



# UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PALERMO

Dottorato in Ingegneria Civile, Ambientale e dei Materiali – Indirizzo Materiali

Dipartimento di Ingegneria

ING-IND/22 – Scienza e tecnologia dei materiali

## ANALISI NUMERICA E SPERIMENTALE DELL'INFLUENZA DELLA QUALITÀ INTERFACCIALE SULLE PROPRIETÀ MECCANICHE DI MATERIALI COMPOSITI

IL DOTTORE  
**DIONISIO BADAGLIACCO**

IL COORDINATORE  
**PROF. ING. ANTONINA PIRROTTA**

IL TUTOR  
**CH.MO PROF. ING. ANTONINO VALENZA**



# UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PALERMO

Dottorato in Ingegneria Civile, Ambientale e dei Materiali – Indirizzo Materiali

Dipartimento di Ingegneria

ING-IND/22 – Scienza e tecnologia dei materiali

## ANALISI NUMERICA E SPERIMENTALE DELL'INFLUENZA DELLA QUALITÀ INTERFACCIALE SULLE PROPRIETÀ MECCANICHE DI MATERIALI COMPOSITI

IL DOTTORE  
**DIONISIO BADAGLIACCO**

IL COORDINATORE  
**PROF. ING. ANTONINA PIRROTTA**

IL TUTOR  
**CH.MO PROF. ING. ANTONINO VALENZA**

## **Ringraziamenti**

Il mio più sincero ringraziamento va al Prof. Antonino Valenza per la preziosa supervisione del lavoro svolto e per il suo costante incoraggiamento durante questi anni. Esprimo anche la mia gratitudine verso tutto il gruppo con cui ho lavorato ed in particolare il Prof. Bartolomeo Megna per i suoi spunti riguardo i temi di ricerca e l'altamente qualificato supporto scientifico e sperimentale. Voglio ringraziare anche l'Ing. Carmelo Sanfilippo per il contributo offertomi durante le fasi sperimentali. Parte fondamentale del lavoro è stato sviluppato all'estero alla Northumbria University di Newcastle (U.K.) sotto la supervisione del Ph.D. Giovanni Luca Pesce. Ringrazio, dunque, Giovanni Pesce per avermi dato la possibilità di visitare e lavorare presso le strutture della Northumbria e per il suo pregiato supporto scientifico.

## Sommario

L'analisi dell'interfaccia tra fibra e matrice è di fondamentale importanza per lo studio delle proprietà di materiali compositi innovativi e sostenibili per l'Ingegneria Civile. Il tema della ricerca ha previsto lo studio di compositi innovativi da impiegare nel settore industriale o dell'edilizia sostenibile ottenuti da materiali di scarto e/o naturali specialmente in termini di performance meccaniche (resistenza a flessione e compressione), fisiche (densità, porosità, assorbimento d'acqua per capillarità) e termiche (conducibilità termica, diffusività termica). Tali proprietà dipendono fortemente dall'interazione che si instaura tra i costituenti, intesi come fase dispersa (fibre o particelle) e fase continua (matrici organiche o inorganiche), nonché dalla percentuale, dalla distribuzione, dall'orientamento e dal grado di adesione.

La ricerca ha in particolare riguardato lo studio di malte ottenute sfruttando risorse naturali e locali, come la canna comune (*Arundo donax L.*), la Disa (*Ampelodesmos Mauritanicus*), il Penniseto Allungato (*Pennisetum Setaceum*), e di scarto, come il fango di segagione che si produce a seguito del taglio e la lucidatura del marmo ed il vetro riciclato proveniente dalla raccolta differenziata.

I risultati hanno dimostrato la forte influenza della percentuale e dell'*aspect ratio* della fibra di canna comune sulla tenacità post-frattura delle malte dalla percentuale e dalla lunghezza. In particolare la percentuale ottimale si colloca tra l'1 ed il 2% di fibra di lunghezza 12 cm.

La caratterizzazione sperimentale chimica e fisica dei materiali di scarto: fango di segagione, proveniente dagli impianti di taglio e lucidatura del marmo, e vetro, proveniente dalla raccolta differenziata, ha confermato la fattibilità di un loro utilizzo come materie prime per la formulazione di sistemi leganti moderatamente idraulici per uso non strutturale.

Le fibre di *Disa* sono certamente da preferire rispetto alle fibre di *Pennisetum* come additivo di malte per la migliore compatibilità con la matrice inorganica dovuta

sia alla migliore composizione chimica che soprattutto alle migliori caratteristiche morfologiche.

Sulla base di queste evidenze sperimentali, in collaborazione con la Northumbria University di Newcastle (UK) si è approfondito lo studio di sistemi leganti ecosostenibili rinforzati con fibre di Disa con particolare riferimento verso gli aspetti morfologici e l'interazione tra i costituenti che ne influenzano i processi di presa ed indurimento. In particolare, si sono elaborate nuove tecniche per la caratterizzazione delle malte quali: l'analisi quantitativa XRD, che ha permesso di monitorare l'avanzamento della reazione di carbonatazione delle malte in funzione del contenuto di fibra mediante la quantificazione della corrispondente percentuale di portlandite e calcite; e la tecnica di osservazione delle superfici di frattura mediante allineamento e sovrapposizione di immagini (*Stacking Images Technique*), che permette di ottenere un'unica immagine interamente a fuoco e nitida della irregolare superficie di frattura del campione tramite elaborazione via software di diverse immagini parzialmente a fuoco. In questo modo, è possibile identificare l'effettiva distribuzione delle fibre nella matrice e calcolare il coefficiente di dispersione che può essere correlato alle proprietà fisiche e meccaniche delle malte.

Per lo studio dell'influenza dell'interfaccia fibra-matrice sulle proprietà fisiche e meccaniche dei compositi, si sono valutate le proprietà fisiche e morfologiche della fibra in funzione dell'*aspect ratio* e valutandone anche l'effetto di opportuni trattamenti fisici e chimici.

I risultati hanno evidenziato che l'*aspect ratio* influenza maggiormente le proprietà meccaniche dei compositi mentre i trattamenti modificano la compatibilità con la matrice.

Di seguito è infine riportata una breve descrizione di ogni capitolo sviluppato nella tesi.

- **Capitolo 1:** Descrizione della letteratura esistente, riguardante il ruolo delle fibre naturali in compositi a matrice organica ed inorganica, che ha motivato e spinto lo svolgimento dell'attività di ricerca che ha interessato il corso di Dottorato;
- **Capitolo 2:** Analisi numerica e sperimentale dell'influenza dell'aggiunta di fibre di canna comune (*Arundo donax*) sulle proprietà a flessione di malte di biocalce;

- **Capitolo 3:** Caratterizzazione fisica chimica e meccanica di un sistema legante moderatamente idraulico sostenibile ottenuto dal riutilizzo di materiali di scarto: fango di segazione e polvere di vetro riciclato;
- **Capitolo 4:** Valutazione delle proprietà fisiche meccaniche e termiche di malte sostenibili da materiali di scarto e rinforzate con fibra naturale di Disa (*Ampelodesmos Mauritanicus*) per l'edilizia sostenibile;
- **Capitolo 5:** Confronto tra 2 specie di piante locali: la Disa ed il più invasivo Pennisetum Allungato come possibili aggregati per malte a base di cemento;
- **Capitolo 6:** Conclusioni e sviluppi futuri.

# Indice

<b>Indice delle Figure</b>	<b>ix</b>
<b>Indice delle Tabelle</b>	<b>xiv</b>
<b>1 Il ruolo delle fibre lignocellulosiche in compositi a matrice cementizia, geo-polimerica e polimerica per l'Ingegneria Civile</b>	<b>1</b>
1.1 Introduzione . . . . .	1
1.2 Principali tipi di fibre naturali e loro applicazioni . . . . .	2
1.3 Caratteristiche delle fibre lignocellulosiche . . . . .	4
1.3.1 Composizione chimica delle fibre vegetali . . . . .	4
1.3.2 Proprietà fisiche e meccaniche delle fibre lignocellulosiche e loro confronto con le fibre sintetiche . . . . .	5
1.3.3 Struttura delle fibre . . . . .	6
1.3.4 Relazione tra composizione chimica e proprietà meccaniche delle fibre lignocellulosiche . . . . .	8
1.3.5 Parametri che influenzano le proprietà meccaniche delle fibre naturali . . . . .	9
1.3.6 Dal singolo monofilamento di fibra ai tessuti . . . . .	9
1.4 Proprietà meccaniche di compositi FRC, FRG ed FRP . . . . .	10
1.4.1 Compositi FRC rinforzati con tessuti in fibre naturali . . . . .	10
1.4.2 Compositi FRG rinforzati con tessuti in fibre naturali . . . . .	12

---

1.4.3	Compositi FRP rinforzati con tessuti in fibre naturali . . . .	13
1.5	Meccanismi di degradazione dei compositi FRC, FRG ed FRP . . .	15
1.5.1	Meccanismi di degradazione delle fibre nelle matrici inorganiche . . . . .	15
1.5.2	Meccanismo di degradazione delle fibre nelle matrici organiche	16
1.6	Durabilità dei compositi FRC, FRP ed FRG . . . . .	18
1.6.1	Metodi per migliorare la durabilità di compositi FRC . . . .	19
1.6.2	Metodi per migliorare la durabilità di compositi FRP . . . .	20
1.6.3	Ibridazione delle fibre/tessuti lignocellulosici con fibre/tessuti sintetici . . . . .	21
<b>2</b>	<b>Modifica delle proprietà a flessione di malte a base di biocalce mediante aggiunta di fibre di canna comune (<i>Arundo donax L.</i>)</b>	<b>22</b>
2.1	Sommario . . . . .	22
2.2	Introduzione . . . . .	23
2.3	Materiali e Metodi . . . . .	24
2.3.1	Materiali . . . . .	24
2.3.2	Caratterizzazione meccanica . . . . .	29
2.4	Modello Analitico . . . . .	32
2.5	Risultati e Discussioni . . . . .	34
2.5.1	Conclusioni . . . . .	42
<b>3</b>	<b>Malta idraulica sostenibile dal riutilizzo di materiali di scarto</b>	<b>43</b>
3.1	Sommario . . . . .	43
3.2	Introduzione . . . . .	44
3.3	Materiali e Metodi . . . . .	46
3.3.1	Caratterizzazione delle materie prime e dei prodotti . . . . .	46
3.4	Tipi di malte proposte . . . . .	47



---

3.4.1	Caratterizzazione sperimentale delle malte . . . . .	49
3.5	Risultati e Discussioni . . . . .	51
3.5.1	Caratterizzazione delle materie prime e dei prodotti . . . . .	51
3.5.2	Fango di segazione cotto e spento . . . . .	52
3.5.3	Caratterizzazione delle malte . . . . .	57
3.6	Conclusioni . . . . .	62
<b>4</b>	<b>Formulazione di Malte di Calce a Base di Fibre Naturali e Materiali di Scarto per Edifici più Sostenibili</b>	<b>64</b>
4.1	Sommario . . . . .	64
4.2	Introduzione . . . . .	65
4.3	Materiali e Metodi . . . . .	66
4.3.1	Materiali . . . . .	66
4.3.2	Metodi . . . . .	67
4.4	Risultati e Discussioni . . . . .	68
4.4.1	Caratterizzazione dei Materiali Costituenti . . . . .	68
4.4.2	Caratterizzazione delle Malte . . . . .	73
4.5	Conclusioni . . . . .	81
<b>5</b>	<b>Confronto tra Pennisetum Allungato e Disa Come Aggregati Vegetali per Malte a Base di Cemento</b>	<b>83</b>
5.1	Sommario . . . . .	83
5.2	Introduzione . . . . .	84
5.3	Materiali e Metodi . . . . .	85
5.3.1	Materiali . . . . .	85
5.3.2	Preparazione delle fibre . . . . .	88
5.3.3	Caratterizzazione delle fibre . . . . .	89
5.3.4	Preparazione delle malte . . . . .	91

---

5.3.5	Caratterizzazione delle malte . . . . .	92
5.4	Risultati e Discussioni . . . . .	94
5.4.1	Effetto delle dimensioni della fibra di Disa sulle proprietà fisiche e meccaniche delle malte . . . . .	99
5.5	Conclusioni . . . . .	102
<b>6</b>	<b>Conclusioni</b>	<b>105</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>107</b>

# Indice delle Figure

1.1	Classificazione delle fibre naturali e sintetiche . . . . .	2
1.2	Confronto consumo di energia per la produzione di fibre naturali e sintetiche . . . . .	3
1.3	Composizione chimica delle fibre vegetali . . . . .	5
1.4	Confronto rigidezze specifiche di fibre naturali e sintetiche . . . . .	6
1.5	Microstruttura della fibra di lino (a), sezione dello stelo del lino (b) .	7
1.6	Relazione tra composizione chimica e proprietà fisiche e meccaniche delle fibre naturali (il verso della freccia indica un aumento della proprietà) . . . . .	8
1.7	Comuni tipologie di tessuto: (a) <i>Woven</i> , (b) <i>Knitted</i> , (c) <i>Nonwoven</i> .	10
1.8	Schema della microstruttura (a) e del processo di degradazione alcalina (b) delle fibre lignocellulosiche . . . . .	16
1.9	Effetto dell'acqua sulla fibra naturale e sull'adesione interfacciale con la matrice polimerica . . . . .	17
2.1	Processo di preparazione delle fibre: a) taglio degli steli; b) rottura degli steli; c) decorticazione delle pelli; d) fibre di <i>Arundo donax L.</i> tagliate a 4, 8, 12 <i>cm</i> . . . . .	25
2.2	Assorbimento di olio di lino delle fibre di <i>Arundo donax L.</i> . . . . .	26
2.3	Assorbimento d'acqua delle fibre dopo tempi diversi dal trattamento con olio di lino. . . . .	27
2.4	Risultati dell'analisi XRD della biocalce utilizzata . . . . .	28

2.5	Processo di preparazione dei compositi: a) miscelazione della malta con le fibre; b) confezionamento delle malte fibro-rinforzate; c) compositi dopo 28 giorni di stagionatura . . . . .	29
2.6	Setup della prova di flessione a 3 punti . . . . .	30
2.7	Setup della prova di pull-out su singola fibra . . . . .	32
2.8	Comportamento tipico a flessione delle malte rinforzate con fibre corte al variare della percentuale . . . . .	35
2.9	Setup di una tipica prova di flessione a 3 punti su un provino di malta rinforzata con il 2% di fibre corte . . . . .	35
2.10	Tipico comportamento a flessione delle malte rinforzate con l'1% di fibra in funzione della lunghezza . . . . .	36
2.11	<i>First Fracture Flexural Strength</i> in funzione della percentuale di fibra per diverse lunghezze . . . . .	37
2.12	<i>Post Fracture Flexural Toughness</i> in funzione della percentuale di fibra per diverse lunghezze . . . . .	38
2.13	Confronto morfologie: a) malta rinforzata con l'1% di fibre lunghe 12 cm; b) malta rinforzata con il 2% di fibre lunghe 12 cm . . . . .	39
2.14	Istogramma globale dei risultati di <i>First Fracture Flexural Strength</i> .	40
2.15	Istogramma globale dei risultati di <i>Post Fracture Flexural Toughness</i>	40
2.16	Risultati di Resistenza a trazione e Modulo di Young specifici . . . .	41
3.1	Analisi elementare EDX della polvere di vetro . . . . .	52
3.2	Micrografie SEM della polvere di vetro tal quale (sopra) e della polvere di vetro macinata (sotto) . . . . .	53
3.3	Risultati test di pozzolanicità della polvere di vetro . . . . .	54
3.4	STA del fango di segazione . . . . .	54
3.5	Diffattogrammi ai raggi X del fango di segazione cotto a 900°C (sopra) e del grassello (sotto) . . . . .	55
3.6	STA grassello di calce . . . . .	56
3.7	Grassello di calce osservato al SEM . . . . .	56

---

3.8	Immagini al microscopio petrografico delle malte in lente polarizzata incrociata (sinistra) e lente polarizzata parallela (destra) . . . . .	57
3.9	Risultati prove meccaniche delle malte: Flessione (sopra); Compressione (sotto) . . . . .	58
3.10	Risultati prove di Assorbimento d'acqua per capillarità delle malte .	60
3.11	Risultati prove di Assorbimento d'acqua per capillarità delle malte .	61
3.12	Andamento delle perdite di peso associate al picco della Portlandite in funzione della granulometria per i sistemi FVS ed FSS . . . . .	61
3.13	Correlazione tra anidride carbonica e acqua idraulica ottenuta dall'analisi STA . . . . .	62
3.14	Correlazione tra resistenza a flessione e acqua idraulica . . . . .	63
4.1	Prova di spandimento mediante tavola a scosse . . . . .	69
4.2	STA sul grassello di calce ottenuto da fango di segazione . . . . .	70
4.3	XRD sulla Sabbia di Fiume . . . . .	71
4.4	Fibre di disa osservate al SEM attraverso gli elettroni secondari . . .	71
4.5	Analisi EDS sulla superficie di una fibra di Disa . . . . .	72
4.6	STA della fibra di Disa . . . . .	72
4.7	Pannello riempito con fibre di Disa per la prova di conducibilità termica	73
4.8	Risultati prove di compressione (sinistra) e flessione (destra) di malte additivate con polvere di vetro e ceneri di Disa in diversi rapporti in volume dopo 3 mesi di stagionatura . . . . .	74
4.9	Risultati prove di compressione (sinistra) e flessione (destra) di malte additivate con polvere di vetro (frazione costante) e fibre di Disa in diversi rapporti in volume dopo 3 mesi di stagionatura . . . . .	74
4.10	Andamento curve Sforzo-Deformazione malte additivate con fibre di Disa a diverse percentuali . . . . .	75
4.11	Densità apparenti delle malte al variare della percentuale di fibra ad 1 e 3 mesi di stagionatura . . . . .	76

