine, ma rimuovendo l'acqua alla base dello stesso. Ciò comporta che i campioni saturi, dei quali si è trovata la massa dalla precedente prova, non essendo a contatto con acqua sono in grado di perdere peso.

Il test ha inizio fissando i pesi saturi di tutti i campioni e via via pesandoli a determinati intervalli di tempo prescritti dalla UNI EN 1015-18, ovvero: 2,20, 24, 48, 72, 96 e 168 ore.

Di seguito si riportano i relativi pesi in grammi:

Desorbimento										
Provini	P0	Psaturo	P 2h	P 20h	P 24h	P 48h	P72h	P96h	168h	216h
MK3_2_1	176,2	186,4	185,6	182,7	181,4	179,3	177,6	176,6	175,2	175,1
MK3_2_2	206,1	218,4	217,5	213,9	212,5	210,1	208,3	207,3	205,2	205,1
MK3_2_3	262,4	278,6	277,6	274,2	272,8	269,9	267,5	266,1	263	263,0
MK3-2-2,5	217,6	233,6	232,7	231,1	230,6	228,3	227,1	225,2	220,7	218,9
MK3-2-2,5	221,2	237,1	236,4	234,8	234,4	232,9	231,0	228,8	224,5	222,8
MK3-2-2,5	225,4	241,9	241,1	239,1	238,6	236,4	234,5	233,0	227,6	226,8
MK3-2-5-1	222,4	239,7	239,2	237,9	237,5	236,1	234,7	233,6	228,8	227,1
MK3-2-5-2	241,4	259,8	259,5	258,2	257,8	255,9	254,6	253,4	248,5	245,9
MK3-2-5-3	239,9	258,7	258,1	256,9	256,6	255,2	254,0	252,9	248,2	244,2
MK3-2-10-	226,4	243,7	242,5	240,2	239,6	236,8	234,5	232,8	227	227,9
MK3-2-10-	218,9	236,0	235,5	234,4	234,1	233,1	231,5	230,4	225,7	220,1
MK3-2-10-	220,2	237,4	237,0	235,7	235,4	234,3	232,4	231,2	226,3	221,4

Tabella 34: Massa dei compositi durante la prova di desorbimento

La figura 121 mostra l'evoluzione nel tempo del volume d'acqua cumulativo durante 24 ore. Le cinetiche di assorbimento dell'acqua dei compositi geopolimerici di riferimento e quelli con fibre trattate sono molto simili, si nota un rapido aumento del volume d'acqua cumulativo durante le prime due ore e i campioni entrano quindi quasi immediatamente nello stato di saturazione. L'unica differenza è il quantitativo d'acqua assorbito che per i campioni con fibra trattate è superiore di circa al 1,5% rispetto ai geopolimeri di riferimento.

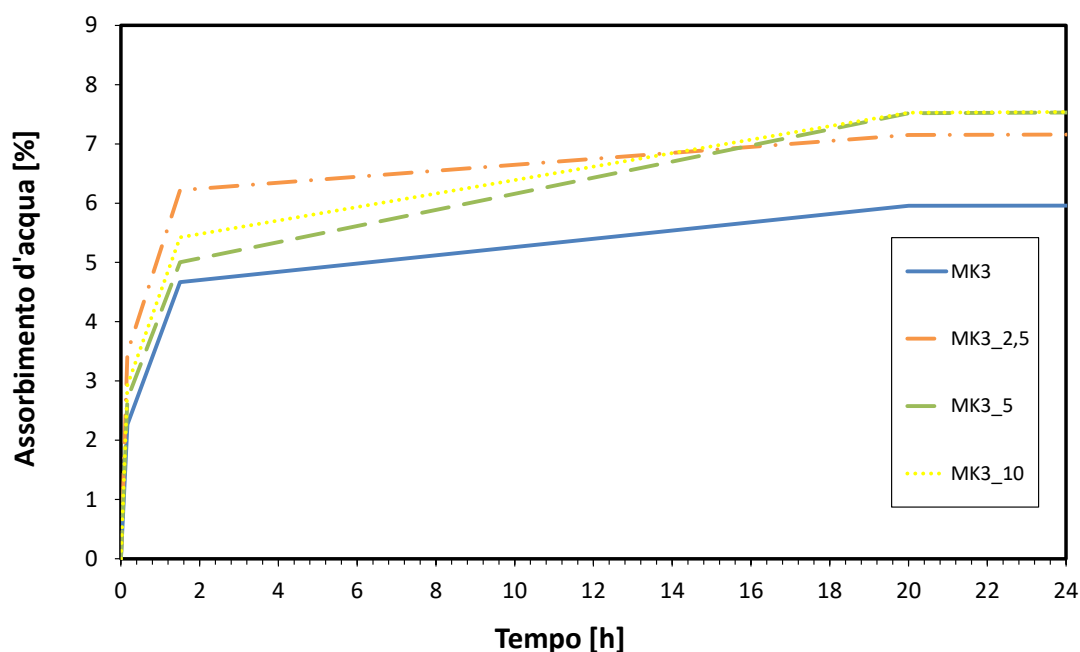


Figura 121: Curve di assorbimento delle quattro formulazioni

Per quanto riguarda la prova di desorbimento si ottengono curve ben diverse tra i vari provini (figura 122), in particolare si osserva che i campioni con fibre non trattate raggiungono il proprio peso secco

dopo circa 160 ore dall'inizio della prova. Invece, per tutti i provini con fibra trattata, trascorse le 216 ore totali della prova, non viene ancora raggiunto il loro rispettivo peso secco. Questo può essere dovuto alle considerazioni viste prima, in quanto la fibra trattata subisce il fenomeno della separazione delle fibrille e ciò può comportare una maggiore capacità di tenuta dell'acqua nell'interfaccia tra fibra e matrice, poiché aumenta la superficie di contatto

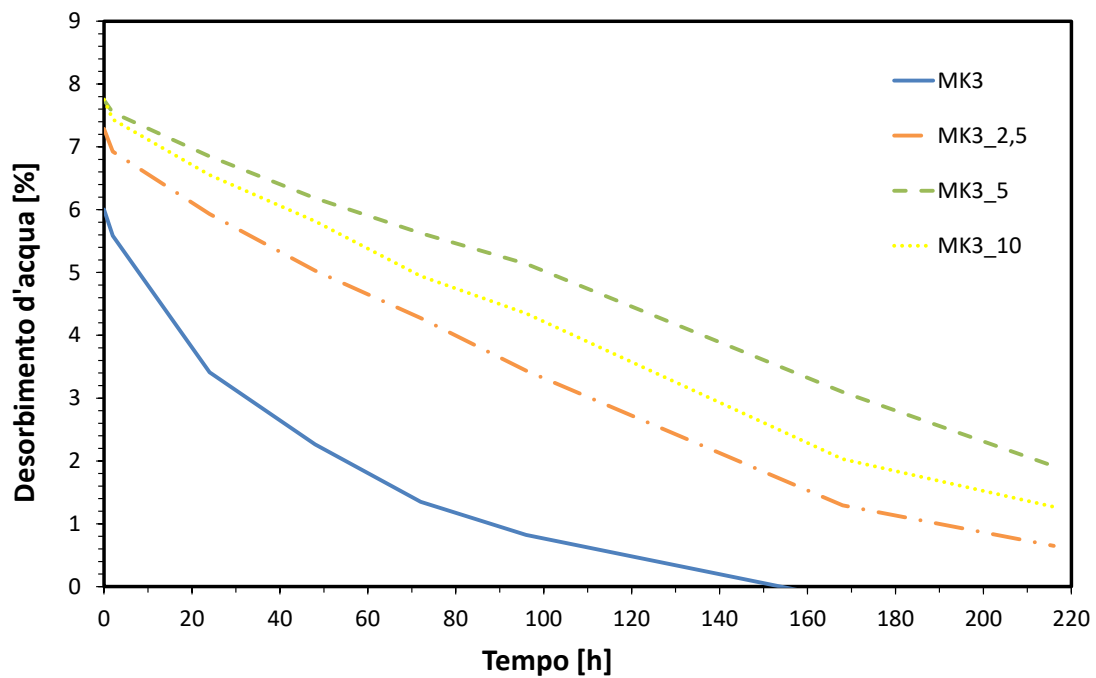


Figura 122: Curve di assorbimento delle quattro formulazioni

Per il calcolo del coefficiente di assorbimento si sono seguite le prescrizioni della norma UNI EN 1015-18:2004.