4.12	Coefficiente di assorbimento d'acqua per capillarità delle malte al variare della percentuale di fibra ad 1 e 3 mesi di stagionatura . . . .	77
4.13	Coefficiente di assorbimento d'acqua per capillarità delle malte al variare della percentuale di fibra ad 1 e 3 mesi di stagionatura . . . .	77
4.14	Risultati analisi XRD quantitative delle malte ecosostenibili . . . .	78
4.15	Setup di acquisizione delle immagini delle superfici di frattura delle malte . . . . .	79
4.16	Conteggio fibre per unità per rispettivamente: (a) 9; (b) 36 e (c) 144 unità considerate . . . . .	80
4.17	Andamento $\alpha_{Torigoe}$ in funzione del numero di unità considerate . .	81
5.1	Esemplare di Disa ( <i>Ampelodesmos Mauritanicus</i> ) . . . . .	85
5.2	Esemplare di Pennisetto Allungato ( <i>Pennisetum Setaceum</i> ) . . . . .	86
5.3	STA del legante utilizzato (i-pro Plastocem) . . . . .	87
5.4	Processo di preparazione e trattamento delle fibre: a) essiccazione; b) bollitura; c) lavaggio; d) essiccazione; e) taglio; f) saturazione . .	88
5.5	STA delle fibre di Disa e Pennisetto Allungato . . . . .	90
5.6	Densità delle fibre di Disa e Pennisetto Allungato non trattate e bollite	95
5.7	Confronto morfologie tra fibra di Disa (sinistra) e Pennisetto Allungato (destra) . . . . .	95
5.8	Confronto morfologie tra fibra di Disa (sinistra) e Pennisetto Allungato (destra) . . . . .	95
5.9	Confronto risultati EDX tra ceneri di Disa (sinistra) e Pennisetto Allungato (destra) . . . . .	96
5.10	Resistenza a flessione malte additivate con fibre di Disa e Pennisetto non trattate e bollite . . . . .	97
5.11	Resistenza a compressione malte additivate con fibre di Disa e Pennisetto non trattate e bollite . . . . .	97
5.12	Conducibilità termica malte additivate con fibre di Disa e Pennisetto non trattate e bollite . . . . .	98

---

5.13	Porosità malte additivate con fibre di Disa e Penniseto non trattate e bollite . . . . .	98
5.14	Percentuale di assorbimento d'acqua e Porosità accessibile all'acqua percentuale in funzione della dimensione delle fibre di Disa . . . . .	100
5.15	Densità fibre di Disa in funzione dell' <i>aspect ratio</i> . . . . .	101
5.16	Resistenza a flessione in funzione della densità delle malte rinforzate con fibre a diversa lunghezza . . . . .	102
5.17	Andamento Sforzo-Deformazione malte rinforzate con fibre da 8mm a diversi rapporti in volume apparente . . . . .	103
5.18	Risultati prove di assorbimento d'acqua per capillarità delle malte in funzione del contenuto e della lunghezza di fibra . . . . .	104

# Indice delle Tabelle

1.1	Fattori che influenzano le proprietà meccaniche delle fibre lignocellulosiche . . . . .	9
2.1	Parametri del modello analitico dei compositi rinforzati con fibre non trattate . . . . .	39
2.2	Parametri del modello analitico dei compositi rinforzati con fibre trattate con PEG 4000 . . . . .	41
3.1	Tipoogie di malte e loro composizione: (a) granulometria $\leq 125 \mu m$ ; (b) granulometria compresa tra $125 \div 210 \mu m$ ; (c) granulometria compresa tra $210 \div 350 \mu m$ . . . . .	48
3.2	Distribuzione granulometrica della polvere di vetro . . . . .	51
3.3	Porosità delle malte calcolata dalle corrispondenti misure di densità reali ed apparenti . . . . .	59
4.1	Rapporti in volume delle malte studiate . . . . .	67
4.2	Densità apparenti dei materiali costituenti . . . . .	69



# Capitolo 1

## **Il ruolo delle fibre lignocellulosiche in compositi a matrice cementizia, geo-polimerica e polimerica per l'Ingegneria Civile**

### **1.1 Introduzione**

L'uso di fibre naturali come rinforzo di materiali compositi sta acquisendo crescente interesse a causa di diversi fattori, tra cui le proprietà meccaniche specifiche paragonabili alle fibre sintetiche accompagnate da vantaggi relativi alle tematiche ambientali e di costo. Tuttavia, numerosi aspetti devono essere affrontati e studiati, come la loro elevata variabilità nella composizione e struttura chimica che porta ad una bassa riproducibilità delle proprietà meccaniche e fisiche, la loro difficile compatibilità con matrici polimeriche e cementizie, la loro tendenza a subire fenomeni di degrado, con conseguenti questioni relative alla durabilità dei relativi compositi. Trovare soluzioni a tali problematiche aperte incoraggerebbe in modo significativo l'uso di fibre naturali per compositi cementizi e polimerici nel prossimo futuro.

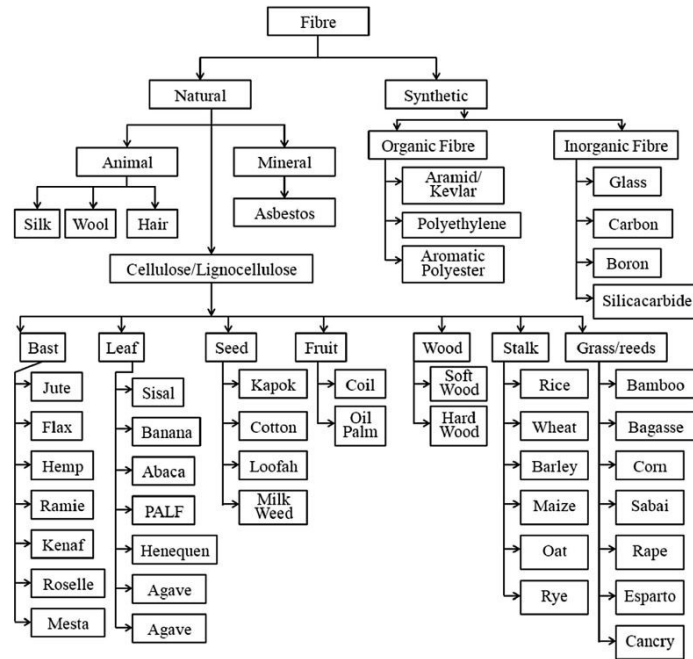


Fig. 1.1 Classificazione delle fibre naturali e sintetiche [2]

## 1.2 Principali tipi di fibre naturali e loro applicazioni

Le fibre possono essere classificate in base alla loro origine e sono suddivise in Fibre Sintetiche (Organiche: Polietilene, Poliestere, Polipropilene, Acriliche, Modacriliche; Inorganiche: Vetro, Carbonio, Boro, Silicio, Carburi) e Fibre Naturali. Le Fibre Naturali sono estratte da fonti Animali (Seta, Lana, Capelli), minerali (Amianto, Basalto) o Vegetali. Le fibre Vegetali sono le più comunemente considerate dall'industria e le più studiate dalla comunità di ricerca a causa del breve periodo di crescita, basso costo, rinnovabilità ed ampia disponibilità. Esse possono essere estratte dalla rafia (Abaca, Lino, Juta, Canapa, Kenaf, Ramia, Rattan), foglie (Sisal, Curaua, Banana, Agave, Ananas), semi (Kapok, Cotone), frutti (Noci di cocco, Palma), legno (Legno tenero, Legno duro), stelo (Risaia, Grano, Mais, Orzo, Avena, Segale) ed erba/canna (Bambù, Panico verga, Miscanto) [1]. Le fibre cellulosiche sono fibre naturali basate sulla classificazione secondo la loro origine o tipo botanico, come mostrato nella Fig. 1.1 [2].

Presentano diversi vantaggi rispetto alle fibre sintetiche, tra cui: ampia disponibilità, basso costo, bassa densità, buon rapporto modulo-peso, elevato smorzamento

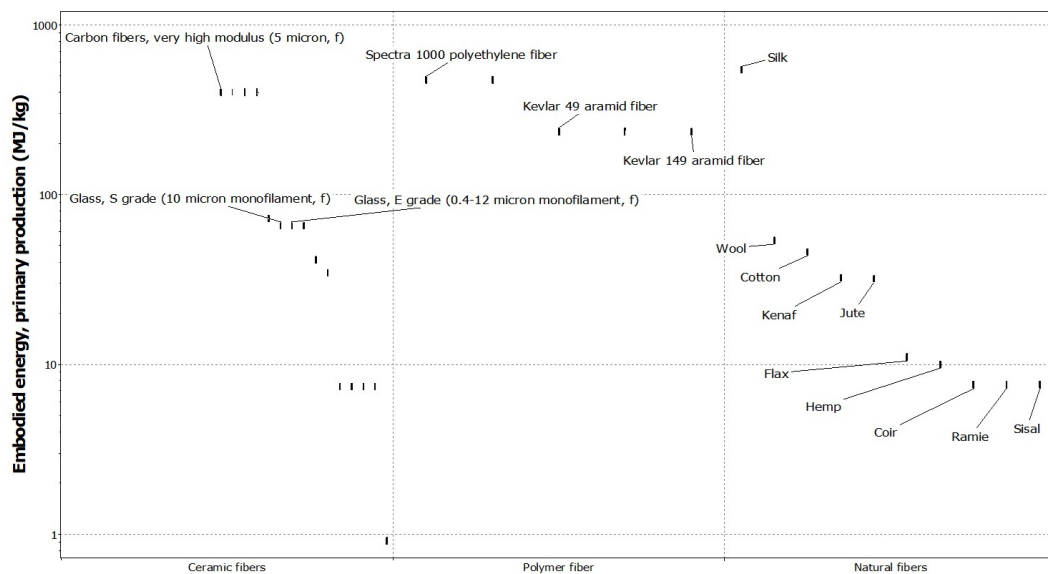


Fig. 1.2 Confronto consumo di energia per la produzione di fibre naturali e sintetiche

acustico, basso consumo di energia per la produzione (Fig.1.2), bassa emissione di carbonio e biodegradabilità. Gli studi indicano che i compositi in fibra naturale possono portare ad una riduzione dei costi del 20% e una riduzione del peso del 30% di parti automobilistiche, con conseguente riduzione del consumo di carburante, buone possibilità di riciclaggio, riduzione dello smaltimento dei rifiuti ed emissioni di gas serra [3].

Le fibre lignocellulosiche (Lino, Sisal, Juta, Canapa, Cocco, Ramia, Bambù, Banana, Palma, Canna ecc.) hanno lo scopo di migliorare le proprietà meccaniche dei materiali da costruzione come il cemento, le malte o il calcestruzzo che sono caratterizzati da un comportamento prevalentemente fragile. In particolare, esse ne migliorano la duttilità e la resistenza post-frattura [4]. L'aggiunta di fibre può ridurre il fenomeno della fragilità da ritiro [5] e la conduttività termica [6].

Tuttavia, un ostacolo importante che deve essere superato per la commercializzazione di materiali cementizi rinforzati con fibre lignocellulosiche (FRC) è la loro durabilità [7]. Altre limitazioni sono dovute alla bassa percentuale di fibre ammissibile, poiché un elevato contenuto di fibre può causare difficoltà nella miscelazione e distribuzione e persino una significativa riduzione della lavorabilità del calcestruzzo fresco. Ciò può comportare un eccessivo incremento della porosità [8] e problemi legati alla variabilità nelle proprietà delle fibre che causa una variazione significativa delle proprietà dei compositi [9].

I compositi a matrice polimerica (FRP) sono impiegati in applicazioni strutturali come aeromobili, barche e automobili. I principali vantaggi sono: (i) buona stabilità nelle proprietà meccaniche [10]; (ii) buona resistenza meccanica in più direzioni; (iii) elevata compatibilità con altri materiali da costruzione convenzionali (es. legno e muratura).

In questo capitolo sono state studiate le microstrutture delle fibre lignocellulosiche più comunemente usate (Lino, Sisal, Canapa, Cotone e Juta). È stata discussa la relazione tra composizione chimica e proprietà meccaniche delle fibre naturali. Sono stati studiati i parametri che influenzano le proprietà meccaniche delle fibre lignocellulosiche. Successivamente, sono state discusse le proprietà delle matrici polimeriche e dei loro compositi FRP. Inoltre, sono state studiate le proprietà meccaniche di compositi FRC ed FRG e quelle dei compositi FRP utilizzati come rinforzo di cementi, murature e strutture in legno. Inoltre, sono stati descritti i meccanismi di degradazione dei compositi FRC ed FRP. Si è valutata la durabilità di compositi FRC, FRG e FRP e descritti i metodi per migliorarne la durabilità mediante modifica delle fibre e della matrice.

## **1.3 Caratteristiche delle fibre lignocellulosiche**

### **1.3.1 Composizione chimica delle fibre vegetali**

Le fibre lignocellulosiche possono essere esse stesse considerate come un materiale composito costituito da cellulosa, emicellulosa, lignina, cera e pectina come costituenti principali ed, in misura minore, da zuccheri e proteine in quantità variabili. Le proprietà delle fibre lignocellulosiche dipendono fortemente dalla loro composizione chimica.

La cellulosa è il componente organico che fornisce alla fibra resistenza meccanica, rigidità e stabilità. Quest'ultima è un polimero naturale e le sue molecole sono costituite da unità di glucosio collegate tra loro in lunghe catene, che a loro volta sono allineate in fasci chiamati microfibrille [7]. La cellulosa è un polisaccaride semicristallino con una grande quantità di gruppi idrossilici. Questa natura idrofila ne provoca una scarsa resistenza all'assorbimento di umidità e il cattivo legame interfacciale quando queste fibre vengono utilizzate come rinforzo di matrici idrofobiche [2].

Cellulosic fibres	Cellulose (%)	Hemi-cellulose (%)	Pectin (%)	Lignin (%)	Wax (%)
Abaca	62.5	21	0.8	12	3
Alfa	45.4	38.5	—	38.5	2
Bagasse	37	21	10	22	—
Banana	62.5	12.5	4	7.5	—
Bamboo	34.5	20.5	—	26	—
Coir	46	0.3	4	45	—
Cotton	89	4	6	0.75	0.6
Curaua	73.6	5	—	7.5	—
Flax	72.5	14.5	0.9	2.5	—
Hemp	81	20	0.9	4	0.8
Henequen	60	28	—	8	0.5
Isora	74	—	—	23	1.1
Jute	67	16	0.2	9	0.5
Kenaf	53.5	21	2	17	—
Phormium	67	30	—	11	—
Pineapple	80.5	17.5	4	8.3	—
Ramie	72	14	2.0	0.8	—
Sisal	60	11.5	1.2	8	—

Fig. 1.3 Composizione chimica delle fibre vegetali  
[2]

L'emicellulosa è totalmente amorfa ed è fortemente legata alle fibrille di cellulosa da legami a idrogeno.

La lignina è amorfa, ha il minor assorbimento di acqua tra i componenti della fibra. La pectina impartisce flessibilità alle piante mentre la cera ne influenza la bagnabilità e l'adesione.

La composizione chimica delle fibre cellulosiche è fortemente dipendente dal tipo di specie, dalle condizioni geografiche e climatiche e dalla varietà della pianta, dalle variabili agricole, come la qualità del suolo, dalle condizioni atmosferiche, dal livello di maturazione della pianta, dalla qualità del processo di macerazione etc. Cotone, Lino, Canapa, Ramia, Sisal sono ricchi di cellulosa e per questo motivo sono comunemente usati per la fabbricazione di tessuti come materiali di rinforzo per compositi polimerici (Fig. 1.3).

### 1.3.2 Proprietà fisiche e meccaniche delle fibre lignocellulosiche e loro confronto con le fibre sintetiche

Le proprietà meccaniche delle fibre lignocellulosiche dipendono principalmente dalle loro proprietà fisiche come diametro, lunghezza, densità, assorbimento di umidità, angolo di orientamento delle microfibrille, ecc. In generale, la resistenza a trazione diminuisce all'aumentare della lunghezza della fibra. L'assorbimento di umidità dovuto all'elevata idrofilicità delle fibre cellulosiche può degradare le loro proprietà meccaniche e l'adesione fibra/matrice nei compositi.

Le fibre naturali e le fibre di vetro sono comparabili in termini di rigidità e resistenza specifica (Fig. 1.4). Tra le varie fibre cellulosiche, la fibra di lino offre la

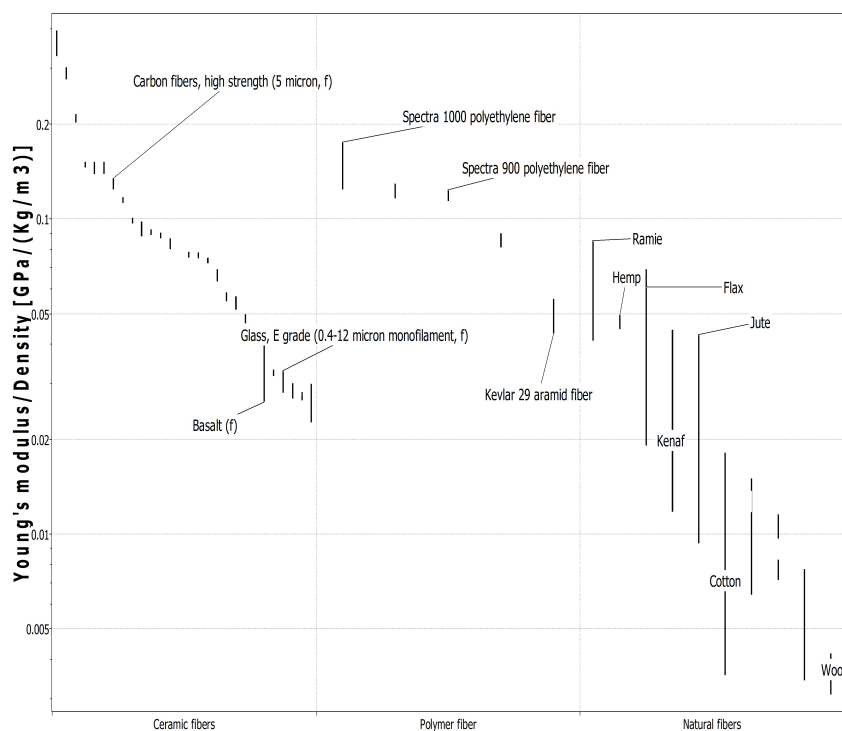


Fig. 1.4 Confronto rigidezze specifiche di fibre naturali e sintetiche

migliore combinazione potenziale di basso costo, leggerezza, elevata resistenza e rigidità per applicazioni strutturali. Tenendo conto del costo e delle proprietà meccaniche, tra le varie fibre cellulosiche, lino, canapa, juta, sisal e cotone sono i candidati più promettenti per sostituire le fibre di vetro come materiali di rinforzo. Sempre più nuove tipologie di fibre naturali, come le fibre di *Ferula communis* [11], *Arundo donax L.* [12] *Althaea officinalis L.* [13], *Sansevieria ehrenbergii* [14], carciofo (*Cynara cardunculus L.*) [15], piassava (*Attalea funifera*) [16] e okra (*Abelmoschus esculentus*) [17], sono utilizzate come rinforzo per materiali compositi.

### 1.3.3 Struttura delle fibre

#### Lino

La fibra di lino si ottiene dallo stelo della relativa pianta ed è la più antica e la più resistente tra le fibre lignocellulosiche. È relativamente flessibile, assorbe l'umidità e si asciuga rapidamente. A livello macroscopico, uno stelo di lino è composto, dall'esterno verso la parte interna, dal fusto, floema, xilema ed un vuoto centrale.

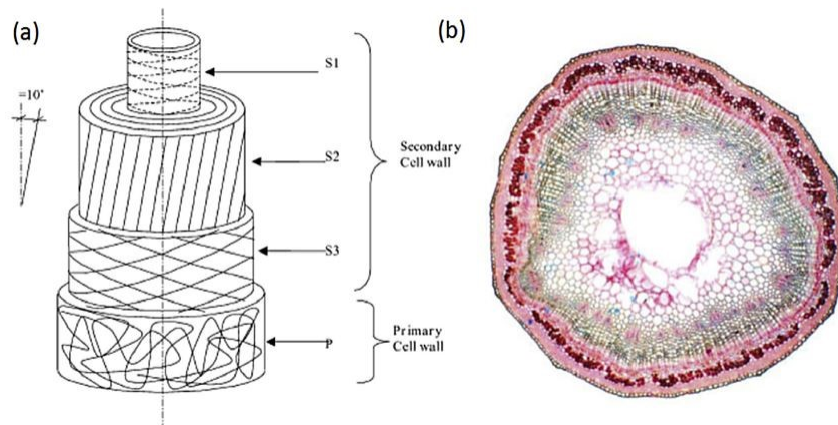


Fig. 1.5 Microstruttura della fibra di lino (a), sezione dello stelo del lino (b) [18]

A livello mesoscopico, la sezione trasversale di un fascio contiene tra  $10 \div 40$  fibre che sono collegate tra loro principalmente da pectina [7]. Su scala microscopica, ogni fibra elementare stessa è costituita da pareti cellulari concentriche. La maggior parte della fibra è essenzialmente costituita dallo strato S2 della parete cellulare secondaria in cui le microfibrille sono orientate a circa  $10^\circ$  con l'asse della fibra. Il basso angolo di orientamento conferisce alla fibra un'alta resistenza a trazione (Fig. 1.5) [18]. Le microfibrille, costituite principalmente da cellulosa, per circa il 70% del peso, conferiscono alla fibra le caratteristiche meccaniche quali resistenza a trazione e rigidità.

### Sisal

Le fibre di sisal vengono estratte dalle foglie della pianta. La foglia di sisal comprende tre tipi di fibre: meccanica, nastro e xilema. Le fibre meccaniche, estratte dalla periferia della foglia, sono le più utili dal punto di vista commerciale tra fibre di sisal. L'angolo delle microfibrille della fibra di sisal è compreso tra  $16^\circ \div 25^\circ$  [19].

### Canapa

La fibra di canapa si ottiene dallo stelo della medesima pianta. Questa è un polimero di cellulosa con microstruttura simile a quella del lino. L'angolo delle microfibrille si attesta intorno ai  $6^\circ$  [19].

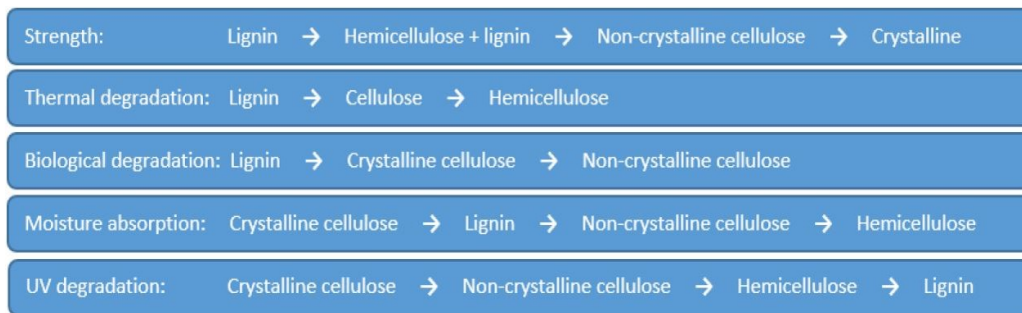


Fig. 1.6 Relazione tra composizione chimica e proprietà fisiche e meccaniche delle fibre naturali (il verso della freccia indica un aumento della proprietà)

[20]

## Juta

La fibra di juta è anche essa originata dal fusto della pianta. Essa viene estratta dalla pianta di juta a seguito del processo di macerazione in acqua. L'angolo delle microfibrille è pari a  $8,1^\circ$  [7].

## Cotone

La fibra di cotone è ricavata dai semi della medesima pianta. È relativamente economica da produrre. Come il lino, la canapa e la juta, anche la fibra di cotone ha una struttura complessa. L'angolo di microfibrilla della fibra di cotone è prossimo a  $25^\circ$ .

### 1.3.4 Relazione tra composizione chimica e proprietà meccaniche delle fibre lignocellulosiche

La resistenza a trazione ed il Modulo di Young delle fibre naturali migliorano all'aumentare del contenuto di cellulosa. Le fibre possiedono elevata rigidità e resistenza a trazione quanto più le microfibrille sono allineate con l'asse della fibra. Quando viene applicato un carico, le microfibrille si allineano con l'asse della fibra. Un aumento del contenuto di emicellulosa riduce la resistenza a trazione della fibra. Un aumento del contenuto di lignina e di cellulosa non cristallina ne aumenta, invece, l'assorbimento d'acqua Fig. 1.6 [20].

Le fibre naturali con bassi angoli delle microfibrille nello strato S2 della parete



Plant growth	Specimens of plant, crop cultivation, crop geographical origin, fibre location in plant, local climate, e.g. rainfall and temperature during growth
Harvesting stage	Fibre ripeness, which effects: cell wall thickness, coarseness of fibres, adhesion between fibres and surrounding structure, size and shape of lumen, porosity, microfibril angle
Fibre extraction stage	Decortication process, type of retting method, separating conditions
Supply stage	Transportation conditions, storage conditions, age of fibres
Measurement conditions	Tensile speed, initial gauge length, moisture, temperature, different cross-section of fibres at different points
Surface treatment	Chemical treatment, upgrading treatment, water treatment, drying treatment, etc

Tabella 1.1 Fattori che influenzano le proprietà meccaniche delle fibre lignocellulosiche

[7]

cellulare sono rigide e presentano un limitato allungamento prima della rottura. Al contrario, le fibre cellulosiche con alti angoli di orientamento delle microfibrille rispetto alla direzione longitudinale della fibra sono meno rigide nel breve tratto elastico iniziale ma subiscono grandi deformazioni plastiche prima del cedimento [21].

### 1.3.5 Parametri che influenzano le proprietà meccaniche delle fibre naturali

A differenza delle fibre sintetiche, le fibre cellulosiche hanno una grande variabilità nelle loro proprietà meccaniche principalmente a causa delle condizioni ambientali del luogo di origine, del potenziale danno derivante dai processi di produzione/trattamento e dai metodi di misurazione (Tab. 1.1) [7].

### 1.3.6 Dal singolo monofilamento di fibra ai tessuti

Nell'ingegneria tessile, le fibre cellulosiche lunghe fini e regolari (ad es. Lino, Canapa, Juta) vengono solitamente prodotte come filati per tessuti. Il filato è il nome di un gruppo di fibre con o senza torsione con lunghezza considerevolmente maggiore rispetto alla sezione trasversale. Nei filati ritorti, l'attrito derivante dalla torsione consolida le fibre. Esistono diversi processi di filatura del filato (filatura ad anello, filatura ad estremità aperta, filatura a frizione) che portano a filati con distinte distribuzioni interne di fibre.

Esistono tre tipologie principali di tessuto: *Woven*, *Knitted* e *Nonwoven*. Il tessuto *Woven* è generalmente costituito da due serie di filati che sono intrecciati a formare un angolo retto tra loro. Il tessuto *Knitted* è costituito da filati intrecciati in direzione della trama (maglia a trama) o dell'ordito (maglia ad ordito). Il tessuto *Nonwoven*

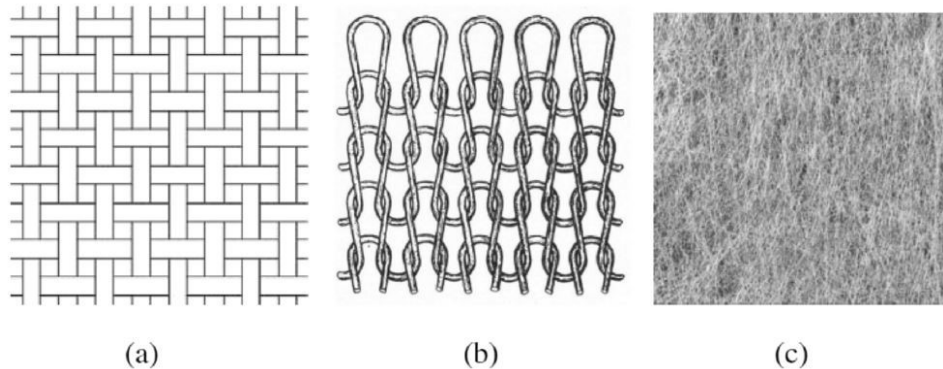


Fig. 1.7 Comuni tipologie di tessuto: (a) *Woven*, (b) *Knitted*, (c) *Nonwoven*  
[19]

è una struttura tessile prodotta dal legame e/o dall'incastro di fibre realizzato con mezzi meccanici, chimici, termici o solventi (Fig. 1.7) [22].

## 1.4 Proprietà meccaniche di compositi FRC, FRG ed FRP

### 1.4.1 Compositi FRC rinforzati con tessuti in fibre naturali

#### Tecnologia di manifattura

Tessuti in fibra vegetale sono stati usati come materiali di rinforzo all'interno di compositi a base di cemento per applicazioni nell' Ingegneria Civile. Il metodo di produzione di compositi a base di cemento rinforzato con tessuto di canapa è il seguente: in primo luogo, uno strato sottile di matrice viene disposto nello stampo, successivamente il tessuto di canapa pre-impregnato viene posato su di esso, quindi si dispone un altro strato di matrice nello stampo seguito da un altro tessuto di canapa e così via, ultimando il processo con uno strato finale di matrice [23].

#### Proprietà meccaniche

##### *Analisi termiche*

La stabilità termica di compositi a matrice cementizia additivati con *nanoclay* (argille)

rinforzati con tessuto di canapa (HF) può essere valutata mediante analisi termogravimetrica (TGA). Le curve TGA presentano tre tratti caratteristici: 1) tra la temperatura ambiente e  $230^{\circ}\text{C}$ , che viene associata alla decomposizione di Ettringite e alla disidratazione dei gel di silicato di calcio idrati (C-S-H); 2) nel range di temperatura tra  $420 \div 500^{\circ}\text{C}$ , corrispondente alla decomposizione dell'idrossido di calcio  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ; 3) nel range di temperatura tra  $670 \div 780^{\circ}\text{C}$  corrispondente alla decomposizione del carbonato di calcio  $\text{CaCO}_3$ . È stato verificato che i nanocomposti di cemento rinforzato con tessuto di canapa contenenti l'1 % in peso di nanoparticelle hanno prestazioni migliori in termini di stabilità termica [23].

#### *Proprietà flessionali*

L'aggiunta di *nanoclay* in nanocompositi a base di cemento rinforzati con tessuto di canapa ha portato ad un modesto miglioramento della resistenza a flessione di tutti i nanocompositi di cemento rinforzato con tessuto di canapa, ed in particolare con un'aggiunta dell'1 % in peso di *nanoclay* [24]. Il miglioramento è stato attribuito a: 1) l'effetto fillerizzante, per il quale i *nanoclay* riempiendo i vuoti ed i pori della matrice portano ad una microstruttura più compatta rispetto alla pasta di cemento; 2) la reazione pozzolanica per cui i *nanoclay* reagiscono con la  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  libera nella matrice per produrre più C-S-H [24].

#### *Resistenza all'impatto*

La presenza di *nanoclay* fino all'1, % in peso migliora notevolmente la resistenza all'impatto per i nanocompositi cementizi rinforzati con tessuto di canapa. Ciò può essere dovuto ad un buon legame interfacciale tra le fibre e la matrice [23]. Tuttavia, la resistenza all'urto diminuisce all'aumentare del contenuto di argilla a causa del verificarsi di agglomerati e vuoti con conseguente riduzione dell'adesione tra fibre e matrice. Il trattamento con NaOH del tessuto di canapa può migliorare la resistenza all'urto ed aumentare la dissipazione di energia durante la frattura all'interfaccia fibra-matrice, il debonding, il pull-out e la rottura delle fibre [25].

### **Meccanismo di rottura**

Per i compositi FRC, i meccanismi di cedimento più comuni sono. il debonding interfacciale fibra/matrice, il pull-out della fibra, la rottura della fibra e la frattura della matrice [23–25]. Le micrografie al microscopio elettronico a scansione (SEM) di nanocompositi contenenti 1 % in peso di *nanoclay* mostrano una buona penetrazione

della matrice tra i filamenti di canapa e la superficie ruvida delle fibre di canapa. Quest'ultima è stata attribuita all'effetto benefico del trattamento chimico.

## **1.4.2 Compositi FRG rinforzati con tessuti in fibre naturali**

### **Introduzione ai Geopolimeri**

I geopolimeri sono materiali ecologici la cui produzione crea meno emissioni di  $CO_2$  rispetto al cemento portland ordinario (OPC)[26]. Il termine "geopolimero" viene generalmente utilizzato per descrivere un alluminosilicato alcalino amorfo che viene anche comunemente usato per "polimeri inorganici", "cementi attivati alcalini", "geocementi", "ceramiche alcaline", "idroceramiche". Il geopolimero è un legante alternativo che attira notevoli attenzioni a causa della sua rapida resistenza a compressione, bassa permeabilità, buona resistenza chimica ed eccellente comportamento al fuoco. Una varietà di materiali alluminosilicati come caolinite, feldspato e residui solidi industriali come ceneri volanti, scorie metallurgiche, rifiuti di miniera ecc. Sono stati utilizzati come materie prime solide nella tecnologia di geopolimerizzazione [27].

### **Tecnologia di manifattura e proprietà meccaniche**

I geopolimeri sono caratterizzati da un comportamento fragile. Per tal motivo, negli ultimi anni, molta ricerca è stata rivolta allo studio di geopolimeri rinforzati con fibre lignocellulosiche. È stato verificato un miglioramento delle proprietà meccaniche, ma l'uso di fibre cellulosiche monofilamento può essere limitato dal danneggiamento delle fibre, agglomerazione di fibre e formazione di vuoti, che compromettono la qualità di geopolimeri.

Più recentemente, lo studio sull'utilizzo di tessuti anziché di fibre monofilamento, come rinforzo di geopolimeri, ha rivelato risultati promettenti. L'uso del tessuto di cotone riduce la densità ma aumenta anche la porosità dell'FRG, probabilmente a causa del verificarsi di vuoti tra le lamine di tessuto durante la preparazione, che possono portare ad una scarsa adesione tra fibra e matrice [28]. L'uso del rinforzo in tessuto di cotone aumenta notevolmente la resistenza alla flessione ed il modulo dei compositi FRG. Tuttavia, gli stessi risultati non possono essere raggiunti per i compositi cementizi o geopolimeri rinforzati con fibre monofilamento a causa della

distribuzione casuale delle fibre corte nelle matrici. La resistenza a frattura dell'FRG rinforzato con fibre di cotone è molto più elevata di quella della pura matrice di geopolimero con e senza OPC a causa dell'effetto di *bridging* della fibra, del debonding fibra-matrice, del pull-out e della frattura della fibra [29]. L'uso del tessuto di cotone aumenta anche notevolmente la resistenza all'impatto dei compositi FRG grazie alla elevata capacità di assorbire l'energia d'impatto. L'aumento della quantità di tessuto di lino porta ad un notevole aumento della resistenza a compressione dei compositi.

Per quanto riguarda i meccanismi di cedimento, i principali sono: la rottura della fibra, il debonding fibra-matrice, il pull-out della fibra e la frattura della matrice [30].

### 1.4.3 Compositi FRP rinforzati con tessuti in fibre naturali

#### Proprietà meccaniche

Il trattamento con alcali è utile per pulire la superficie della fibra, modificarne le caratteristiche chimiche superficiali, ridurre l'assorbimento di umidità e aumentarne la rugosità. Infatti, una topografia più ruvida promuove l'*interlocking* meccanico tra la fibra di lino ed il polimero che migliora l'adesione fibra/matrice aumentando così le proprietà a trazione dei compositi a matrice epossidica rinforzati con tessuto di lino [31].

Jawaid et al. hanno studiato compositi epossidici rinforzati con tessuti ibridi in fibre di juta e fibre di palma. Si è riscontrato che le proprietà a trazione migliorano con l'aumento della quantità di tessuto di juta nei compositi ibridi. L'analisi dinamico-meccanica ha mostrato che anche lo Storage Modulus, il Loss Modulus e la temperatura di transizione vetrosa aumentano leggermente con l'incremento del contenuto di juta. Essi hanno concluso che il materiale composito con rinforzo in tessuto ibrido in fibre di juta e palma, se correttamente progettato, potrebbe sostituire i compositi sintetici utilizzati nell'edilizia, nell'industria automobilistica ed aerospaziale [32].