I dati ricavati sono stati analizzati utilizzando come descrittori statistici il coefficiente di assorbimento medio di ogni gruppo di compositi e la relativa deviazione standard.

Provini	Coeff.Assorb.	Media	S σ	Coeff.S σ (%)
MK3_2_1	0,49	0,53	0,014	2,642
MK3_2_2	0,54			
MK3_2_3	0,52			
MK3_2_2,5_1	0,65	0,61	0,051	8,361
MK3_2_2,5_2	0,55			
MK3_2_2,5_3	0,62			
MK3_2_5_1	0,53	0,54	0,026	4,815
MK3_2_5_2	0,52			
MK3_2_5_3	0,57			
MK3_2_10_1	0,57	0,55	0,020	3,636
MK3_2_10_2	0,56			
MK3_2_10_3	0,53			

Tabella 35: Valori dei coefficienti di assorbimento e con le medie e relative deviazioni standard

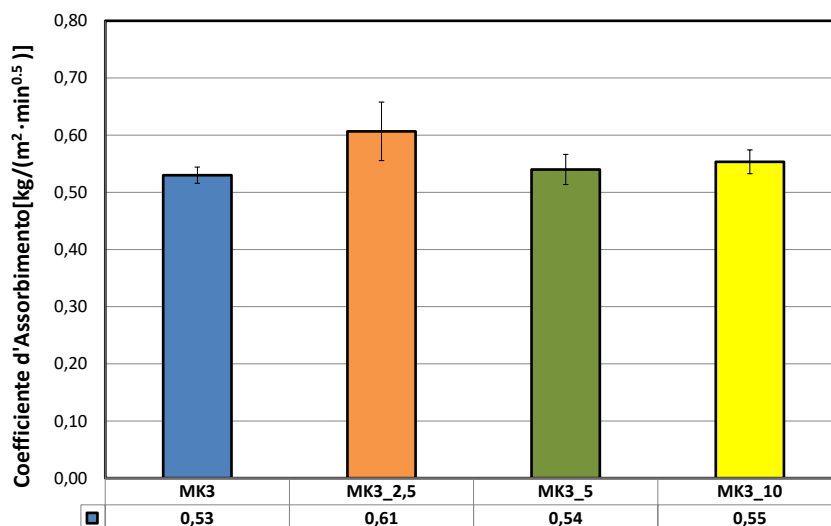


Figura 123: Valori dei coefficienti di assorbimento

Osservando quest'ultimo istogramma in figura 123, che riporta i valori medi del coefficiente d'assorbimento non si nota una sostanziale variazione di tale valore. I gruppi di geopolimeri MK_{3_5} e MK_{3_10} possiedono praticamente quasi lo stesso coefficiente d'assorbimento dei campioni di riferimento. Solo i campioni di MK_{3_2,5} risultano avere un coefficiente leggermente superiore.

3.4.4 Densità apparente

Dopo il periodo di geopolimerizzazione, i compositi sono stati sformati pesati e misurati nelle loro tre dimensioni, al fine ricavare il volume effettivo di ogni parallelepipedo. Ottenuto il peso [g] e il volume [cm³], si è proceduto al calcolo della densità apparente, che non tiene conto della presenza dei vuoti, come segue:

$$\rho_{app} = \frac{M}{V}$$

Provini	Media [mm]			Peso [g]	$\rho_{app}[g/cm^3]$	$\rho_{app,med}[g/cm^3]$
	L1	L2	h3			
MK3_2_1	40,04	40,70	159,0	460,5	1,777	1,789
MK3_2_2	39,61	40,84	159,0	463,5	1,802	
MK3_2_3	39,83	39,91	159,0	451,9	1,788	
MK3_2_2,5_1	39,59	39,86	159,0	466,7	1,860	1,858
MK3_2_2,5_2	39,60	39,93	159,0	468,6	1,864	
MK3_2_2,5_3	39,58	40,09	159,0	466,5	1,849	
MK3_2_5_1	39,58	40,88	159,3	460,2	1,785	1,806
MK3_2_5_2	39,69	40,58	159,0	461	1,800	
MK3_2_5_3	39,63	40,27	159,0	464,9	1,832	
MK3_2_10_1	39,57	39,54	159,0	456,2	1,834	1,834
MK3_2_10_2	39,50	39,85	159,2	458,8	1,831	
MK3_2_10_3	39,57	40,03	159,4	463,8	1,837	

Tabella 36: Valori medi della densità

La densità apparente dei campioni trattati non varia significativamente rispetto ai campioni non trattati.

3.4.5 Analisi morfologica

La microstruttura delle fibre non trattate e trattate è stata valutata utilizzando un microscopio elettronico a scansione FEI QUANTA 600 con generatore FEG. Tramite questa analisi che sfrutta l'interazione tra un fascio di elettroni e gli atomi che compongono il campione in esame, e permette di generare immagini con ingrandimenti molto elevati superando il limite risolutivo della microscopia ottica potendo in alcuni casi raggiungere risoluzioni a livello atomico. In generale quando si osserva un oggetto non è possibile risolvere due punti la cui distanza sia inferiore alla lunghezza d'onda (λ) della sonda utilizzata e la microscopia ottica ha come limite fisico la λ della luce (nell'ordine delle centinaia di nm nel range del visibile). Dato che nel microscopio elettronico vengono utilizzati gli elettroni (che rispetto ai fotoni hanno una λ di circa tre ordini di grandezza inferiore) il limite risolutivo del microscopio a scansione è di gran lunga superiore, nell'ordine dei nanometri.

Per ogni tipologia di fibra sono state realizzate 2 immagini al SEM, una considerando un ingrandimento a 300x e una a 2400x.

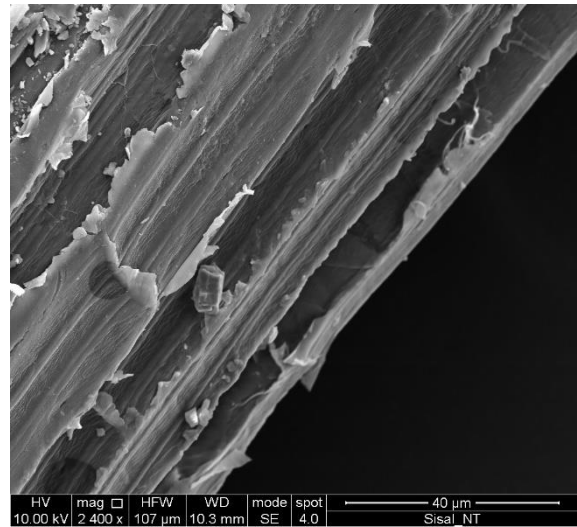
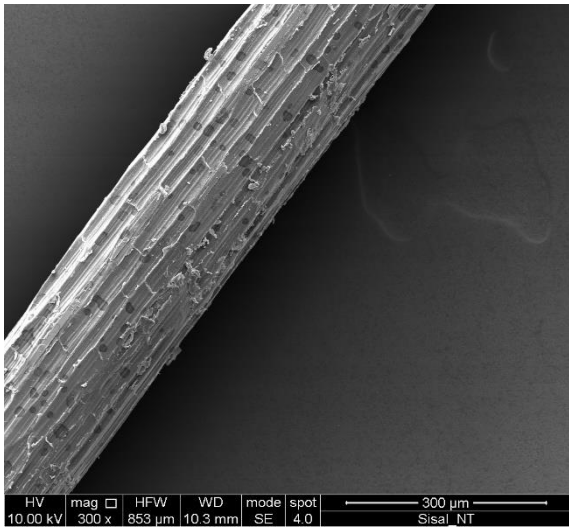