Liang et al. hanno effettuato uno studio comparativo sul comportamento a fatica di compositi a matrice epossidica rinforzati con tessuto in fibre di lino (FFRE) e tessuto in fibre di vetro (GFRE). Essi hanno dimostrato che i compositi rinforzati con tessuto di lino offrono una resistenza a fatica specifica migliore rispetto a compositi a matrice epossidica rinforzati con tessuto di vetro [33]. Liu e Hughes hanno investi-

gato l'effetto del tessuto di lino sulla resistenza alla frattura di composti lino/resina epossidica [34]. Yan et al. hanno confrontato le prestazioni al fuoco di compositi a resina epossidica rinforzati con tessuto di lino con altri materiali da costruzione mediante il test LOI (Limited Oxygen Index) [35].

### **Compositi FRP come materiali di rinforzo nel settore delle costruzioni**

I compositi FRP rinforzati con fibre naturali sono stati utilizzati per strutture in calcestruzzo come rinforzo esterno di colonne in cemento e travi [35]. L. Yan ha studiato il comportamento a compressione del calcestruzzo (PC) e del calcestruzzo rinforzato con fibre di cocco (CFRC) mediante avvolgimenti in composito rinforzati con fibre di lino (FRP). È stato trovato che le fasciature in FRP aumentano notevolmente la resistenza a compressione, la deformazione assiale, l'energia alla frattura e la duttilità sia dei PC che dei CFRC. L'aumento della resistenza è direttamente proporzionale all'aumento delle lamine di tessuto. Per travi in calcestruzzo, gli stessi autori hanno studiato la microstruttura e il comportamento a flessione di travi di PC e CFRC rinforzate esternamente con compositi FRP in tessuto di lino. Il compositi FRP hanno migliorato notevolmente la capacità di carico, la resistenza a flessione e l'energia a frattura delle travi PC e CFRC. La modalità di cedimento delle travi rinforzate tra PC e CFRC varia progressivamente dalla flessione al taglio. Le indagini al SEM hanno evidenziato una buona adesione interfacciale tra i compositi FRP ed il calcestruzzo grazie all'adesivo epossidico [36]. Alam et al. hanno studiato anche l'effetto di compositi a matrice polimerica rinforzati con fibre di kenaf e juta per il retrofit di travi RC. I risultati dei test hanno evidenziato il potenziale di questi compositi FRP come rinforzo di strutture in calcestruzzo [37].

I compositi FRP in fibre naturali sono stati utilizzati anche come rinforzo esterno di strutture in muratura in cui l'uso di fibre/tessuti cellulosici risulta più promettente rispetto alle fibre ad alte prestazioni, come il carbonio, che presentano una rigidità troppo elevata, difficilmente compatibile con il substrato che non permette di sfruttare a pieno l'elevata resistenza a trazione delle fibre. Olivito et al. hanno testato le proprietà meccaniche dei compositi FRP in fibre di lino e sisal e hanno concluso che questi composti rinforzati con tessuto cellulosico hanno un comportamento duttile e prestazioni meccaniche adeguate per rinforzare strutture in muratura [38]. Altri studi hanno indicato che i compositi rinforzati con tessuto cellulosico (ad es. Lino, Canapa e Juta) sono promettenti sistemi di rinforzo per strutture in muratura, ed in

particolare per edifici storici [39]. I compositi FRP in tessuto di fibra cellulosica sono stati anche utilizzati come rinforzo esterno delle strutture in legno. È stato riscontrato che il rinforzo dei compositi FRP sia in tessuto di vetro che in lino ha modificato il metodo di cedimento del legno lamellare da fragile a semi-duttile, mostrando segnali di crepe nel legno lamellare prima del cedimento della fibra [40].

I compositi a matrice epossidica da olio di pino rinforzati con tessuto di lino sono stati usati con una schiuma rigida di poliisocianurato a celle chiuse come pannelli sandwich ibridi strutturali leggeri ed ad elevato isolamento termico per l'Ingegneria Civile [41]. Il comportamento a flessione dei pannelli FRP in lino è stato confrontato con quello di pannelli FRP con pelli in fibre di vetro. I pannelli sandwich in fibra di lino mostrano un cedimento più duttile rispetto ai pannelli sandwich in fibra di vetro.

Compositi FRP in tessuto di lino (FFRP) sotto forma di tubi prefabbricati sono stati utilizzati con il calcestruzzo a formare una struttura ibrida. Il tubo prefabbricato in FFRP funge da cassaforma permanente per il calcestruzzo fresco e anche da rivestimento in fase di esercizio per proteggere l'anima in calcestruzzo dagli ambienti aggressivi esterni. I tessuti lignocellulosici possono anche essere usati come rinforzo di intonaci, sebbene la letteratura abbia riportato principalmente studi sull'uso delle fibre cellulosiche monofilamento [42].

## **1.5 Meccanismi di degradazione dei compositi FRC, FRG ed FRP**

### **1.5.1 Meccanismi di degradazione delle fibre nelle matrici inorganiche**

Le fibre lignocellulosiche presentano una resistenza alla degradazione relativamente bassa in ambienti alcalini, il che significa che la loro resistenza si riduce quando sono usate come rinforzo di matrici di cemento esposte a condizioni ambientali aggressive. Toledo Filho et al. [43] hanno studiato la degradazione delle fibre cellulosiche nel cemento. Essi hanno affermato che la dissoluzione della lignina e dell'emicellulosa in una soluzione di pori di cemento e l'idrolisi alcalina delle molecole di cellulosa sono stati i principali meccanismi di invecchiamento delle fibre cellulosiche nei compositi a base di cemento.

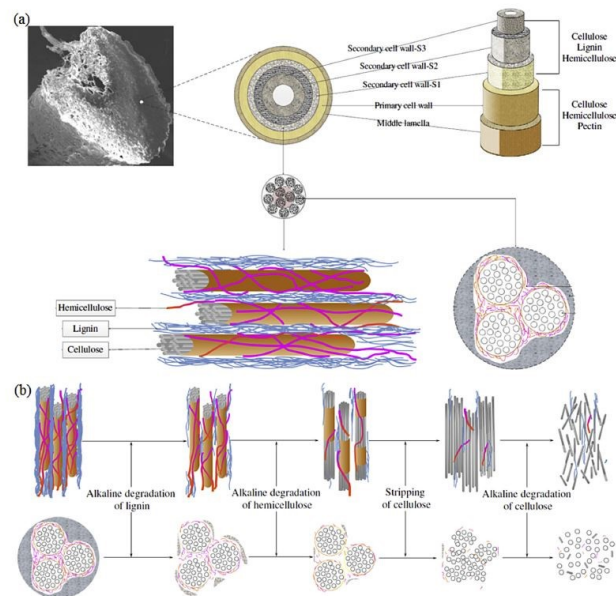


Fig. 1.8 Schema della microstruttura (a) e del processo di degradazione alcalina (b) delle fibre lignocellulosiche

[44]

Come mostrato in Fig. 1.8, la degradazione alcalina della fibra cellulosa nel cemento può essere suddivisa in quattro fasi: (1) degradazione della lignina e parte dell'emicellulosa, che porta all'esposizione dell'holocellulosa nella soluzione dei pori e nella fase solida della matrice; (2) in questa fase, la degradazione si verifica principalmente nell'emicellulosa, che provoca la diminuzione dell'integrità e della stabilità della parete cellulare della fibra cellulosa; (3) dopo la degradazione della lignina, dell'emicellulosa e del legame intramolecolare di idrogeno, non rimane alcun legame tra le microfibrille di cellulosa e, di conseguenza, le fibre di cellulosa si disperdono nella soluzione dei pori della matrice, che a loro volta accelerano la degradazione della cellulosa; (4) l'ultimo step riguarda il cedimento delle microfibrille di cellulosa, che è causato dall'idrolisi alcalina delle regioni amorfe e porta al completo degrado della fibra [44].

### 1.5.2 Meccanismo di degradazione delle fibre nelle matrici organiche

Quando un composito a matrice polimerica e fibre lignocellulosiche viene esposto all'umidità, l'acqua penetra e si attacca ai gruppi idrofili della fibra, stabilendo un



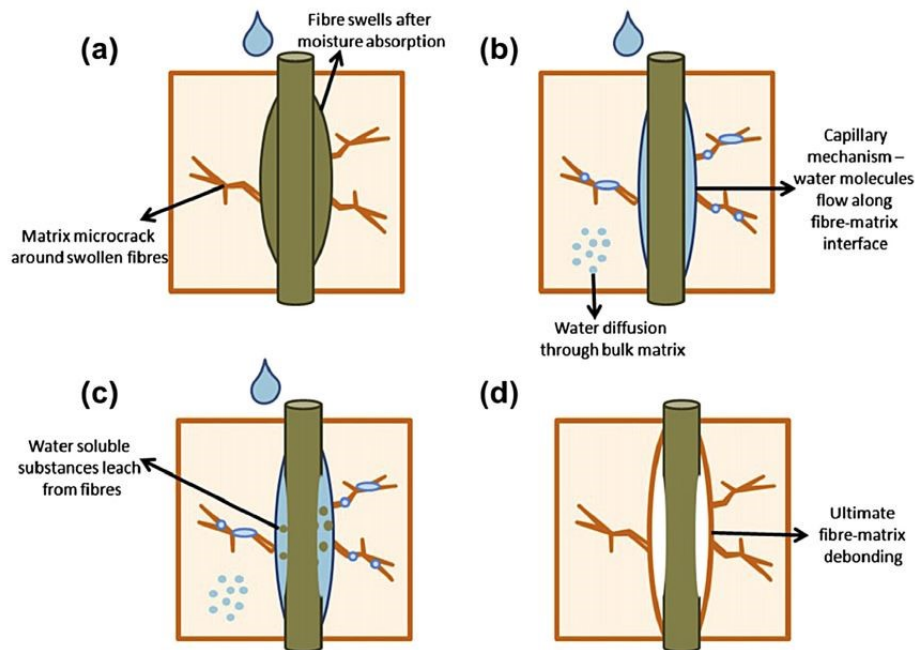


Fig. 1.9 Effetto dell'acqua sulla fibra naturale e sull'adesione interfaciale con la matrice polimerica

[45]

legame intermolecolare a idrogeno con le fibre, e peggiorando l'adesione interfacciale fibra/matrice. Il processo di degradazione si verifica quando il rigonfiamento delle fibre cellulosiche comporta il nascere di stress all'interfaccia fibra/matrice che causa la microfessurazione della matrice attorno alle fibre.

L'effetto dell'acqua sulla fibra cellulosica e sull'adesione con la matrice polimerica è illustrato nella Fig. 1.9 [45].

Yan et al. hanno studiato la degradazione a lungo termine di compositi in fibre naturali (come il lino) e resina epossidica per diverse condizioni di invecchiamento, ad esempio: immersione in acqua dolce, acqua di mare e soluzioni alcaline per 1 anno e raggi UV. Sono stati sperimentati i seguenti meccanismi di degradazione dei compositi: (1) modifica delle composizioni chimiche delle fibre, (2) degradazione della fibra e quindi riduzione della resistenza, (3) degradazione della matrice polimerica e (4) degradazione nell'interfaccia fibra/matrice. Questi studi hanno dimostrato che la riduzione delle proprietà meccaniche (a trazione e flessione) dei compositi è stata principalmente attribuita alla degradazione delle fibre di lino e del legame interfacciale fibra/matrice [46].

Per un uso più diffuso di compositi rinforzati con fibre cellulosiche, l'ostacolo

fondamentale da superare è il grado di resistenza al fuoco [45]. Nell'intervallo di temperature compreso tra  $100 \div 200^{\circ}\text{C}$ , i compositi FRP rammolliscono, soffrono il creep e si deformano significativamente causando l'instabilità del componente o della struttura. A  $300 \div 500^{\circ}\text{C}$ , la matrice polimerica si decompone, rilasciando calore e sostanze volatili tossiche. In termini di microstruttura delle fibre, l'elevata cristallinità e la bassa polimerizzazione migliorano la resistenza al fuoco.

## 1.6 Durabilità dei compositi FRC, FRP ed FRG

La durabilità dei compositi FRC, FRG e FRP rinforzati con fibre lignocellulosiche è legata alla capacità di resistere sia a cause di danneggiamento esterne (ad es. sbalzi di temperatura, umidità, pioggia, soluzioni acide e alcaline, raggi UV, attacco solfatico o da cloruri, ecc.), sia danni interni (compatibilità tra fibra e matrice, cambiamenti volumetrici) [9].

Per compositi FRC, Gram ha spiegato che le fibre naturali immerse nel cemento Portland sono soggette a fenomeni di degrado perché l'elevato ambiente alcalino dissolve i componenti fondamentali delle fibre, come la lignina e l'emicellulosa, indebolendo a sua volta la struttura delle fibre cellulosiche, come cocco e sisal [47]. Per compositi sottoposti ad invecchiamento accelerato, malte rinforzate con fibre trattate hanno evidenziato una minore resistenza a flessione (-38%) ma una maggiore tenacità (+44%) e duttilità (73%) rispetto a quelle rinforzate con fibre non trattate [48].

Per quanto riguarda la durabilità di compositi FRP, Yan et al. hanno riportato che compositi a matrice epossidica rinforzati con tessuto di lino subiscono una riduzione delle proprietà a trazione ed a flessione dopo l'immersione in acqua, acqua di mare e soluzione alcalina (NaOH al 5%) per 1 anno. L'invecchiamento in soluzione alcalina ha portato alla riduzione maggiore, seguita dall'acqua di mare e dall'invecchiamento in acqua. Per quanto concerne la durabilità della fibra cellulosica in compositi FRG, non sono stati trovati studi in letteratura [46]. Tuttavia, l'analisi termogravimetrica riportata da Alomayri et al. [29] ha confermato che il geopolimero stesso può fungere da protezione per la fibra naturale stessa.

### 1.6.1 Metodi per migliorare la durabilità di compositi FRC

#### Trattamenti delle fibre

Le fibre lignocellulosiche sono di natura idrofila poiché la cellulosa all'interno della struttura contiene gruppi ossidrilici fortemente polarizzati. Queste fibre, quindi, presentano una limitata compatibilità con varie matrici, come quelle cementizie. L'elevata alcalinità dell'acqua nei pori della matrice cementizia indebolisce le fibre naturali. Il trattamento fisico o chimico delle fibre mira a migliorare l'adesione interfacciale fibra/matrice e quindi la durabilità dei relativi compositi. È stato riportato che la hornificazione delle fibre cellulosiche può migliorare la durabilità di materiali compositi a matrice cementizia rinforzati con fibre naturali [8]. Il trattamento di hornificazione si dimostra efficace per migliorare la durabilità di compositi a matrice cementizia rinforzati con sisal, fibra di cocco e cotone a causa della limitazione delle variazioni dimensionali delle fibre nella matrice cementizia. Belgacem e Gandini hanno studiato l'uso del trattamento chimico delle superfici di fibre cellulosiche per ridurre il carattere idrofilo e migliorarne la loro adesione alla matrice cementizia [49]. In un brevetto di Merkley e Luo [50], è stato descritto il miglioramento della resistenza e della durabilità del composito di cemento rinforzato con fibre naturali, migliorando l'adesione interfacciale fibra/matrice mediante agenti silani, alcossilani, alchil-alcossilani, organosilani, e epossil-alcossilani. L'immersione della fibra in sospensione di fumo di silice prima di aggiungerla alla miscela, può portare a compositi più durevoli [5].

#### Trattamento della matrice

Per aumentare la durabilità dei compositi FRC, alcuni autori hanno proposto la modifica della matrice cementizia, ad es. utilizzando cemento a basso contenuto alcalino e aggiungendo pozzolane come bucce di riso, scorie di altiforno o ceneri volanti al cemento Portland per promuovere la trasformazione della portlandite in gel C-S-H [4]. Si possono anche usare metacaolino, scorie di altoforno granulato macinato, ceneri volanti di classe F, ceneri volanti di classe C, ceneri vulcaniche e fumi di silice [51]. L'accelerazione del processo di carbonatazione può inoltre indurre una minore alcalinità che migliora la durabilità dei compositi cementizi rinforzati con fibre naturali [8].

## 1.6.2 Metodi per migliorare la durabilità di compositi FRP

### Trattamento delle fibre

Al fine di migliorare il legame interfacciale fibra/matrice per avere compositi FRP più durevoli, si possono prendere in considerazione modifiche superficiali delle fibre cellulosiche, come metodi fisici, metodi chimici, additivi reattivi e agenti di accoppiamento. Il trattamento al plasma è un metodo fisico efficace per modificare la superficie delle fibre cellulosiche senza modificarne le proprietà di bulk [52].

I metodi chimici per la modifica superficiale delle fibre cellulosiche comprendono: trattamento alcalino, trattamento con silani, l'acetilazione, trattamento con benzoilazione, trattamento con acido stearico, trattamento con perossido, trattamento di acrilazione, trattamento con agenti di accoppiamento, trattamento con permanganato, trattamento con isocianato e il trattamento enzimatico. Questi trattamenti vengono effettuati per migliorare la resistenza delle fibre, la loro compatibilità e/o adesione interfacciale fibra/matrice e quindi la durabilità dei compositi [7, 53].

Alcuni studi recenti mostrano una crescente tendenza a utilizzare trattamenti alternativi e più ecologici delle fibre cellulosiche. Ad esempio, Fiore et al. hanno utilizzato un trattamento a base di soluzione di bicarbonato di sodio per modificare le fibre di sisal. Le fibre di sisal sono state trattate con una soluzione di acqua e bicarbonato di sodio al 10% in peso per 24, 120 e 240 h a temperatura ambiente, rispettivamente. Essi hanno verificato che le fibre trattate hanno mostrato notevoli miglioramenti delle proprietà meccaniche rispetto a quelle non trattate [54]. Ishak et al. hanno usato acqua di mare per trattare la fibra di palma da zucchero ed i relativi compositi con buoni risultati [55].

### Trattamento della matrice

Una modifica appropriata come la funzionalizzazione e miscelazione della matrice polimerica (ad esempio con acido acrilico e vinile trimetossi silano) è anche utile per lo sviluppo di compositi FRC più durevoli. L'uso del copolimero maleico anidride-polipropilene (MAPP) e come polipropilene-innesto-anidride maleica (PP-g-MA, grado: G-3015) e polietilene-innesto-anidride maleica (PE-g-MA, grado: G-2608) come compatibilizzanti per il trattamento della matrice polimerica (ad es. PP) si traduce in una riduzione dell'assorbimento di acqua, migliori proprietà meccaniche e maggiore durabilità dei compositi lino/PP.

### **1.6.3 Ibridazione delle fibre/tessuti lignocellulosici con fibre/tessuti sintetici**

Duxon et al. [56] hanno considerato l'ibridazione della fibra di lino con la fibra sintetica di vetro più resistente meccanicamente ed alla corrosione, per migliorare la rigidità, la resistenza meccanica e la resistenza all'umidità del composito. Fiore et al. hanno studiato l'effetto della presenza di strati esterni in basalto sulla durabilità di compositi rinforzati con fibre di lino. I compositi polimerici rinforzati con tessuto di lino ed i compositi ibridi rinforzati con lino e basalto sono stati esposti a condizioni ambientali critiche, tra cui la nebbia salina con concentrazione chimica della soluzione di NaCl pari al 5% a 35°C per 2 mesi. Essi hanno concluso che l'ibridazione ha migliorato notevolmente la durabilità dei compositi epossidici rinforzati con tessuto di lino grazie all'uso di strati di tessuto esterno di basalto [57].

## Capitolo 2

# Modifica delle proprietà a flessione di malte a base di biocalce mediante aggiunta di fibre di canna comune (*Arundo donax L.*)

### 2.1 Sommario

Negli ultimi anni si è sviluppata la crescente necessità di ridurre l'impatto ambientale generato dall'uso di materiali inorganici per applicazioni edili.

Questo lavoro ha lo scopo di studiare il comportamento a flessione di una malta a base di biocalce modificata con l'aggiunta di fibre di canna comune. L'obiettivo principale è stato di comprendere l'influenza di queste fibre lignocellulosiche sulla tenacità dei compositi. Diversi set di campioni sono stati testati variando il contenuto in peso e l'*aspect ratio* della fibra. Inoltre, sono stati effettuati trattamenti chimici con Olio di lino e Polietilenglicole (PEG 4000) al fine di migliorare le proprietà fisiche e meccaniche delle fibre nonché l'adesione interfacciale tra quest'ultima e la malta. Le proprietà a flessione quasi-statica dei compositi sono state valutate mediante prove di flessione a 3 punti (*Three-Point Bending*). Una caratterizzazione meccanica delle fibre non trattate e trattate è stata eseguita attraverso prove di trazione su singola fibra *Single Fiber Tensile Test*. Inoltre, dal momento che pochissimi dati sono reperibili in letteratura sui valori sperimentali tipici dell'adesione interfacciale tra fibre naturali e

malte, è stato condotto anche il test di pull-out su singola fibra (*Single Fiber Pull-out Test*). Sulla base dei risultati sperimentali è stato inoltre proposto un modello analitico al fine di quantificare numericamente i fattori che influenzano le proprietà meccaniche studiate.

I risultati sperimentali hanno dimostrato che le proprietà a flessione della malta sono significativamente influenzate dalla percentuale e dall'*aspect ratio* della fibra.

## 2.2 Introduzione

Oggigiorno, l'uso di fibre naturali come rinforzo per malte cementizie o a base di calce sta emergendo sempre più a causa del miglioramento delle proprietà meccaniche che consente al materiale di essere più adatto per diverse applicazioni [4, 12]. Un grande vantaggio per quanto riguarda il rinforzo di un materiale fragile è il comportamento del composito dopo la frattura. La resistenza post-frattura indotta da fibre a basso Modulo di Young nel materiale cementizio può consentire la produzione su larga scala di tali compositi. Il rinforzo distribuito nel composito consente di sigillare e bloccare l'avanzamento di cricche a seguito di sollecitazioni di flessione o trazione [58].

Infatti, è noto che le tradizionali fibre sintetiche o metalliche (ad esempio carbonio PAN, carbonio Pitch, PVA, acciaio) sono comunemente usate per calcestruzzo strutturale ad alte prestazioni per la loro capacità di sigillare microfratture in calcestruzzi o malte [59]. Inoltre, le fibre lignocellulosiche vegetali presentano numerosi vantaggi, in particolare la loro bassa densità reale ( $1,3 \div 1,5 \text{ g/cm}^3$ ) e apparente ( $0,4 \div 1,5 \text{ g/cm}^3$ ), elevata rigidezza specifica ( $1,1 \div 80,0 \text{ GPa/kg}$ ) e resistenza specifica ( $0,1 \div 3,0 \text{ GPa/kg}$ ), biodegradabilità, rinnovabilità, la loro bassa energia per la produzione e la loro elevata disponibilità a costi modesti e in una varietà di morfologie e dimensioni [60, 61]. Inoltre, è stato dimostrato che l'aggiunta di fibre naturali limita il fenomeno del ritiro allo stato fresco delle matrici di malta cementizia e promuovono un'efficace autoriparazione delle fratture da ritiro post indurimento [62, 63]. Pertanto il loro uso è utile per compensare la fragilità da ritiro e conferire una maggiore tenacità al materiale [42]. Le fibre naturali trovano anche diverse applicazioni civili per le loro proprietà isolanti che consentono di ottenere materiali con una migliore resistenza termica per la costruzione di tetti o pareti esterne [64].

In questo lavoro è stata studiata l'influenza dell'aggiunta di fibre naturali di canna comune (*Arundo donax L.*) sulle proprietà meccaniche di una malta di biocalce, in particolare in termini di comportamento alla flessione dopo la frattura. È ben noto che la resistenza a flessione è una caratteristica cruciale per le applicazioni edili per resistere a sollecitazioni orizzontali come sismi e vento. La capacità del materiale di sopportare carichi anche dopo che si è verificato il primo danneggiamento identifica anche la loro capacità di assorbire energia oltre il primo carico di frattura [65]. È noto che queste proprietà flessionali sono fortemente influenzate dalla percentuale, distribuzione, orientamento delle fibre, dall'adesione interfacciale tra fibra e matrice ecc. [66–69].

## 2.3 Materiali e Metodi

### 2.3.1 Materiali

#### **Arundo donax L. fibers**

La scelta di utilizzare le fibre di *Arundo donax L.* come rinforzo per malte di biocalce è giustificata dalle caratteristiche di questo tipo di pianta, molto comune in natura e con elevate quantità di materiale disponibile al termine del ciclo di vita.

I fasci di steli di canna comune essiccati, sono stati forniti da una piantagione in provincia di Catania (Sicilia). Gli steli avevano approssimativamente gli stessi diametri interno ed esterno per garantire una maggiore ripetibilità delle proprietà fisiche e meccaniche. Dopo aver tagliato gli steli con una sega a nastro, la pelle esterna è stata decorticata manualmente dagli steli mediante separazione meccanica con l'aiuto di un martello. Le fibre sono state infine ottenute tagliando le pelli esterne con l'aiuto di un bisturi.

Sono stati ottenuti tre diversi rapporti di aspetto delle fibre per studiare l'influenza del contenuto di fibre in peso e della lunghezza sulle proprietà meccaniche a flessione dei compositi. Infatti, lo spessore e la larghezza medi sono stati rispettivamente pari a 0,38 mm e 3,21 mm, mentre le lunghezze nominali considerate sono state: 4 cm, 8 cm e 12 cm. In Fig. 2.1 è illustrato il processo di fabbricazione delle fibre di *Arundo donax L.* utilizzate in questa sperimentazione.

È stato anche studiato l'effetto di due diversi trattamenti chimici sulle proprietà a flessione dei compositi. Il primo, con Olio di Lino ( $C_{18}H_{30}O_2$ ), è stato eseguito per



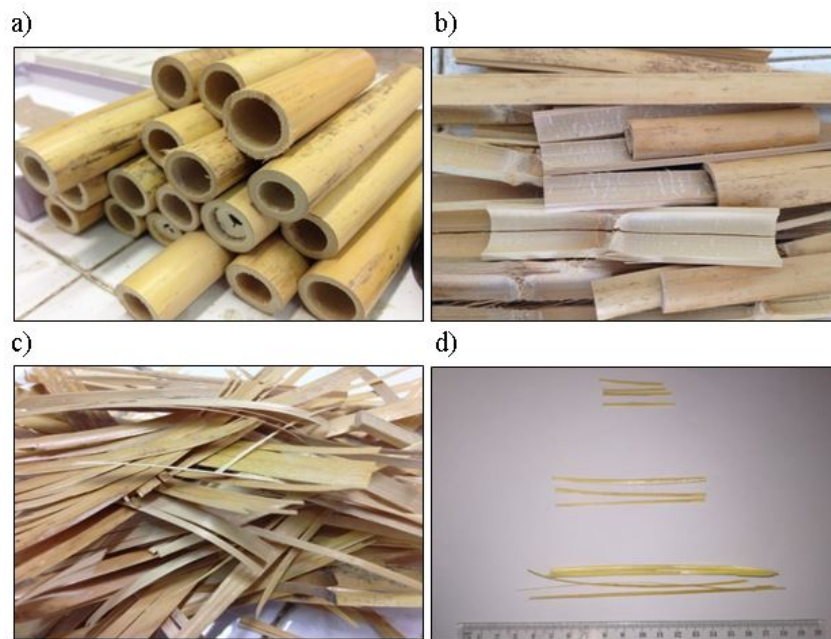


Fig. 2.1 Processo di preparazione delle fibre: a) taglio degli steli; b) rottura degli steli; c) decorticazione delle pelli; d) fibre di *Arundo donax L.* tagliate a 4, 8, 12 cm

due motivi. In primo luogo, migliorare le proprietà meccaniche delle fibre dando loro più rigidità e resistenza. In secondo luogo, per la sua natura idrofobica, può ridurre l'assorbimento di acqua della fibra dalla malta e quindi garantire il corretto rapporto acqua/legante [65]. Infatti, è importante preservare le fibre cellulosiche dall'assorbimento di acqua, e ciò può essere ottenuto riducendo l'idrofilicità della superficie (per mezzo di opportuni trattamenti) senza perdere la qualità di adesione fibra/matrice che è responsabile della duttilità del composito [58].

Il trattamento con il Polietilenglicole (PEG 4000) di peso molecolare tra  $3700 \pm 4300 \text{ g/mol}$  ( $C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$ ), è stato eseguito poiché è comunemente usato come additivo chimico di materiali lignei per limitare il rigonfiamento e la distorsione dovuti all'assorbimento d'acqua e al consolidamento di legni archeologici trovati sott'acqua o in ambienti umidi. Infatti, il PEG 4000 può ridurre il rigonfiamento delle fibre a causa dell'assorbimento d'acqua dalla malta e quindi migliorare l'adesione interfacciale tra fibre e malta.

Prima di entrambi i trattamenti chimici, le fibre sono state essiccate usando un forno *Isco Mod VO 90* ad una temperatura di  $103^\circ\text{C}$  per 24 h al fine di ridurre al minimo l'influenza del contenuto di umidità e quindi stabilizzarne le proprietà fisiche.

Il trattamento con olio di lino è consistito nell'immersione delle fibre essiccate in

un contenitore di alluminio riempito con l'additivo per circa 5 minuti, esercitando anche lievi pressioni sulle fibre per favorirne l'assorbimento dell'olio.

In Fig. 2.2 è riportato l'incremento di peso medio dovuto all'assorbimento dell'olio di lino ed è possibile notare che già dopo 1 minuto di immersione le fibre raggiungono la saturazione. E' stato considerato un tempo di trattamento maggiore per evitare errori dovuti al non uniforme assorbimento d'olio da parte delle fibre.

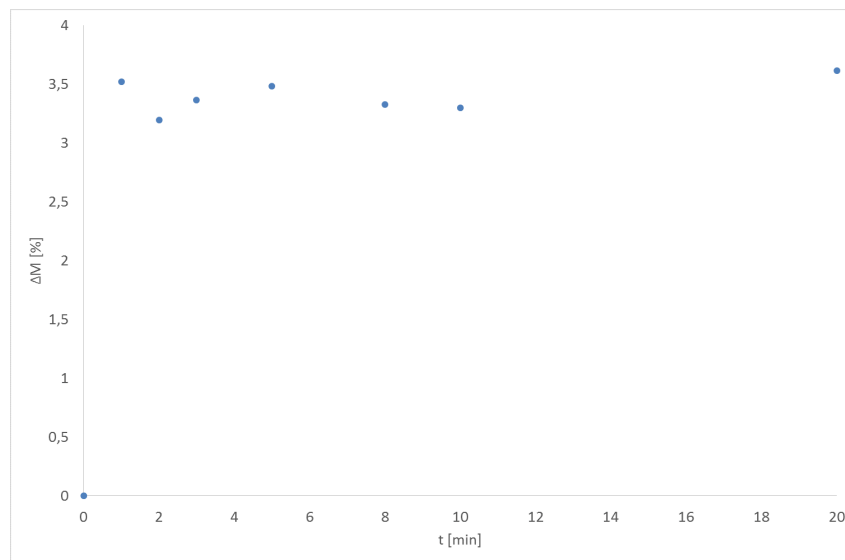


Fig. 2.2 Assorbimento di olio di lino delle fibre di *Arundo donax L.*

Successivamente, le fibre sono state lasciate asciugare per 3 giorni, come suggerito da precedenti lavori presenti in letteratura prima della fabbricazione dei campioni per consentire una corretta reticolazione dell'olio sulla superficie delle fibre e quindi ridurre la loro capacità di assorbimento d'acqua [70]. La Fig. 2.3 mostra l'assorbimento d'acqua delle fibre a tempi diversi dal trattamento, è evidente che un tempo di reticolazione inferiore a tre giorni comporta una velocità di assorbimento d'acqua più elevata.

Il trattamento con PEG 4000 è consistito nell'immergere le fibre, precedentemente essiccate, in una soluzione di acqua distillata e PEG al 30% in peso per 30 minuti a temperatura ambiente e successivamente in forno *Isco Mod VO 90* a  $T = 40^{\circ}\text{C}$  per 20h e  $T = 35^{\circ}\text{C}$  per 72h fino all'evaporazione totale della soluzione. Successivamente, le fibre sono state sciacquate con acqua distillata e lasciate asciugare all'aria a temperatura ambiente per 24h prima della preparazione dei compositi.

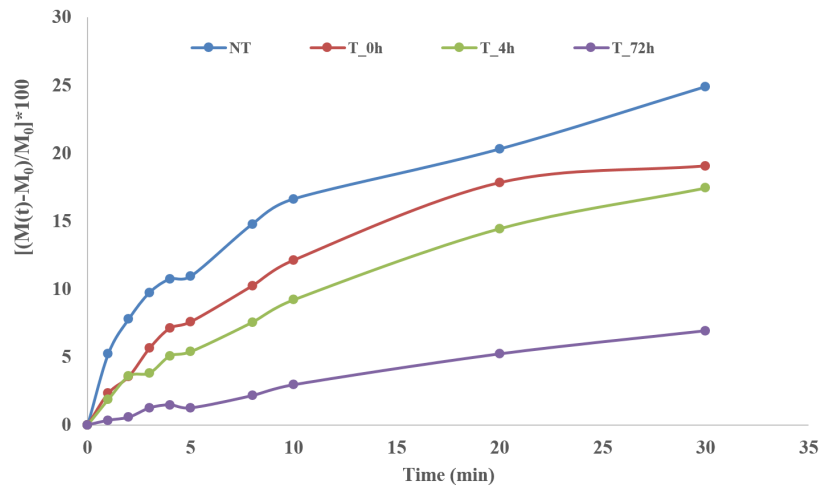


Fig. 2.3 Assorbimento d'acqua delle fibre dopo tempi diversi dal trattamento con olio di lino.

### Biocalce

Le malte a base di biocalce hanno un più basso impatto ambientale, riciclabili come inerti a fine vita, con ridotte emissioni di  $CO_2$  e composti organici volatili.

La malta utilizzata nella sperimentazione è stata una NHL 3.5 per applicazioni edili nella costruzione e allettamento di murature.

Queste malte appartengono alla classe M5 e sono utilizzate principalmente per la costruzione ed il rivestimento di murature ed intonaci. Il legante è una calce idraulica naturale, classificata come NHL 3.5, secondo la norma italiana UNI EN 459-1 [71], riferita a malte con resistenza a compressione compresa tra 3,5 e 10 MPa dopo 28 giorni di stagionatura. La Fig. 2.4 mostra i risultati dell'analisi XRD della biocalce usata che è costituita principalmente da portlandite, belite ( $C_2S$ ), calcite, dolomite e quarzo.

### Preparazione dei compositi

Il primo scopo di questa ricerca sperimentale è stato di valutare l'influenza del contenuto di fibre corte (4 cm) sul comportamento a flessione di compositi a base di biocalce. Quindi sono state prodotte quattro diverse serie di campioni variando la percentuale delle fibre: 0%, 0,5%, 1%, 2% in peso.

E' stata anche studiata la modifica del comportamento a flessione delle malte a base di biocalce in funzione della lunghezza della fibra. A tale scopo sono state utilizzate

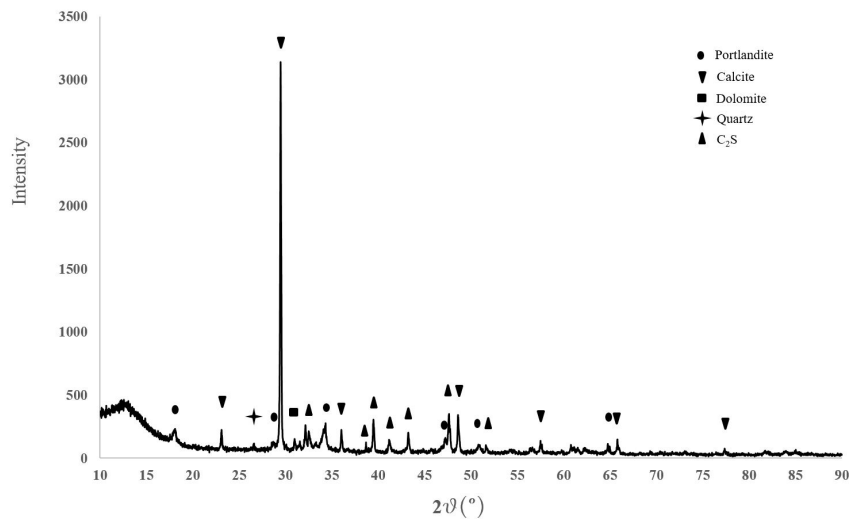


Fig. 2.4 Risultati dell'analisi XRD della biocalce utilizzata

fibre lunghe 4, 8 e 12 cm come rinforzo in due diverse percentuali: 1 e 2 % in peso. Sono stati effettuati due trattamenti chimici (Olio di Lino e PEG 4000) con l'obiettivo di verificare un aumento delle prestazioni dei compositi. Il primo, a seguito del miglioramento delle proprietà meccaniche delle fibre (resistenza meccanica e modulo elastico), il secondo, per il miglioramento dell'adesione interfacciale tra fibra e matrice. In primo luogo, l'efficacia di entrambi è stata testata su campioni rinforzati con fibre corte all'1 e 2 % in peso.