Figura 124: Microscopia elettronica a scansione per fibra non trattata

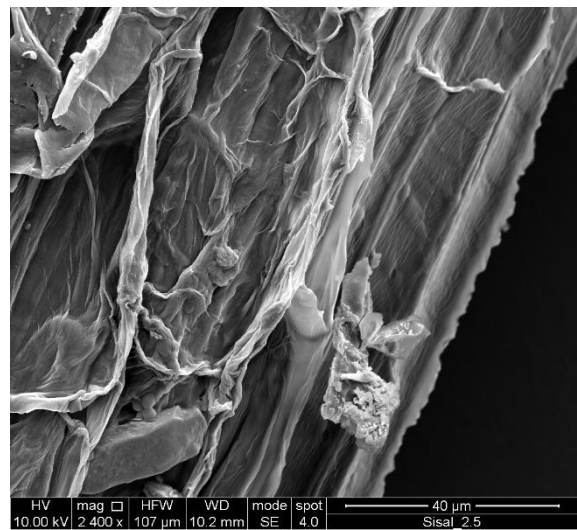
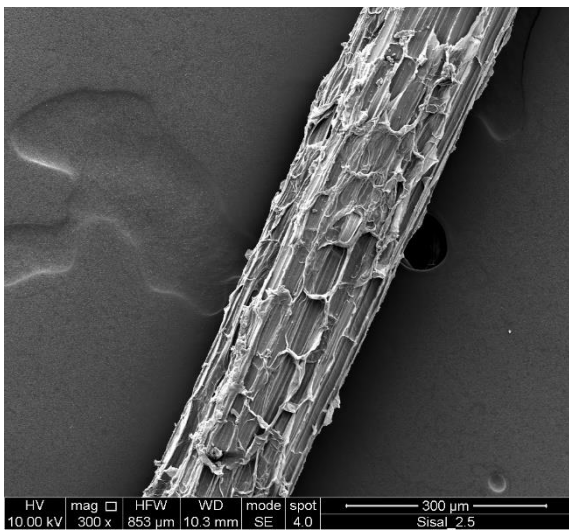


Figura 125: Microscopia elettronica a scansione per fibra trattata al 2,5%

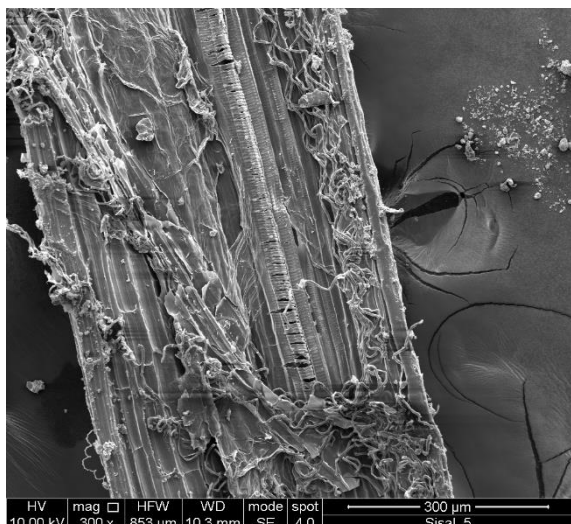


Figura 124: Microscopia elettronica a scansione per fibra trattata al 5%

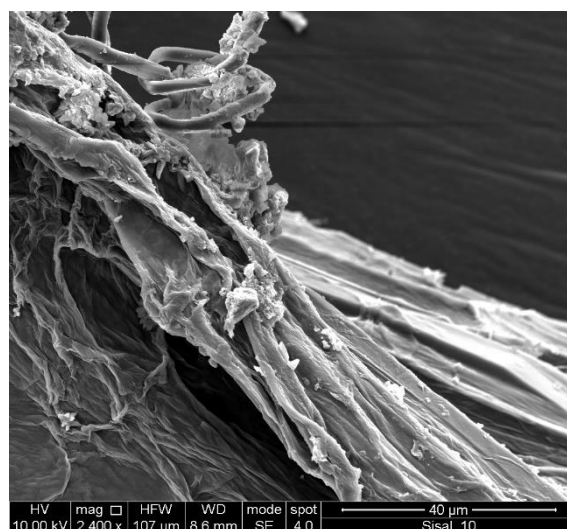
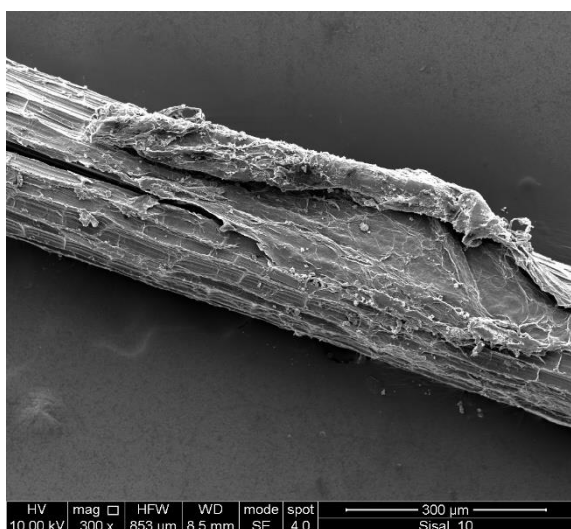


Figura 125: Microscopia elettronica a scansione per fibra trattata al 10%

Dalle immagini al SEM si può osservare che le fibre di sisal non trattate sono caratterizzate da microfibrille di cellulosa, orientate longitudinalmente in orientamenti paralleli, legate insieme da uno strato di emicellulosa, lignina e cere. Tuttavia, le fibre di sisal trattate con trattamento alcalino hanno mostrato un aspetto superficiale. Le micrografie hanno dimostrato che l'incremento nella concentrazione della soluzione utilizzata nel trattamento con alcali determinava un progressivo aumento del deterioramento della fibra.

È ben noto che il deterioramento alcalino è costituito da diverse fasi, che sono legate al tempo di esposizione e anche all'aggressività dell'ambiente. La prima fase consiste nella degradazione della lignina e di parte del contenuto di emicellulosa, seguita dallo stripping delle microfibrille di cellulosa e infine dall'idrolisi alcalina delle regioni amorfe nelle catene di cellulosa.

In questo senso, nella condizione meno aggressiva con una soluzione di NaHCO_3 al 2,5% in peso è stato osservato (figura 125) un basso livello di deterioramento della fibra, e vi è una rimozione di alcuni costituenti superficiali della fibra, con l'inizio della formazione di scanalature, con il risultato di avere ottenuto una superficie ancora relativamente liscia rispetto alla sisal naturale.

D'altra parte, in un ambiente più aggressivo con una concentrazione di soluzione al 5% in peso, la degradazione è più evidente. Le barriere protettive di lignina ed emicellulosa sono state distrutte, evidenziate dalla separazione delle fibrille e dall'esposizione della struttura elicoidale delle microfibrille di cellulosa, composte da spirali di forma quadrata. Questa parziale degradazione della matrice di lignina ed emicellulosa ha portato a una superficie più ruvida, che può migliorare l'area di contatto disponibile e l'adesione tra la fibra e la matrice geopolimerica.