Successivamente, i test sperimentali sono stati estesi alle stesse percentuali anche per compositi rinforzati con fibre lunghe 8 e 12 cm, ma solo per il trattamento chimico che aveva mostrato i migliori risultati a flessione dalle precedenti prove meccaniche. I compositi sono stati ottenuti mediante confezionamento di malte di biocalce, miscelata con fibre disposte casualmente, in appositi stampi in polistirene espanso. In particolare, il rapporto acqua/cemento utilizzato, suggerito dalla scheda tecnica della biocalce, è stato pari a 0,18. Il tempo di miscelazione di acqua e malta per ciascun tipo di composito è stato di 5 minuti. Le dimensioni nominali di ciascun campione sono state: 40 x 40 x 160 mm, facendo riferimento alla EN 1015-11 [72] e sono stati prodotti almeno 5 campioni per ogni tipologia di composito. La stagionatura dei campioni è avvenuta rispettivamente per 5 giorni all'interno degli stampi e per i successivi 23 giorni alle stesse condizioni di temperatura controllata:  $21 \pm 2^\circ\text{C}$  e  $60 \pm 5\%$  U.R. (Fig. 2.5).

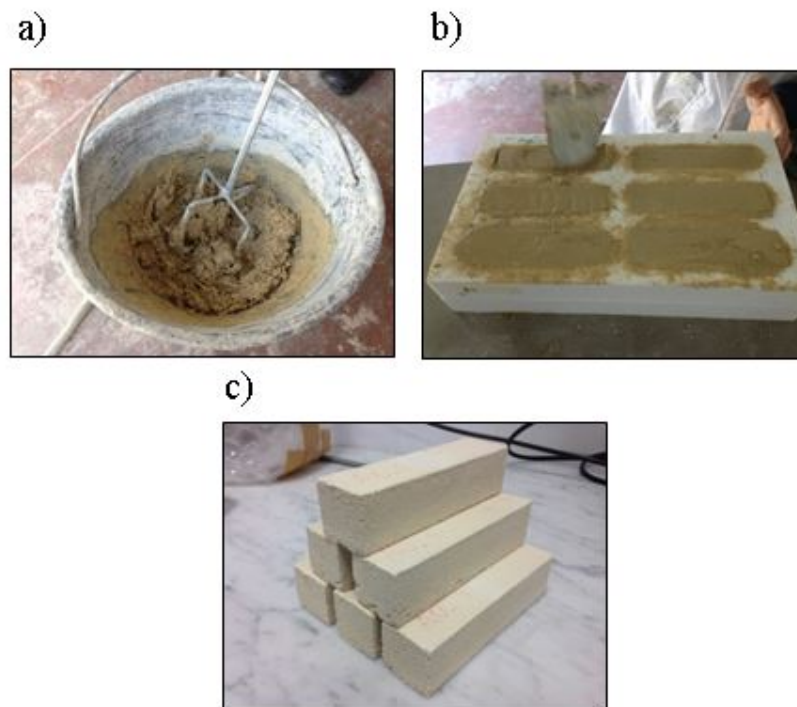


Fig. 2.5 Processo di preparazione dei compositi: a) miscelazione della malta con le fibre; b) confezionamento delle malte fibro-rinforzate; c) compositi dopo 28 giorni di stagionatura

### 2.3.2 Caratterizzazione meccanica

#### Prova di flessione a tre punti (TPB)

Sono stati testati almeno 5 campioni per ciascun tipo di composito, facendo riferimento alla norma EN 1015-11 [72] per stimare le proprietà a flessione delle malte fibro-rinforzate. Prima del test, le dimensioni effettive (lunghezza, spessore e larghezza) di ciascun provino sono state misurate con un calibro centesimale come valori medi di tre diverse misure al fine di considerare le variazioni dimensionali dovute al restringimento della malta. Sono stati eseguiti test di flessione su tre punti in una macchina di prova universale elettromeccanica *Zwick/Roell Z005* dotata di una cella di carico con capacità di  $5\text{ kN}$ , impostando la span a  $100\text{ mm}$ , in controllo di spostamento alla velocità di  $0,5\text{ mm/min}$  per causare la prima frattura dei campioni entro  $1 \div 2\text{ min}$  e consentire di valutare il comportamento post-frattura dei compositi. La Fig. 2.6 mostra la configurazione sperimentale della prova di flessione a tre punti.

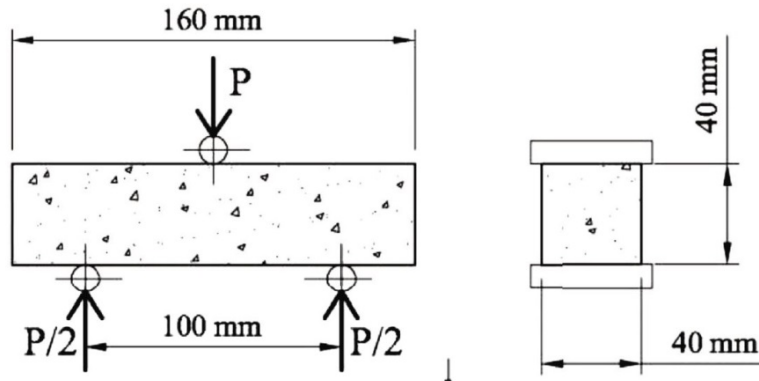


Fig. 2.6 Setup della prova di flessione a 3 punti

Dai test TPB, sono stati valutati la tensione di prima frattura (*First Fracture Flexural Strength FFFS* o  $\sigma_0$ ), la tenacità a flessione post frattura (*Post Fracture Flexural Toughness K<sub>ULT</sub>*) e la resistenza a flessione post-frattura (*Post Fracture Flexural Strength  $\sigma_{pc}$* ). La prima è stata calcolata usando la seguente Eq. (2.1)

$$\sigma_0 = \frac{3P_0L}{2bh^2} \quad (2.1)$$

dove  $P_0$  è il carico corrispondente alla prima propagazione della frattura, mentre  $L$  è il valore dello span,  $b$  e  $h$  sono rispettivamente la larghezza e lo spessore del provino. La *Post Fracture Flexural Toughness* è stata calcolata come l'area sottesa alla curva sforzo deformazione (*Stress vs Strain*). In particolare, l'intervallo post-frattura considerato per tutti i campioni è compreso tra il valore corrispondente alla prima propagazione della frattura e l'8% della deformazione a flessione, in cui quest'ultima è stata valutata utilizzando la seguente Eq. (2.2)

$$\varepsilon_f = \frac{6\Delta l h}{L^2} \quad (2.2)$$

dove  $\varepsilon_f$  rappresenta il valore di deformazione, mentre  $\Delta l$  lo spostamento del pin di carico durante il test.

### Prova di trazione su singola fibra

Sono state eseguite prove di trazione su singola fibra su almeno 20 fibre di *Arundo donax L.* non trattate e trattate con PEG 4000 al fine di stimare l'influenza del

trattamento chimico sulle proprietà meccaniche (resistenza a trazione e Modulo di Young). I test sono stati eseguiti in controllo di spostamento su fibre di lunghezza nominale 12 cm utilizzando una macchina di prova universale elettromeccanica *WANCE UTM 502, MP Strumenti* dotata di una cella di carico di 50 kN. La velocità di test è stata impostata a 0,5 mm/min, mentre la distanza tra i grip è stata fissata a 70 mm. Lo spostamento effettivo dei campioni è stato valutato utilizzando un estensometro *CISRI NCS* con una *Gauge Length* pari a 50 mm e in grado di misurare spostamenti fino a 10 mm. La resistenza a trazione (*Tensile Strength*) e la resistenza a trazione specifica (*Specific Tensile Strength*) nonché il Modulo di Young (*Young Modulus*) ed il Modulo di Young specifico (*Specific Young Modulus*) sono stati calcolati per ciascun campione ed i risultati sono stati riportati come valore medio e deviazione standard.

### Prova di pull-out su singola fibra

Le prove di pull-out su singola fibra sono state effettuate su almeno 10 fibre per stimare la qualità dell'adesione interfacciale con le malte. Quest'ultima influenza in modo significativo le proprietà a flessione delle malte soprattutto per quanto riguarda il comportamento post-frattura. I test sono stati eseguiti su fibre lunghe 12 cm in controllo di spostamento in una macchina di prova *Zwick/Roell Z005* equipaggiata con una cella di carico da 5 kN. La velocità della traversa è stata impostata a 0,5 mm/min. La lunghezza nominale della fibra immersa nel blocco di malta è stato 20 mm mentre la larghezza e lo spessore nominali rispettivamente 3,50 mm e 0,5 mm.

La tensione massima di Pull-out  $\tau_{max}$  è stata calcolata per ciascun campione dividendo la forza massima di estrazione per l'area totale di interfaccia tra fibra e matrice usando la seguente Eq. (2.3)

$$\tau_{max} = \frac{F_{max}}{2 * (w + t) * l_i} \quad (2.3)$$

dove  $F_{max}$  è la forza massima di estrazione,  $w$  e  $t$  sono rispettivamente la larghezza e lo spessore della fibra, mentre  $l_i$  è la lunghezza di affondamento della fibra nella matrice. Il risultato è stato riportato come valore medio e deviazione standard. In Fig. 2.7 è mostrata la configurazione sperimentale per il test.

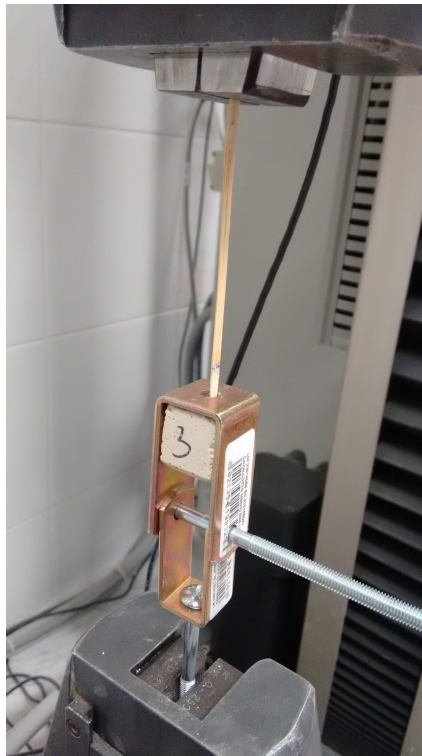


Fig. 2.7 Setup della prova di pull-out su singola fibra

## 2.4 Modello Analitico

La tipica risposta sforzo-deformazione per FRCM è caratterizzata da due proprietà meccaniche fondamentali, che sono la tensione di prima frattura (*First Fracture Flexural Strength*  $\sigma_0$ ) e la tensione massima post-frattura (*Post-Fracture Flexural Strength*  $\sigma_{pc}$ ). È noto che queste proprietà sono fortemente influenzate da una serie di variabili quali percentuale di fibra, distribuzione, orientamento, adesione interfacciale ecc. [66–69]. Recenti studi hanno riguardato la formulazione di diversi modelli analitici in grado di prevedere correttamente il comportamento effettivo delle malte cementizie fibrorinforzate. Tuttavia, questi modelli si riferiscono principalmente al comportamento a trazione post-frattura piuttosto che al comportamento a flessione e raramente considerano le fibre naturali come rinforzo. Pertanto, sulla base dei risultati riportati in letteratura su questo ambito di ricerca, [73–79], è stato proposto il seguente modello riportato nell'Eq. (2.4) per stimare la tensione massima di post frattura (*Post-Fracture Flexural Strength*) per condizioni di carico flessionale e rinforzo con fibre naturali in buona conformità con i nostri risultati sperimentali.



$$\sigma_{pc} = 2g * \tau_{max} * FIER * V_f * \alpha \quad (2.4)$$

dove:

- $g$  è il valore di snubbing che amplifica l'effetto di interazione della fibra con la malta e consente alla matrice di sostenere parte del carico anche dopo che si è verificata la prima frattura. Questo può essere calcolato con la seguente Eq. (2.5) [76]:

$$g = \frac{f e^{f\pi/2} + 1}{1 + f^2} \quad (2.5)$$

il coefficiente  $f$  dipende dal materiale di rinforzo, ad esempio per le fibre di nylon è pari a 0,994, per il polipropilene è 0,702, quando l'effetto snubbing è trascurabile tende a zero.

- $\tau_{max}$  è la massima tensione di pull-out (*Maximum Interfacial Shear Strength*) tra fibra e malta che può essere valutato sperimentalmente mediante l'Eq. (2.3). Essa fornisce informazioni sulla qualità dell'adesione interfacciale tra matrice e rinforzo.
- $FIER$  è il rapporto di efficienza intrinseco della fibra (*Fiber Intrinsic Efficiency Ratio*) ed è definito come il rapporto tra la superficie esterna e la sezione trasversale delle fibre, viene calcolato come [78]:

$$FIER = \frac{P * L}{A} \quad (2.6)$$

dove  $P$  è il perimetro della sezione trasversale delle fibre,  $L$  ed  $A$  rispettivamente la loro lunghezza ed area della sezione trasversale.

- $V_f$  è la frazione volumetrica di fibre [73, 74].
- $\alpha$  è il prodotto di 4 coefficienti  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$ 
  - $\alpha_1$  è il valore medio o atteso del rapporto tra la distanza della fibra dalla frattura più vicina e la lunghezza della fibra. Il suo valore è approssimato a 0,25 da considerazioni statistiche [77].
  - $\alpha_2$  rappresenta il fattore di efficienza dell'orientamento delle fibre; è uguale a 1 per fibre unidirezionali;  $2/\pi$  per fibre orientate casualmente

nel piano; 0,5 per fibre orientate in modo casuale nello spazio. Questo fattore influenza direttamente il numero di fibre che intersecano un'area unitaria di composito [77, 80].

- $\alpha_3$  è un coefficiente di riduzione dell'adesione per simulare il fatto che più alto è il contenuto di fibre più aumentano gli spazi vuoti e la presenza di fibre a contatto tra loro, portando al peggioramento dell'adesione tra fibre e matrice [77]. Questo coefficiente può essere fortemente influenzato dal processo di fabbricazione.
- $\alpha_4$  è un altro coefficiente di riduzione dovuto al fatto che le fibre inclinate di un angolo maggiore di  $60^\circ$  rispetto all'asse longitudinale forniscono un contributo trascurabile sulla resistenza post-picco durante il pull-out [75, 79].

## 2.5 Risultati e Discussioni

La Fig. 2.8 riporta le curve caratteristiche *Sforzo-Deformazione* di malte non rinforzate e rinforzate con fibre corte a tre diverse percentuali in peso 0,5%, 1%, 2%. Si può osservare una leggera diminuzione della *First Fracture Flexural Strength* in funzione della percentuale dovuta ad una maggiore difettosità della malta che porta ad una maggiore fragilità nel tratto elastico lineare. Al contrario, risulta un marcato aumento della *Post-Fracture Flexural Strength* in funzione del contenuto di fibre. Infatti, per alcuni campioni rinforzati con il 2% di fibre questa è persino superiore al corrispondente valore  $\sigma_0$  a causa della maggiore interfaccia tra matrice e fibre che ostacola la propagazione della frattura.