Le micrografie della fibra di sisal trattata con alcali al 10% in peso hanno mostrato che al più alto grado di alcalinizzazione, la defibrillazione aumenta ma si osserva anche il danno alla fibra, in particolare si notano lesioni su di essa. È possibile notare lo stripping delle microfibrille, risultante dalla parziale rimozione dei materiali non celluloseici dallo strato esterno, rivelando le microfibrille cellulosiche interne e determinando la separazione delle fibrille

Da questa analisi si è concluso che l'alcalinizzazione con bicarbonato di sodio ha comportato una notevole modifica della superficie delle fibre e della loro struttura.

Per poter valutare l'adesione della fibra con la matrice geopolimerica sono state osservate tramite microscopio elettronico a scansione le superfici di rottura dei compositi testati a flessione. Sono state osservate le superfici di rottura dei compositi rinforzati con la fibra ai vari trattamenti e confrontati con il composito di controllo.

Le prime due immagini (figura 126) rappresentano il geopolimero con fibre non trattate, da quella a sinistra si nota che la fibra risulta ben inglobata nella matrice, ma è evidente anche che sulla superficie della fibra sono presenti pochi residui di matrice e inoltre si mostra chiaramente la formazione di vuoti intorno alla fibra, causa della formazione del fenomeno di debonding. Le caratteristiche morfologiche osservate si manifestano a causa dell'indebolimento dell'interfaccia fibra-matrice dovuto dell'elevata concentrazione di cera, emicellulosa, pectina e lignina sulla superficie.

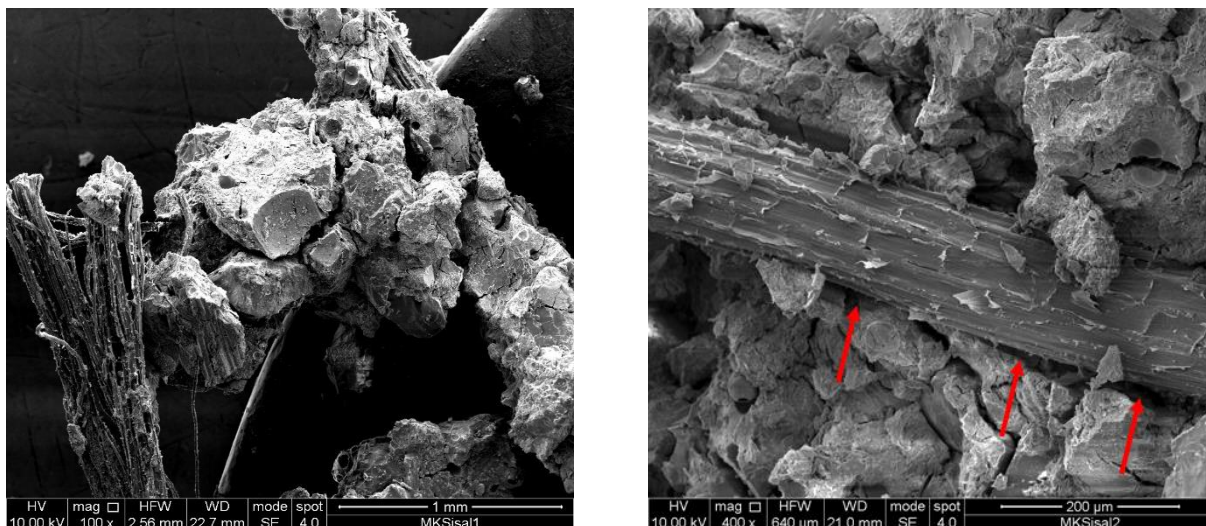


Figura 126: Immagini al SEM geopolimero con fibre non trattate

Per quanto riguarda la fibra con la più bassa percentuale di trattamento (2,5%) l'interazione con la matrice è ancora pressoché simile al caso precedente. Con la differenza che il trattamento ha rimosso buona parte delle cere e della pectina dalla superficie della fibra e inoltre si nota dalla figura 127 la separazione delle fibrille che comporta anch'essa una migliore aderenza fra matrice e rinforzo.

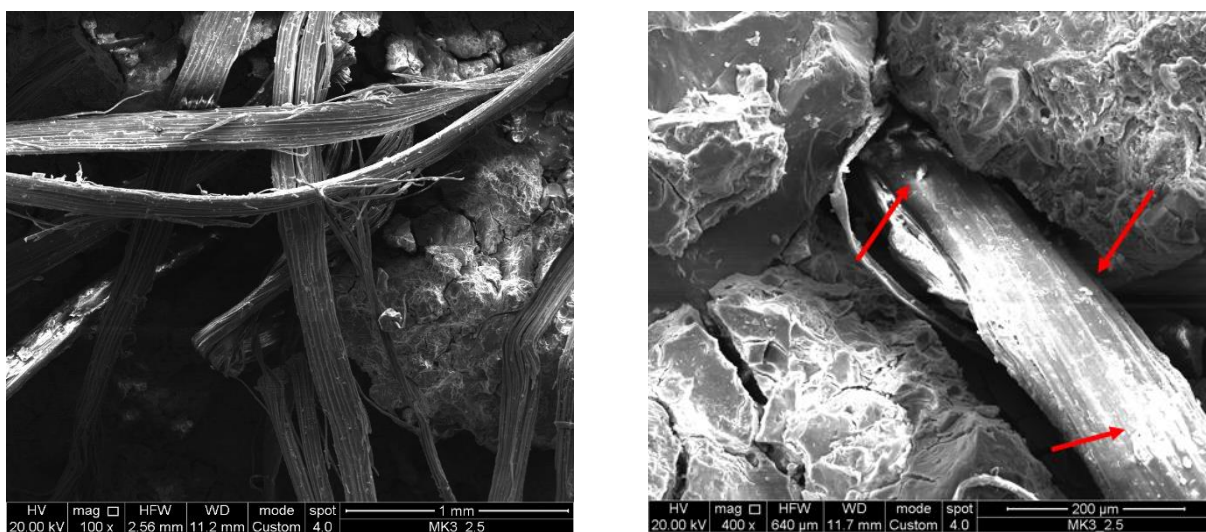


Figura 127: Immagini al SEM geopolimero con fibre trattate al 2,5%

Dal geopolimero rinforzato con fibre trattate al 5% (figura 128) è evidente una maggior percentuale di matrice presente sulla superficie della fibra ed in particolare su alcune fibrille che si sono sfibrate dalla fibra. È ancora presente il fenomeno di debonding, ma comunque tra fibre e matrice vi è una migliore aderenza.

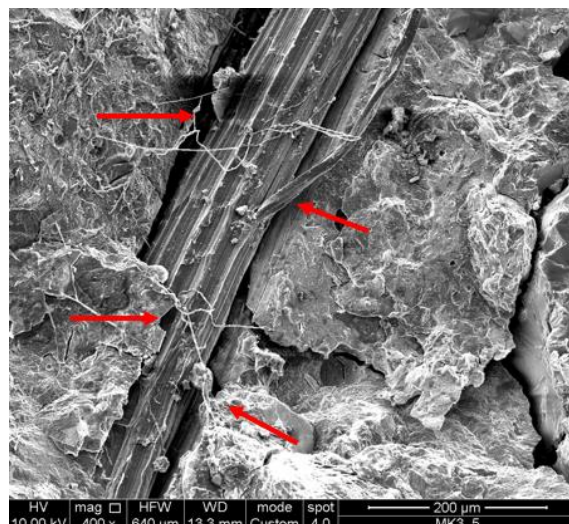
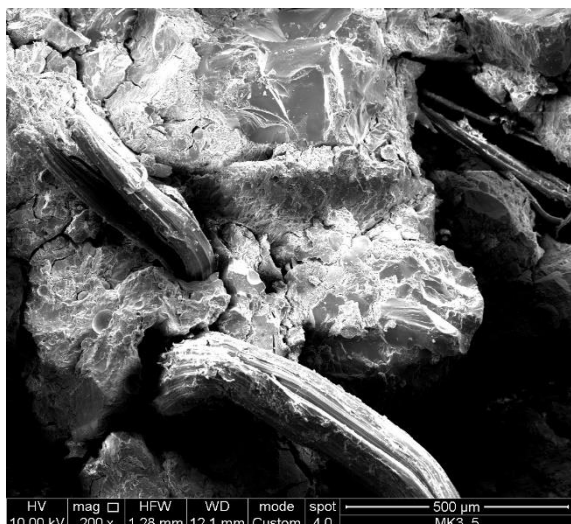