L'area sottesa alle curve *Sforzo-Deformazione* rappresenta la tenacità del materiale a flessione. Quest'ultima aumenta significativamente all'aumentare della percentuale di fibra. Ciò è spiegabile poiché la maggiore interfaccia tra fibra e matrice richiede più energia per causare la loro completa separazione. La Fig. 2.10, mostra le curve caratteristiche *Sforzo-Deformazione* di malte non rinforzate e rinforzate aggiungendo fibre all'1% in peso per tre lunghezze diverse (4 cm, 8 cm, 12 cm). Si può notare che in funzione della lunghezza vi è una leggera diminuzione della *First Fracture Flexural Strength* a causa della presenza di difetti più lunghi che portano ad una maggiore fragilità della malta nel campo elastico lineare. Al contrario, vi è un notevole aumento dello stress post-frattura con l'aumento della lunghezza della fibra,

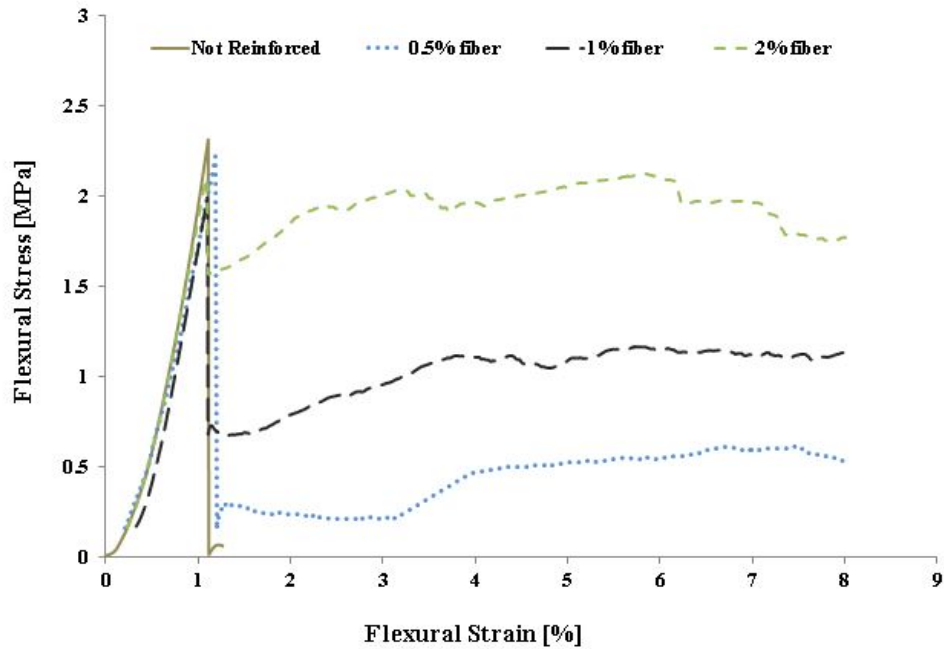


Fig. 2.8 Comportamento tipico a flessione delle malte rinforzate con fibre corte al variare della percentuale



Fig. 2.9 Setup di una tipica prova di flessione a 3 punti su un provino di malta rinforzata con il 2% di fibre corte

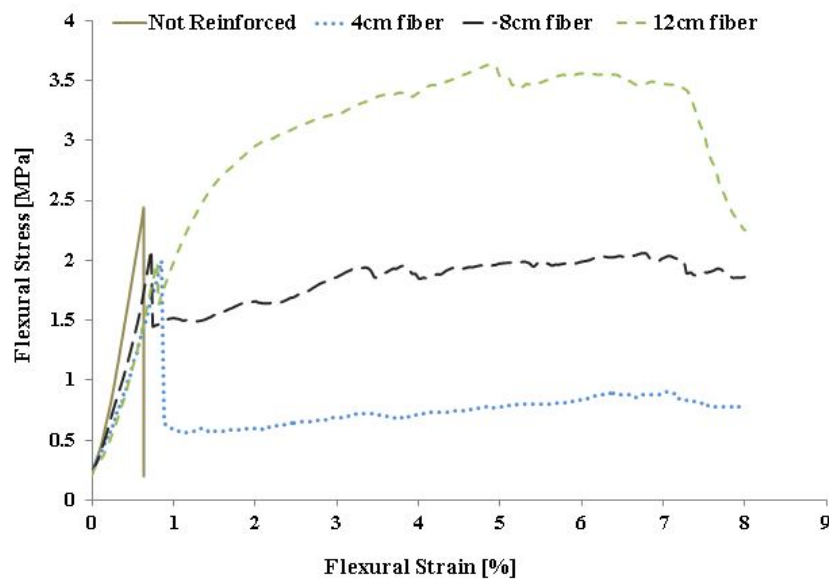


Fig. 2.10 Tipico comportamento a flessione delle malte rinforzate con l'1% di fibra in funzione della lunghezza

dovuto alla maggiore quantità di fibre che attraversano la sezione di mezzeria in cui viene innescata la frattura del composito. Infatti, la presenza di un'interfaccia più ampia tra matrice e rinforzo favorisce il ritardare dell'avanzamento della frattura.

La media della *First Fracture Flexural Strength* delle malte rinforzate con fibre corte (4 cm) fino all'1% in peso non è risultata essere significativamente diversa rispetto a quella delle malte non rinforzate. Per il 2%, invece, si è riscontrato un calo di circa il 17%. Ciò può essere attribuibile all'eccessivo contenuto di fibre che porta ad una peggiore qualità dei compositi a causa della presenza di agglomerati e di un maggiore contenuto di vuoti, che si traduce in una maggiore difettosità e quindi in una fragilità degli stessi. Il valore di *First Fracture Flexural Strength* diminuisce anche in funzione della lunghezza delle fibre probabilmente a causa della corrispondente presenza di difetti più lunghi in aree di cattiva interfaccia tra fibre e malta (Fig. 2.11).

D'altro canto, dalla Fig. 2.12 è possibile notare che per i compositi con l'aggiunta di fibre all'1% in peso la *Post Fracture Flexural Toughness* aumenta in funzione della lunghezza della fibra. Ciò è dovuto alla maggiore energia necessaria per lo sfilamento dalla matrice in virtù della maggiore interfaccia tra le fibre che attraversano la sezione centrale del campione, dove si verifica la prima frattura, e la malta. L'aumento della deviazione standard in funzione della lunghezza della fibra è dovuto alla maggiore

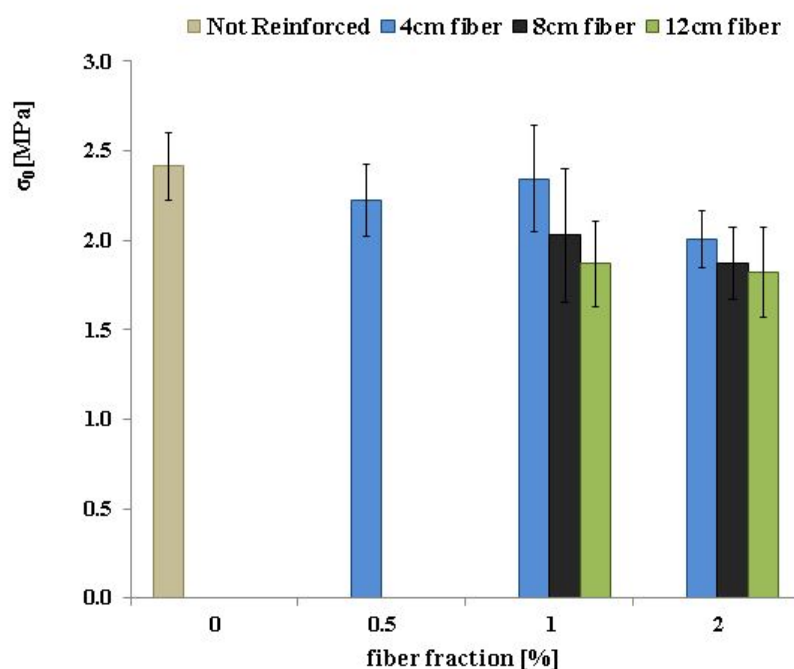


Fig. 2.11 *First Fracture Flexural Strength* in funzione della percentuale di fibra per diverse lunghezze

influenza della distribuzione della fibra sulle proprietà meccaniche. Per i compositi con l'aggiunta di fibre corte (4 cm), il trend crescente della *Post Fracture Flexural Toughness* in funzione della percentuale di fibra è attribuita alla maggiore presenza di fibre nella sezione centrale sottoposta alla sollecitazione di flessione. Inoltre, la caduta della *Post Fracture Flexural Toughness* dei compositi con l'aggiunta del 2% in peso di fibre lunghe (12 cm) rispetto a quelle all'1% è dovuta all'eccessivo contenuto di fibre. Infatti, i primi sono caratterizzati dalla presenza di agglomerati di fibre e quindi da una maggiore interfaccia fibra-fibra piuttosto che dall'interfaccia fibra-matrice che porta ad un maggior contenuto di difetti nella matrice (Fig. 2.13). I compositi additivati con fibre di media lunghezza (8 cm) presentano un comportamento intermedio poiché la maggiore quantità di fibre che attraversa la superficie di frattura delle malte è compensata dalla maggiore presenza di difetti, e quindi i valori di *Post Fracture Flexural Toughness* all'1 e 2% di fibra risultano molto simili.

Il trattamento delle fibre con Olio di Lino ha determinato un peggioramento dell'adesione tra fibra e matrice e di conseguenza un decadimento dei valori di *First Fracture Flexural Strength*, *Post Fracture Flexural Strength* e *Post Fracture Flexural Toughness*. Ciò può essere dovuto alla natura idrofobica dell'olio di lino che ha

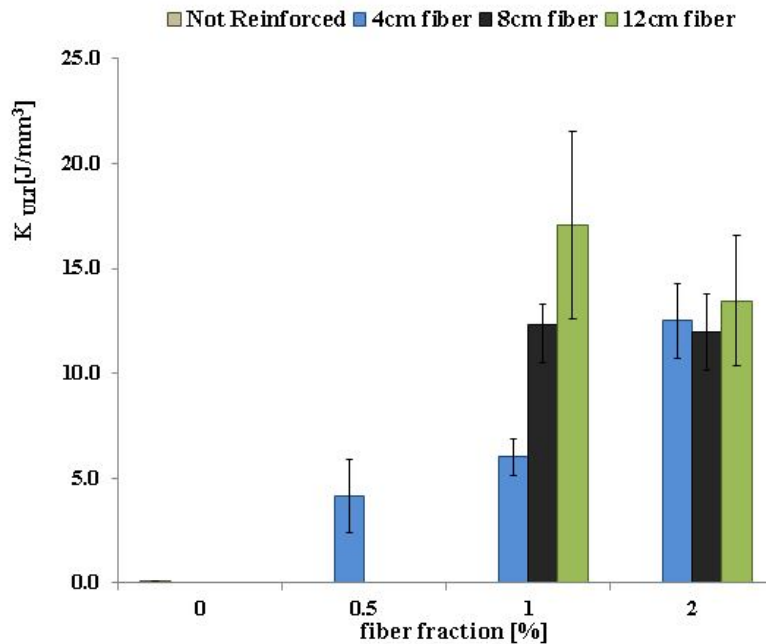


Fig. 2.12 Post Fracture Flexural Toughness in funzione della percentuale di fibra per diverse lunghezze

portato ad una peggiore compatibilità tra fibra e matrice, nonché ad una peggiore adesione interfacciale tra malta e rinforzo.

Il trattamento con PEG 4000 ha comportato un generale aumento del *First Fracture Flexural Strength*, segno di una migliore compatibilità fibra-matrice, mentre con una percentuale più elevata si è verificata una diminuzione del valore medio  $\sigma_0$  probabilmente a causa della presenza di una maggiore interfaccia fibra-fibra piuttosto che fibra-matrice. Per quanto riguarda i valori di  $K_{ULT}$ , è plausibile che il trattamento con PEG 4000 abbia un effetto positivo a basse percentuali e lunghezze di fibra grazie alla maggiore interfaccia fibra-matrice che consente al trattamento di esercitare il suo effetto compatibilizzante. Quando la lunghezza o la percentuale della fibra aumenta, il trattamento perde la sua efficacia a causa del corrispondente aumento dell'interfaccia fibra-fibra anziché fibra-matrice (Fig. 2.14 e Fig. 2.15)

La Fig. 2.16 mostra i risultati delle prove di trazione su singola fibra. Il trattamento con PEG 4000 comporta un aumento sia del modulo che della resistenza a trazione, rispettivamente del 3,2% e del 2,2%. L'aumento è persino più elevato (rispettivamente 17,1% e 12,9%) considerando le proprietà specifiche. Questi risultati dimostrano che questo trattamento chimico, non solo migliora l'interfaccia fibra-matrice, ma migliora anche le proprietà meccaniche del rinforzo.

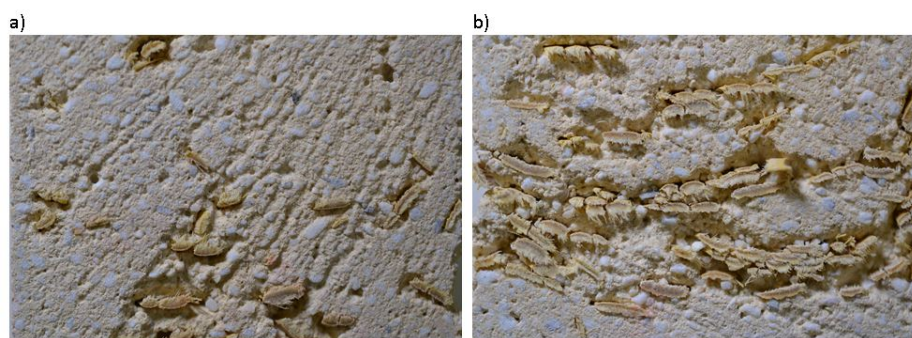


Fig. 2.13 Confronto morfologie: a) malta rinforzata con l'1% di fibre lunghe 12 cm; b) malta rinforzata con il 2% di fibre lunghe 12 cm

Percentuale in peso di fibre	1 %			2 %		
Lunghezza nominale (L) [mm]	40	80	120	40	80	120
Spessore medio (t) [mm]	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38
Larghezza media (w) [mm]	3.21	3.21	3.21	3.21	3.21	3.21
Perimetro medio (P) [mm]	7.18	7.18	7.18	7.18	7.18	7.18
Sezione trasversale media (A) [mm <sup>2</sup> ]	1.22	1.22	1.22	1.22	1.22	1.22
FIER	235.45	470.90	706.35	235.45	470.90	706.35
Frazione in volume di fibra (V <sub>f</sub> )	0.018	0.018	0.018	0.036	0.036	0.036
Coefficiente di snubbing (f)	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1
Valore di snubbing (g)	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5
Tensione massima di Pull-out (τ <sub>max</sub> ) [MPa]	0.024	0.024	0.024	0.024	0.024	0.024
α <sub>1</sub>	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
α <sub>2</sub>	0.80	0.85	0.87	0.80	0.85	0.87
α <sub>3</sub>	0.77	0.74	0.69	0.70	0.36	0.27
α <sub>4</sub>	0.80	0.85	0.87	0.80	0.85	0.87
σ <sub>pc</sub> analitica [MPa]	0.937	2.036	2.989	1.686	1.966	2.316
σ <sub>pc</sub> sperimentale [MPa]	0.949	2.035	2.965	1.696	1.950	2.308

Tabella 2.1 Parametri del modello analitico dei compositi rinforzati con fibre non trattate

I risultati di tensione massima di pull-out *Maximum Pull-out Strength*, valutati attraverso l'Eq. (2.3), per le fibre non trattate e trattate con PEG 4000 sono stati rispettivamente  $0,024 \pm 0,006 MPa$  e  $0,032 \pm 0,012 MPa$  (Tab. 2.1 e Tab. 2.2). Ciò dimostra che il trattamento chimico con *PEG 4000* migliora l'adesione interfacciale tra fibre e malta. Infine, in Tab. 2.1 e Tab. 2.2 sono riportati anche i valori sperimentali ed analitici della tensione massima post-frattura (*Post Fracture Flexural Strength*, σ<sub>pc</sub>) ed i parametri del modello descritto nel paragrafo 2.4 stimati dal confronto con i risultati sperimentali delle prove di flessione.

Modifica delle proprietà a flessione di malte a base di biocalce mediante aggiunta di  
**40** fibre di canna comune (*Arundo donax L.*)

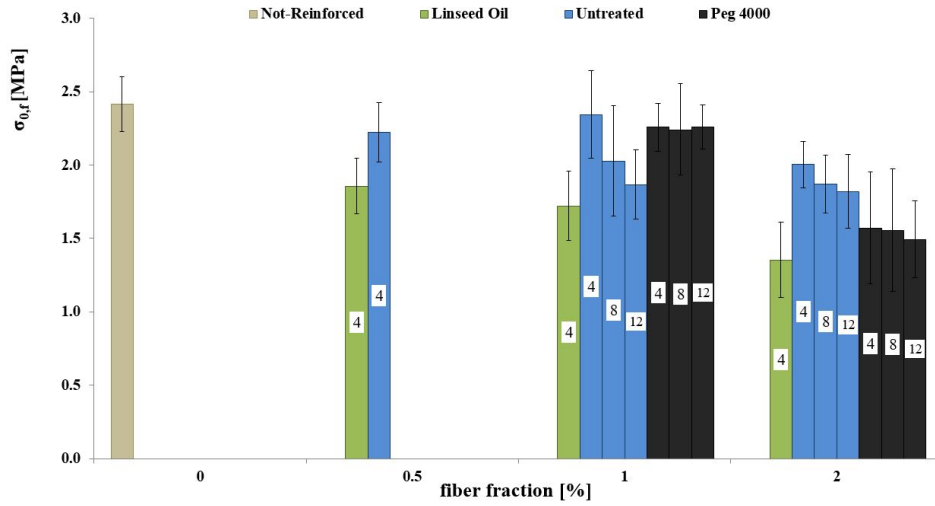


Fig. 2.14 Istogramma globale dei risultati di *First Fracture Flexural Strength*

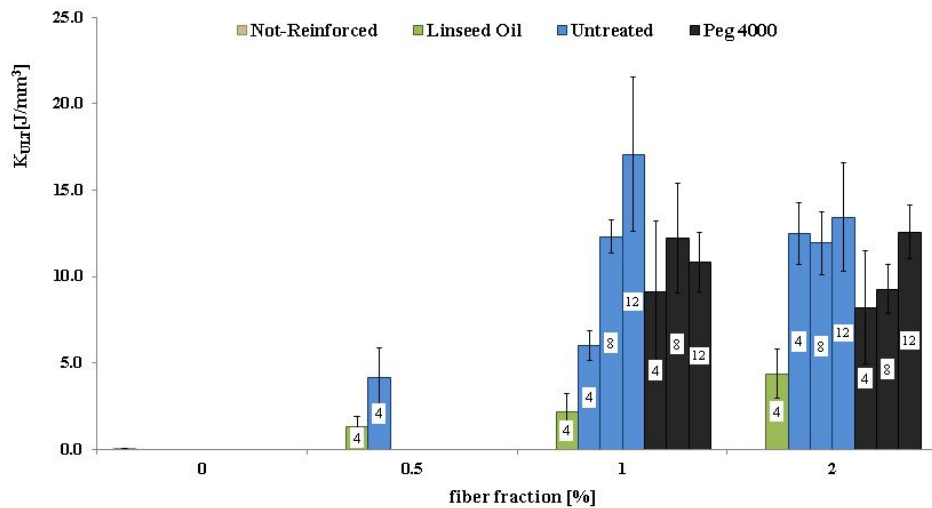


Fig. 2.15 Istogramma globale dei risultati di *Post Fracture Flexural Toughness*



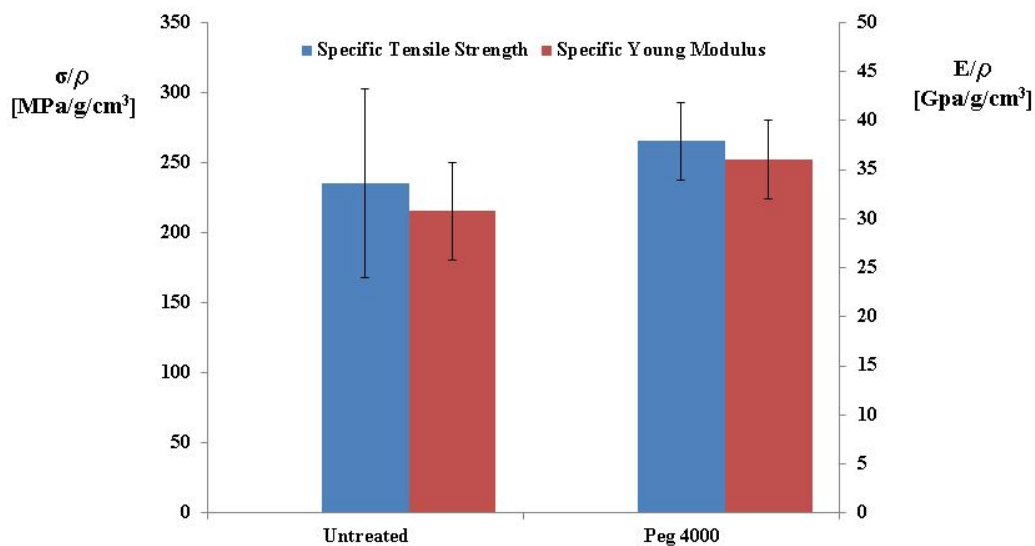


Fig. 2.16 Risultati di Resistenza a trazione e Modulo di Young specifici

Percentuale in peso di fibre	1 %			2 %		
	40	80	120	40	80	120
Lunghezza nominale (L) [mm]	40	80	120	40	80	120
Spessore medio (t) [mm]	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38
Larghezza media (w) [mm]	3.21	3.21	3.21	3.21	3.21	3.21
Perimetro medio (P) [mm]	7.18	7.18	7.18	7.18	7.18	7.18
Sezione trasversale media (A) [mm <sup>2</sup> ]	1.22	1.22	1.22	1.22	1.22	1.22
FIER	235.45	470.90	706.35	235.45	470.90	706.35
Frazione in volume di fibra ( $V_f$ )	0.018	0.018	0.018	0.036	0.036	0.036
Coefficiente di snubbing (f)	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1
Valore di snubbing (g)	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5
Tensione massima di Pull-out ( $\tau_{max}$ ) [MPa]	0.032	0.032	0.032	0.032	0.032	0.032
$\alpha_1$	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
$\alpha_2$	0.80	0.85	0.87	0.80	0.85	0.87
$\alpha_3$	0.99	0.61	0.45	0.46	0.23	0.17
$\alpha_4$	0.80	0.85	0.87	0.80	0.85	0.87
$\sigma_{pc}$ analitica [MPa]	1.611	2.241	2.598	1.497	1.690	1.963
$\sigma_{pc}$ sperimentale [MPa]	1.619	2.201	2.538	1.502	1.653	1.960