Figura 128: Immagini al SEM geopolimero con fibre trattate al 5%

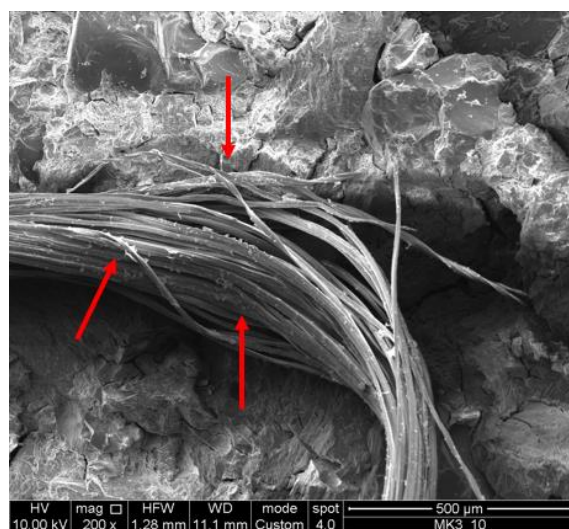
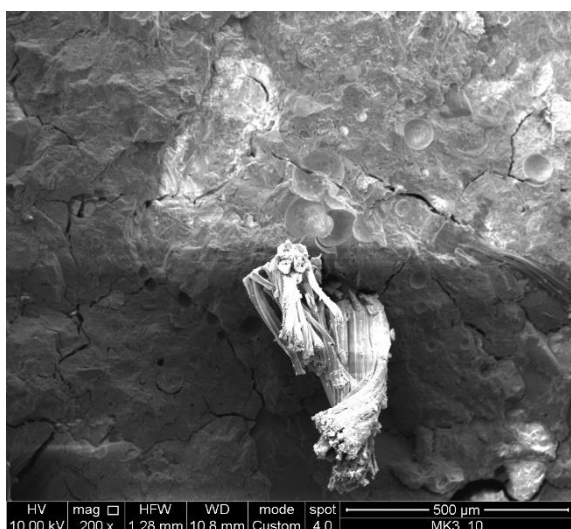


Figura 129: Immagini al SEM geopolimero con fibre trattate al 10%

Infine, per l'ultima tipologia di composito, con il più alto grado di trattamento della fibra, dalla figura 130 **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** è visibile che la fibra è ben inglobata nella matrice e lo sforzo a cui è stato sottoposto il campione ha portato alla rottura della fibra stessa senza che si verificasse il fenomeno di pull-out della fibra dalla matrice. Inoltre, si può osservare (figura 129) la completa defibrillazione della fibra di sisal in seguito al trattamento, che comporta ad un notevole aumento di superficie di contatto tra fibra e matrice e quindi di aderenza. Analizzando una fibra estratta dalla matrice con uno ingrandimento di 2400x si riscontra come la pasta geopolimerica si è inserita nelle varie scanalature della fibra.

L'analisi delle immagini al microscopio elettronico a scansione ha mostrato che l'estrazione di componenti non cellulosici dalla sisal tramite il trattamento con NaHCO_3 crea una superficie più ruvida che migliora l'interazione interfacciale tra fibra e matrice, il che influisce positivamente sui risultati dei test meccanici.

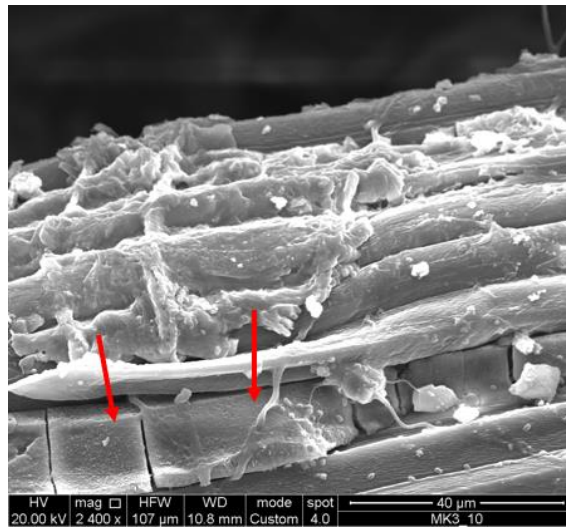


Figura 130: Immagine al SEM geopolimero con fibre trattate al 10%

FTIR

Sono state condotte delle analisi in spettroscopia FTIR delle fibre in seguito al trattamento di compatibilizzazione.

Le indagini sono state effettuate con uno spettroscopio Perkin Elmer Spectrum 2, con modulo ATR con cella in diamante, risoluzione spettrale 4cm^{-1} , i campioni sono stati poggiati tal quale sulla cella di diamante, senza ulteriori trattamenti. Le misure sono state effettuate nel range $400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ con un numero di ripetizioni pari a 8.

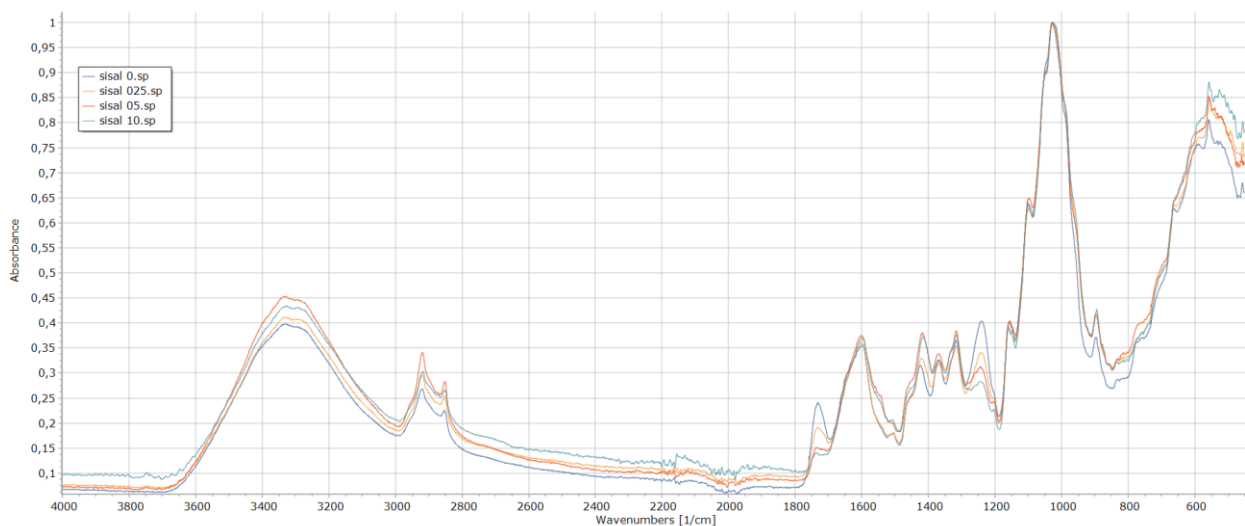


Figura 131: Spettri FTIR ATR delle fibre al variare del trattamento. Gli spettri sono normalizzati rispetto al picco principale a 1030cm^{-1} dovuto alla cellulosa cristallina.

L'indagine ha evidenziato che all'aumentare della concentrazione di sodio idrogeno carbonato nella soluzione di trattamento delle fibre si riscontra una riduzione di due picchi significativi, rispettivamente a 1741 e 1238 cm^{-1} . La bibliografia sullo studio delle fibre cellulosiche (58) (59) (60) indica che il picco a 1238 cm^{-1} è indicativo della presenza di lignina, precisamente è dovuto al gruppo metossi della lignina, mentre il picco a 1741 cm^{-1} è attribuito alla presenza di emicellulosa ed in particolare è dovuto allo stretching del gruppo carbonile dell'emicellulosa.

La riduzione della presenza di lignina e cellulosa, che costituiscono la matrice che tiene unite le fibre di cellulosa, è compatibile con l'osservazione effettuata al SEM che mostra una defibrillazione della Sisal.

Conclusioni

Attivatore green

I risultati hanno dimostrato che l'utilizzo di un attivatore alcalino diverso da quelli d'uso consolidato nel campo dei geopolimeri riduca significativamente le prestazioni meccaniche e la velocità di reazione, ma al contempo hanno permesso di trarre alcune interessanti osservazioni. In particolare, si è visto che il rapporto molare tra silicato di potassio e idrossido di calcio ha un'elevata influenza sulle proprietà finali del materiale.

Per quanto riguarda la resistenza a compressione si è visto che questa varia sensibilmente in funzione dell'importo iniziale di Ca(OH)_2 . Infatti, ad un aumento dell'idrossido di calcio, e a un decremento dell'importo iniziale di silicato di potassio, corrisponde una diminuzione della resistenza a compressione del materiale. In particolare, per i provini un rapporto 0,43 si è assistito ad un aumento della resistenza meccanica da 28 a 60 giorni, mentre per i provini con un rapporto di 1 o 2,33 si è assistito ad un decremento della resistenza meccanica.

Per spiegare questo andamento della resistenza meccanica sono state formulate 2 ipotesi:

1. Nei geopolimeri con un rapporto di 0,43 si è formato un processo di geopolimerizzazione che ha portato ad un incremento delle resistenze, mentre nei geopolimeri con un rapporto di 1 o 2,33 si è formata una malta idraulica, nella quale il metacaolino funge da aggregato pozzolanico. La scarsa resistenza meccanica è dovuta a problematiche riguardanti la composizione (eccesso di legante o elevata porosità).
2. Nei geopolimeri con un rapporto di 0,43 sono state raggiunte le condizioni idonee per la formazione di una malta, dunque, l'aumento della resistenza meccanica è dovuto al fatto che,

nel periodo successivo ai 28 giorni, si è formato altro carbonato di calcio, mentre nei materiali con un rapporto di 1 o 2,33 l'eccesso di legante non ha agevolato questo processo.

La prima ipotesi sembra essere confermata dalle osservazioni al microscopio a scansione elettronica a basso vuoto (SEM). In figura 64 al capitolo 6, nel provino MK19_0,43 sono chiaramente visibili delle zone con una struttura amorfa (in rosso) tipiche di un materiale geopolimerico, allo stesso tempo nei provini con le formulazioni di 1 e 2,33 sono visibili, in maniera preponderante, delle zone bianche, riconducibili al calcio e quindi alla formazione di una malta.

Infine nelle analisi elementali effettuate al SEM si possono vedere i picchi relativi all'alluminio, al silicio, al potassio e al calcio, probabilmente dovuti alla formazione nel materiale di KSAH e CSAH. In tutte le analisi termogravimetriche è possibile vedere delle perdite di peso in 3 range di temperatura:

- Da 100-200°C vi è un'evaporazione dell'acqua presente nei pori del materiale e sulla superficie.
- Da 200-650°C vi è una perdita di peso dovuta all'evaporazione dell'acqua dalle forme idrate KSAH e CSAH.
- Da 650-800°C avviene la decomposizione del CaCO_3 , dai grafici si può vedere che quest'ultima perdita di peso è sempre maggiore in funzione dell'apporto iniziale di Ca(OH)_2 .

Sicuramente si può concludere che il rapporto molare tra silicato di potassio e idrossido di calcio ha un'elevata influenza sulle proprietà del sistema e che le ulteriori ricerche, volte alla formazione di un geopolimero *user and environmental friendly*, dovranno concentrarsi sicuramente su rapporti di idrossido di calcio/silicato di potassio minori di 0,43.

Le misurazioni riguardo la porosità e il ritiro hanno mostrato che ad un maggiore ritiro corrisponde una minore porosità ed una conseguente maggiore resistenza meccanica. Laddove si è riscontrata una maggiore porosità connessa a un minore ritiro, si è visto un decremento delle prestazioni meccaniche. Si è visto inoltre che quando il silicato di potassio era fornito attraverso la soluzione alcalina, vi era una diminuzione della resistenza a compressione per tutte le formulazioni. Una spiegazione possibile è data dal fatto che, se il silicato è mixato alle polveri, l'acqua raggiunge dei grani di silicato e localmente, si generano le condizioni ideali per la formazione di un geopolimero, allo stesso tempo quando è pre-disciolto in acqua si ha una distribuzione uniforme del silicato di potassio nel gel e una

conseguente diminuzione delle resistenze. Questo spigherebbe anche perché nelle analisi SEM non vi è una struttura amorfa continua, ma puntuale.

Compositi geopolimerici fibrorinforzati

Sono state preparate 3 serie di campioni composti da una malta geopolimerica, legante e sabbia, rinforzata con il 2% in peso di fibre di sisal trattate. I costituenti utilizzati per la realizzazione dei compositi e i relativi pesi sono: metacaolino (430,5g), sabbia (843,8g), soluzione 7 M (444,5g), silicato di potassio in polvere (215,2g) e fibra (17,22g). Per il trattamento della fibra sono state preparate tre diverse soluzioni di acqua deionizzata con bicarbonato di sodio in diverse percentuali, corrispondenti a 2.5%, 5% e 10% in peso.

È stata studiata la morfologia superficiale della fibra di sisal mediante microscopia elettronica a scansione (SEM) e se ne è effettuata una caratterizzazione meccanica tramite trazione su singola fibra. A termine della fase di maturazione, al fine di studiare l'effetto del trattamento proposto sull'adesione interfacciale della fibra di sisal con la malta geopolimerica, sono stati eseguiti test di flessione, compressione, trazione indiretta, assorbimento e desorbimento su provini parallelepipedi e cilindrici. Per le analisi effettuate sulle singole fibre, si osserva che dalle prove di trazione le fibre di sisal hanno un comportamento fragile con una caduta di carico corrispondente alla rottura della fibra. Nella quale, la dispersione che caratterizza i dati è dovuta alla natura delle fibre, ovvero dalle condizioni del terreno, dal processo di estrazione e i difetti che influenzano profondamente le prestazioni delle fibre. In termini di tensione a trazione della singola fibra il trattamento alcalino non ha apportato miglioramenti ma modesti decrementi; infatti, i valori di tensione massima media per le fibre trattate sono tutti inferiori rispetto alle fibre non trattate, stessa cosa per quanto riguarda il modulo di Young. Per quanto riguarda la deformazione dovuta a trazione si osserva che tutte le fibre che hanno subito un trattamento hanno visto allungarsi il tratto plastico della curva sforzo deformazione.

Dalle analisi al SEM si osserva che il trattamento modifica l'aspetto della superficie delle fibre, rimuovendo impurità che potrebbero essere causa di concentrazioni di stress o zone di debolezza sulle fibre. Inoltre, si nota la degradazione della matrice di lignina ed emicellulosa che ha portato ad una superficie della fibra più ruvida, aspetto che può migliorare l'area di contatto disponibile e l'adesione tra la fibra e la matrice geopolimerica.

I risultati ottenuti dalle prove sui geopolimeri fibro-rinforzati mostrano chiaramente un aumento delle caratteristiche meccaniche per tutte e tre le tipologie di prove effettuate rispetto ai campioni di riferimento con fibre non trattate. In particolare, si osserva che per tutte le prove si mantiene un trend crescente del rispettivo valore di resistenza massimo all'aumentare della percentuale di trattamento sulle fibre. Di conseguenza i campioni che hanno registrato i migliori risultati sono i geopolimeri

rinforzati con le fibre trattate con soluzione di NaHCO_3 al 10%. Ottenendo un aumento della resistenza a flessione del 65%, a compressione del 30% e trazione indiretta del 20%.

Questi risultati sono pienamente in accordo con l'analisi visiva effettuata dalle immagini al SEM dei geopolimeri. In quanto all'aumentare del grado di trattamento si è osservato che migliorava l'adesione tra fibra e matrice, anche grazie al fenomeno di defibrillazione delle fibre che comporta ad un aumento di superficie di contatto e quindi aderenza con la matrice. Infine, l'estrazione di componenti non cellulosici dalla sisal e di cere e pectina dalla superficie tramite il trattamento con NaHCO_3 crea una superficie più ruvida che migliora l'interazione interfacciale tra fibra e matrice e favorisce la bagnabilità delle fibre e la formazione di legami secondari più forti con la matrice geopolimerica.

Bibliografia

1. *Mineral polymers and methods of making them.* **Davidovits, J.** (1982), U.S, pp. 1928, 4,349,386.
2. *Hydration products of alkali-activated slag cement.* **Shao-Dong Wang, Karen L. Scrivener.** (1995), Cement and Concrete Research, Vol. 25, pp. 561-571.
3. *Calorimetric study of alkaline activation of calcium hydroxide-metakaolin solid mixtures.* **Alonso, S., Palomo, A.** (2001), Cement and Concrete Research, Vol. 31, pp. 25–30.
4. *Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses.* **Rahier, H., Van Mele, B., Biesemans, M., Wastiels, J., Wu, X.** (1996), Low temperature reaction stoichiometry and structure of a model compound, Journal.
5. *Microstructural evidence of reconstituted limestone blocks in the Great Pyramids of Egypt.* **Barsoum, M., W., Ganguly, A., Hug, G.** 2006, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 89, pp. 3788–3796.
6. *Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals: Influence of mineralogical properties of the raw kaolinite on the reactivity of metakaolin.* **Murat, M., Driouche, M.** 1998, Cement and Concrete Research, Vol. 13, pp. 221-228.
7. *Calorimetric study of alkaline activation of calcium hydroxide±metakaolin solid mixtures.* **Santiago, A., Angel P.** (2000), Cement and Concrete Research, Vol. 31, p. 1.
8. *²⁹Si, ²⁷Al, ¹H and ²³Na MAS NMR Study of the Bonding Character in Aluminosilicate Inorganic Polymers.* **O'Connor, M. R. Rowles, J. V. Hanna, K. J. Pike, M. E. Smith, B. H.** 2007, Applied Magnetic Resonance, Vol. 32, pp. 663 - 689.
9. **Provins, L., van Deventer, J., S., J.** *Geopolymers: Structure, processing, properties and industrial applications.* Cornwall, UK, 52 : s.n., 2009.
10. **Provins, L., van Deventer, J., S., J.** *Geopolymers: Structure, processing, properties and industrial applications.* Cornwall, UK, 53 : s.n., 2009.
11. *Metakaolin-based geopolymer mortars with different alkaline activators (Na⁺ and K⁺).* **Thais da Silva, R., Dylmar, P., D., F., C., C., França, R., R., de Salles Guerra, L., R., da Costa de Oliveira Marques.** *Construction and Building Materials* , 2000, pp. 1-9.
12. *Influence of the Composition of the Activator on Mechanical Characteristics of a Geopolymer.* **Adelino, V., L., Sergio M., R., L., Isabel P. ..** (2020), Applied Sciences, pp. 1-15.
13. *Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator.* **Fernandez-Jimenez, A., Angel, P. , ,** 2005, Cement and Concrete Research, Vol. 35, pp. 1-2.

14. *Relations between the structural characteristics and compressive strength in metakaolin based geopolymers with different molar Si/Al ratios.* **Isil O., Sezen, S., U. ., CERI10532** ., 2015, Ceramics International, Vol. CERI10532, p. 5.
15. *Geopolymer cement.* **Joseph, D.** 2013, Institut Geopolymere, Vol. 4.
16. *Microcalorimetric study of the effect of calcium hydroxide and temperature on the alkaline activation of coal fly ash.* **Hoyos-Montilla, A., A., Puertas, F., Jorge, I., T. , Kiado.** 2017, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry , pp. 2395-2410.
17. — **Hoyos-Montilla, A., A., Puertas, F., Jorge, I., T.** **Microcalorimetric study of the effect of calcium hydroxide and temperature on the alkaline activation of coal fly ash.** **Kiado.** 2017, Vol. 12, p. 2396.
18. *Geopolymer cement.* **Joseph, D.** 2013, Institut Geopolymere, pp. 5-7.
19. — **Joseph, D.** 2013, Institut Geopolymere,, pp. 5-7.
20. *Calorimetric study of alkaline activation of calcium hydroxide±metakaolin solid mixtures.* **Santiago, A., Angel, P.** 2020, Cement and concrete research,, pp. 1-6.
21. *Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio.* **Santiago, A., Angel, P.** 2000, Materials Letters, pp. 1-8.
22. *Microcalorimetric study of the effect of calcium hydroxide and temperature on the alkaline activation of coal fly ash.* **Ary, A., Hoyos-Montilla, Puertas, F., Jorge, I., T.** 2018, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry , Vol. 131, pp. 2395-2410.
23. *Alkaline Activation of Metakaolin: Effect of Calcium Hydroxide in the Products of Reaction.* **Maria, L., G., Santiago, A., Maria, T., B., V., Angel, P.** 2002, Journal of the American ceramic society, pp. 1-7.
24. **Ashby, M., Shercliff, H., Cebon, D., , ,** *Materiali: dalla scienza alla progettazione ingegneristica.* 2009, p. 481.
25. **Ashby, M. Shercliff, H. Cebon, D.** *Materiali: dalla scienza alla progettazione ingegneristica.* 2009. p. 489.
26. *Mechanical and Igrothermal Properties of Sustainable Hydraulic Mortar Based on Marble Slurry with Waste Glass.* **Bartolomeo M., Dionisio B., Carmelo S., Antonino V.** 2021, Recycling, pp. 10-11.
27. *Synthesis and characterization of kaolinite-based geopolymer: Alkaline activation effect on calcined kaolinitic clay at different temperatures.* **Nmiri, A., Hamdi, N., Yazoghli-Marzouk, O., Duc, E., Srasra M.** 2017, JMES, p. 284.

28. *“Interfacial evaluation of geopolymer mortar prepared with recycled geopolymer fine aggregates.* **Pinghua Zhu, Minqi Hua, Hui Liu, Xinjie Wang, Chunhong Chen.** 2020, Construction and Building Materials, p. 259.
29. *Optimization of a reinforced geopolymer composite using natural fibers and construction wastes.* **Guido Silva, Suyeon Kim, Bruno Bertolotti, Javier Nakamatsu, Rafael Aguilar.** 2020, Construction and Building Material.
30. *Characterisation of cotton fibre-reinforced geopolymer composites.* **T.Alomayri, F.U.A. Shaikh, I.M.Low.** 2013, Composites Part B: Engineering.
31. *Experimental investigation on the mechanical and interfacial properties of fi-ber-reinforced geopolymer layer on the tension zone of normal concrete.* **Shirai, K., et al.** 129568, s.l. : Constr. Build. Mater., 2022, Vol. 360.
32. *Mechanical and durability properties of natural fi-ber-reinforced geopolymers containing lead smelter slag and waste glass sand.* **Gholampour, A., et al.** 129043, s.l. : Constr. Build. Mater. , 2022, Vol. 352.
33. *Sustainable geopolymer composites reinforced with flax tows. .* **Lazorenko, G., et al.** 12870–12875, 2020, Vol. 46.
34. *Determination of the fracture parameters of steel fiber-reinforced geopolymer concrete. .* **Gomes, R.F., Dias, D.P. and de Andrade Silva, F.** s.l. : Theor. Appl. Fract., 2020, Vol. 107.
35. *Effect of recycled polymer fibre on dynamic compressive behaviour of engineered geopolymer composites.* **Zhong, H. and Zhang, M.** 23713–23730., s.l. : Ceram. Int., 2022, Vol. 48.
36. *Experimental and probabilistic investigation on the durability of geopolymer concrete confined with fiber reinforced polymer.* **Anvari, M. and Toufigh, V.** 127419, s.l. : Constr. Build. Mater., 2022, Vol. 334.
37. *The Mechanical Properties of Plant Fiber-Reinforced Geopolymers: A Review.* **Ly, C., et al.** 4134, s.l. : Polymers, 2022, Vol. 14.
38. *Eco-friendly fibre reinforced geopolymer concrete: A critical review on the microstructure and long-term durability properties.* **Li, W., et al.** e00894, s.l. : Case Stud. Constr. Mater. , 2022, Vol. 16.
39. *Geopolymers and Fiber-Reinforced Concrete Composites in Civil Engineering.* **Mahmood, A., et al.** 2099, s.l. : Polymers, 2021, Vol. 13.
40. *Physical and mechanical properties of durable sisal fiber–cement composites.* **Flávio de Andrade Silva, Romildo Dias Toledo Filho, João de Almeida Melo Filho, Eduardo de Moraes Rego Fairbairn.** 2009, Construction and Building Material.
41. *Mechanical Performance of Natural Fibers Reinforced Geopolymer Composites.* **Silvio de Barros, Pedro Manuel Calas Lopes Pacheco, Hector Reynaldo Meneses Costa, Ricardo**

Alexandre Amar de Aguiar, Rodinei Medeiros Gomes and Sandro Marden Torres. 2013, Materials Science Forum, p. 758.

42. *Effectiveness of sodium bicarbonate treatment on the mechanical performances of sisal fiber reinforced geopolymeric composites.* **C. Sanfilippo, V. Fiore, D. Badagliacco, B. Megna, A. Valenza.** Catania : s.n., 2023.

43. *Effect of areal weight and chemical treatment on the mechanical properties of bidirectional flax fabrics reinforced composites.* **G. Di Bella, V. Fiore, A. Valenza.** 4098-4103, s.l. : Mater. Des., 2010, Vol. 31.

44. *Effect of water, seawater and alkaline solution ageing on mechanical properties of flax fabric/epoxy composites used for civil engineering applications.* **L. Yan, N. Chouw.** 118-127, s.l. : Constr. Build. Mater., 2015, Vol. 99 .

45. *The effect of alkaline treatment on mechanical properties of kenaf fibers and their epoxy composites.* **V. Fiore, G. Di Bella, A. Valenza.** 14-21, s.l. : Compos. Part B Eng., 2015, Vol. 68.

46. *Effect of alkali treatment on interfacial bonding in abaca fiber-reinforced composites.* **M. Cai, H. Takagi, A.N. Nakagaito, Y. Li, G.I.N. Waterhouse.** 589-597, s.l. : Compos. Part A Appl. Sci. Manuf., 2016, Vol. 90.

47. *Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: an overview.* **M.M. Kabir, H. Wang, K.T. Lau, F. Cardona.** 2883-2892, s.l. : Compos. Part B Eng., 2012, Vol. 43.

48. *Influence of fiber surface modification on the mechanical performance of isora-polyester composites.* **M.K. Joshy, L. Mathew, R. Joseph.** 2-20, s.l. : Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater., 2009, Vol. 58.

49. *Comparative evaluation of fiber treatments on the creep behavior of jute/green epoxy composites.* **J. Militký, A. Jabbar.** 361-368, s.l. : Compos. Part B Eng, 2015, Vol. 80.

50. *The effect of surface treatment on the creep behavior of flax fiber reinforced composites under hygrothermal aging conditions.* **X. Wang, M. Petru, H. Yu.** 220-227, s.l. : Constr. Build. Mater., 2019, Vol. 208.

51. *Effect of alkali treatment on Alfa fibre as reinforcement for polypropylene based eco-composites: mechanical behaviour and water ageing.* **F.E. El-Abbassi, M. Assarar, R. Ayad, N. Lamdouar.** 451-457, s.l. : Compos. Struct., 2015, Vol. 133.

52. *A new eco-friendly chemical treatment of natural fibres: effect of sodium bicarbonate on properties of sisal fibre and its epoxy composites.* **V. Fiore, T. Scalici, F. Nicoletti, G. Vitale, M. Prestipino, A. Valenza.** s.l. : Compos. Part B Eng., 2016, Vol. 85.

53. *An Innovative Treatment Based on Sodium Citrate for Improving the Mechanical Performances of Flax Fiber Reinforced Composites.* **V. Fiore, D. Badagliacco, C. Sanfilippo, R. Miranda, A. Valenza.** 559, s.l. : Polymers, 2021, Vol. 13.
54. *Effect of sodium bicarbonate treatment on mechanical properties of flax-reinforced epoxy composite materials.* **V. Fiore, T. Scalici, A. Valenza.** 1061-1072, s.l. : J. Compos. Mater., 2018, Vol. 52.
55. *Sisal fiber-reinforced green composites: effect of ecofriendly fiber treatment.* **S. Chaitanya, I. Singh.** 4310-4321, s.l. : Polym. Compos., 2017, Vol. 39.
56. *Effect of stacking sequence and sodium bicarbonate treatment on quasi-static and dynamic mechanical properties of flax/jute epoxy-based composites.* **V. Fiore, L. Calabrese.** 1363, s.l. : Materials, 2019, Vol. 12.
57. *Effectiveness of alkali and sodium bicarbonate treatments on sugar palm fiber: mechanical, thermal, and chemical investigations.* **I. Mukhtar, Z. Leman, E.S. Zainudin, M.R. Ishak.** 1-13, s.l. : J. Nat. Fibers, 2018.
58. *Characterization of a Novel Natural Cellulosic Fiber from Juncus effusus L. Carbohydr.* **Maache, M., et al.** 163–172, s.l. : Polym, 2017, Vol. 171.
59. *Characterization of Natural Cellulose Fiber from Corn Stalk Waste Subjected to Different Surface Treatments.* **Liu, Y., et al.** 4707–4719, s.l. : Cellulose, 2019, Vol. 26.
60. *Changes in the Cell Wall and Cellulose Content of Developing Cotton Fibers Investigated by FTIR Spectroscopy. Carbohydr.* **Abidi, N., Cabrales, L. and Haigler, C.H.** 9–16, s.l. : Polym, 2014, Vol. 100.
61. **Maria, L., G., Santiago, A., Maria, T., B., V., Angel, P. (2002).** *Alkaline Activation of Metakaolin: Effect of Calcium Hydroxide in the Products of Reaction. Journal, 1-7.*
62. **Ashby, M., Shercliff, H., Cebon, D.,** *Materiali: dalla scienza alla progettazione ingegneristica, 2009, 481.*
63. **Ashby, M., Shercliff, H., Cebon, D.,** *Materiali: dalla scienza alla progettazione ingegneristica, 2009, 481.*
64. *Negli anni '50, Viktor Glukovsky, di Kiev, URSS, sviluppò materiali in calcestruzzo originariamente noti con i nomi di "calcestruzzo di silicato del suolo" e "cementi del suolo".*