Tabella 2.2 Parametri del modello analitico dei compositi rinforzati con fibre trattate con PEG 4000

### 2.5.1 Conclusioni

Nel presente lavoro è stata studiata l'influenza dell'aggiunta di fibre di *Arundo donax L.* sulle proprietà a flessione di una malta a base di biocalce.

Per quanto riguarda la resistenza a flessione di prima frattura (*First Fracture Flexural Strength*), essa rimane quasi costante per i compositi rinforzati con fibre corte fino all'1 % in peso. Al contrario, all'aumentare della lunghezza della fibra, i valori di questa proprietà diminuiscono a causa della maggiore difettosità del materiale.

La tenacità a flessione post-frattura (*Post Fracture Flexural Toughness*), invece, aumenta significativamente sia in funzione della percentuale di fibra che della lunghezza della fibra fino all'1 % in peso, che può essere considerata la percentuale ottimale di fibra. All'aumentare della lunghezza della fibra, la massima resistenza a flessione e la tenacità a flessione del materiale aumentano a causa della maggiore capacità delle fibre di controllare fessure più grandi.

Il trattamento chimico con olio di lino ha un effetto peggiorativo sulle proprietà meccaniche probabilmente per la peggiore interfaccia fibra-matrice. Al contrario, il trattamento con PEG 4000 migliora l'adesione meccanica tra fibre e malta, confermata anche dai risultati dei test di pull-out su singola fibra.

I risultati sperimentali sono stati anche utilizzati per elaborare un modello analitico in grado di stimare i parametri che influenzano il comportamento a flessione di FRC.

# Capitolo 3

## Malta idraulica sostenibile dal riutilizzo di materiali di scarto

### 3.1 Sommario

Questo lavoro mira a proporre e caratterizzare una malta idraulica sostenibile interamente ottenuta da materiali di scarto: i) fango di segazione proveniente da una cava di marmo situata nella Sicilia nord-occidentale e ii) polvere di vetro fornita da un impianto di raccolta differenziata sito a Marsala (TP). Il primo è stato utilizzato come materia prima per la produzione del legante mediante processo di cottura e spegnimento, mentre il secondo è stato utilizzato come additivo pozzolanico.

La caratterizzazione chimica e morfologica del fango di segazione è stata condotta mediante analisi XRD, FTIR, STA e SEM per verificarne l'applicabilità come materia prima per la produzione di calce. La polvere di vetro è stata analizzata mediante misurazione della distribuzione granulometrica, XRD e test di pozzolanicità. Le malte idrauliche costituite da calce spenta e polvere di vetro di scarto (FVS) sono state preparate assieme a malte a base di calce idraulica naturale NHL (CVS) commerciale e di pura calce aerea (FSS) utilizzate come riferimento. Le proprietà meccaniche e di assorbimento delle malte sono state studiate in funzione della granulometria della polvere di vetro mediante prove di flessione a tre punti e di compressione, assorbimento d'acqua per capillarità, picnometria dell'elio ed analisi termica simultanea. In generale, i risultati hanno dimostrato che la formulazione FVS presenta proprietà meccaniche e di assorbimento significativamente migliori rispetto alle malte aeree

(FSS) e paragonabili a quelle CVS, confermando la possibilità di produrre una malta idraulica più sostenibile esclusivamente da materiali di scarto per l'ingegneria civile. Questi risultati possono fornire una soluzione efficace ai problemi di smaltimento nelle aree industriali e urbane, nonché una significativa riduzione dell'impatto ambientale legato alla produzione di leganti idraulici tradizionali.

*Il contenuto è oggetto della domanda di brevetto italiano n. 102018000007810 depositata il 03.08.2018*

## 3.2 Introduzione

Negli ultimi decenni, una notevole quantità di ricerche ha riguardato l'uso del marmo [81] e delle polveri di vetro [82] separatamente come additivi per migliorare le proprietà fisiche e meccaniche di malte e calcestruzzi. Tuttavia, finora non è stata studiata la possibilità di utilizzare questi due materiali contemporaneamente per la produzione di un nuovo sistema legante sostenibile.

Questo lavoro ha lo scopo di studiare l'uso combinato di due materiali di scarto, ovvero i) il fango di segazione proveniente da una cava di marmo situata a Custonaci (TP), nella Sicilia nord-occidentale, e ii) rottami di vetro provenienti da una raccolta di rifiuti in Sicilia, Marsala (TP), come materie prime per la produzione di una malta idraulica più sostenibile.

Le malte idrauliche a base di calce spenta, la cui produzione richiede una quantità inferiore di combustibili fossili, potrebbero rappresentare una soluzione alternativa alle malte cementizie o a base di calce idraulica naturale, specialmente per applicazioni non strutturali. Infatti, è noto che la produzione di cemento è uno dei processi più dannosi per l'ambiente a causa dell'alta temperatura necessaria per la produzione ( $1400 \div 1500^\circ\text{C}$ ) e del grande consumo di materie prime come calcare e argilla. La produzione di cemento provoca una notevole quantità di emissioni di gas a effetto serra sia per decomposizione del carbonato che per la combustione di combustibili fossili per riscaldare il forno, il rapporto peso anidride carbonica-cemento è vicino a 1:1 [83]. Inoltre, l'estrazione di materie prime utilizzate per la sua produzione è ulteriormente una questione ambientale e fonte di emissioni di  $\text{CO}_2$  [84].

Il fango di segazione deve essere smaltito come rifiuto industriale pericoloso [85], secondo i limiti stabiliti dalla legge italiana (G.U.R.I. 1998). Se non adeguatamente

smaltito, viene generalmente riversato nei letti dei fiumi, danneggiando le popolazioni acquatiche.

La letteratura si concentra principalmente sul possibile utilizzo di polveri di marmo di scarto per la sostituzione parziale di cemento o sabbia nel calcestruzzo [86–91] o produzione di laterizi [92–94]. Ma poiché questo è costituito principalmente da  $CaCO_3$ , potrebbe essere utilizzato come materia prima per la produzione di calce, con conseguente riduzione dell'impatto ambientale a causa della riduzione del consumo di energia per l'estrazione e la macinazione delle materie prime, pari al 10% delle emissioni di  $CO_2$  associate alla produzione di leganti [95, 96]. Infine, la gestione e lo smaltimento dei fanghi derivanti dal taglio derivante dallo sfruttamento di rocce carbonatiche è di notevole interesse, in particolare nella zona di Custonaci, dove le cave di marmo producono circa 200.000 tonnellate annue di fango da taglio, a testimonianza della grande abbondanza di questi rifiuti che dovrebbe incoraggiare il loro possibile utilizzo su scala industriale [85].

Il vetro è un materiale riciclabile indefinitamente [97] e come notato da Shi et al. [98] e Shekhawat et al. [99], esso può essere utilizzato in molte applicazioni, come la produzione di leganti, come aggregato siliceo per cementi e calcestruzzi. Fragata et al. (2007) [100] ed Edwards et al. (2007) [101] hanno utilizzato polvere di vetro proveniente da rottame di vetro piano come materiale pozzolanico nella preparazione di calce idrauliche o malte idrauliche. Secondo Omran et al. [102], la polvere di vetro fornisce effetti benefici per la sua attività pozzolanica, in cui la silice amorfa ( $SiO_2$ ) reagisce con la portlandite generata durante l'idratazione del cemento e forma silicati di calcio idrati gel (C–S–H). L'effetto del granulato di vetro incorporato nei prodotti a base di cemento è stato studiato da Idir et al. [103] che hanno verificato che le polveri di vetro fine migliorano le proprietà del calcestruzzo mentre gli aggregati grossolani sono generalmente dannosi. Stranieri et al. [104] hanno descritto la preparazione di malte di calce in cui la sabbia è stata sostituita da vetro frantumato e aggregati di carbonato di calcio.

Le proprietà pozzolaniche del vetro possono essere riscontrate per dimensioni delle particelle inferiori a  $300\ \mu m$  [105]. Papadakis et al. [106] hanno sostenuto che sotto i  $100\ \mu m$ , il vetro può presentare una reattività pozzolanica più elevata rispetto alla cenere volante, ad una bassa percentuale di sostituzione del cemento, dopo 90 giorni di stagionatura. Precedenti studi hanno osservato una forte reazione tra i materiali alcalini nel cemento e la silice reattiva comunemente riferita alla reazione alcali-silice (ASR). La dimensione delle particelle di polvere di vetro può influen-

zare l'espansione dell'ASR, ma diversi autori hanno affermato risultati controversi con aumenti dell'espansione dell'ASR [107] o diminuzioni [108] in funzione della finezza delle particelle.

Questa ricerca ha studiato la possibilità di utilizzare residui di marmo di scarto, come materia prima per la produzione di calce aerea e polvere di vetro di scarto, come aggregato pozzolanico, al fine di produrre un legante idraulico interamente costituito da materiali di scarto. Infine, poiché la reattività del vetro di scarto è fortemente influenzata dalla dimensione delle particelle, sono state studiate tre diverse distribuzioni granulometriche e le proprietà meccaniche e di assorbimento del nuovo sistema legante idraulico ecocompatibile sono state confrontate con quelle ottenute da malte da pura calce aerea e da calce idraulica naturale.

### **3.3 Materiali e Metodi**

#### **3.3.1 Caratterizzazione delle materie prime e dei prodotti**

Le materie prime utilizzate in questo lavoro provengono da due diverse fonti di rifiuti. Il fango di segazione proviene dalla cava di marmo sita a Custonaci (TP), nella Sicilia nord occidentale, e deriva dal sistema di raffreddamento della sega e dal sistema di lucidatura dei blocchi di calcare. La quantità di fango prodotta in questo sito è di circa 200.000 tonnellate annue [85].

La calce viva è stata ottenuta mediante cottura del fango di segazione in forno a muffola alla temperatura di  $900^{\circ}\text{C}$  per 24h. Il grassello di calce è stato ottenuto miscelando calce viva e acqua distillata in rapporto di 1:2,5 in peso. Le malte sono state preparate dopo 10 giorni dallo spegnimento della calce.

La polvere di vetro di scarto è stata fornita dall'impianto di raccolta differenziata del vetro di Marsala (TP) gestito da *Sarco S.r.l.* Infine, sabbia di fiume comune, costituita principalmente da quarzo con tracce di biotite e feldspato, è stata utilizzata come aggregato delle malte.

La caratterizzazione delle materie prime e dei prodotti è stata effettuata mediante Diffattometria a raggi X (XRD), Analisi termica simultanea (STA), Microscopia elettronica a scansione a basso vuoto (SEM) con spettroscopia a dispersione di energia (EDS), spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FTIR), inoltre, la distribuzione granulometrica della polvere di vetro è stata valutata utilizzando

setacci standard su un chilogrammo di polvere di vetro. L'analisi XRD è stata eseguita con un diffrattometro *Panalytical Empyrean* dotato di un rivelatore *PixCel 1D*, radiazione Cu K $\alpha$ , nell'intervallo  $2\theta$   $6 \div 60^\circ\text{C}$ . L'analisi termica simultanea è stata condotta con un analizzatore termico simultaneo *Netzsch Jupiter F1 STA 449*, nell'intervallo  $30 \div 1000^\circ\text{C}$ , al fine di valutare il comportamento pozzolanico della polvere di vetro [109]. L'ESEM utilizzato in questo lavoro è un *FEI Quanta 200 FEG* accoppiato con l'analisi elementare EDAX, l'osservazione è stata eseguita utilizzando la modalità a basso vuoto per analizzare i campioni senza particolare preparazione. La spettroscopia FTIR è stata eseguita con uno spettrometro *Shimadzu FTIR 8000*, nella gamma di lunghezze d'onda  $400 \div 4000\text{ cm}^{-1}$  con una risoluzione spettrale di  $4\text{ cm}^{-1}$ . Al fine di ottenere informazioni sul composto organico, quest'ultimo è stato estratto immergendo il fango di segazione in diversi solventi adatti, cioè acetone ed alcool etilico, e dopo un attacco acido con una soluzione al 5% in peso di acido cloridrico. In entrambi i casi la fase solida è stata miscelata con bromuro di potassio di grado reagente in un rapporto in peso di 1/100. Sono stati eseguiti test di pozzolanicità della polvere di vetro secondo norma UNI 11471 per stabilire l'attività pozzolanica in funzione della granulometria [110]:

- $D \leq 125\ \mu\text{m}$ ;
- $125 \leq D \leq 210\ \mu\text{m}$ ;
- $350 \leq D \leq 500\ \mu\text{m}$ .

Infine, sezioni microscopiche delle malte sono state osservate al microscopio ottico nel tentativo di identificare la presenza di bordi di reazione.

### 3.4 Tipi di malte proposte

In questo lavoro sono stati preparate 9 diverse tipologie di malte. Tre costituite da calce spenta (grassello) ottenuta da fango di segazione (F), polvere di vetro (V) e sabbia di fiume (S) in rapporto in volume 1:1:1,5 con tre diverse granulometrie di vetro, cioè inferiori a 125 micron (a), tra 125 e 210 micron (b) e tra 210 e 350 micron (c). Tre composte da calce idraulica naturale (C) con rapporto in peso acqua/legante pari a 0,8, polvere di vetro (V) e sabbia di fiume (S) in rapporto in volume 1:1:1,5 con le stesse tre granulometrie descritte in precedenza. Le ultime tre tipologie sono

state ottenute mescolando calce spenta (F) e sabbia di fiume (S) utilizzati in due diverse frazioni: la prima caratterizzata dalla stessa distribuzione granulometrica della polvere di vetro in rapporto in volume 1:1 con la calce spenta, la seconda è stata utilizzata tal quale in rapporto di volume 1:1,5 con la calce spenta. Questa composizione è stata scelta al fine di riprodurre la distribuzione granulometrica dell'aggregato per le malte idrauliche ed a base di calce aerea. Le malte sono state denominate come mostrato in Tab. 3.1 secondo le composizioni ed i simboli indicati tra parentesi.

Type of mortars	Binder		Glass Powder Grainsize			River Sand Grainsize			River Sand
	Slaked Lime	NHL 3,5	a	b	c	a	b	c	T.V.
FVS_1	1		1						1.5
FVS_2	1			1					1.5
FVS_3	1				1				1.5
CVS_1		1	1						1.5
CVS_2		1		1					1.5
CVS_3		1			1				1.5
FSS_1	1					1			1.5
FSS_2	1						1		1.5
FSS_3	1							1	1.5

Tabella 3.1 Tipologie di malte e loro composizione: (a) granulometria  $\leq 125 \mu m$ ; (b) granulometria compresa tra  $125 \div 210 \mu m$ ; (c) granulometria compresa tra  $210 \div 350 \mu m$

Le formulazioni FVS sono state preparate con lo scopo di valutare la reattività della polvere di vetro riciclata con l'idrossido di calcio ( $Ca(OH)_2$ ) in funzione della granulometria. Le miscele FSS e CVS sono state preparate per valutare le prestazioni del sistema legante idraulico proposto rispetto alla pura calce aerea e alla calce idraulica naturale.

I campioni sono stati preparati mescolando le polveri secche, in un contenitore per almeno 2 minuti al fine di omogeneizzare i componenti, quindi sono stati aggiunti la calce spenta (per malte FVS e FSS) o acqua (per malte CVS) e i componenti sono stati ulteriormente miscelati per almeno 4 minuti fino ad ottenere una miscela omogenea e lavorabile. Le malte sono state quindi confezionate in stampi  $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}$  per le prove di flessione a tre punti e compressione secondo la norma EN 1015-11 [72]. I campioni sono stati rimossi dagli stampi dopo 5 giorni dal confezionamento e collocati in una camera climatica ad una temperatura di  $22 \pm 2^\circ C$  e umidità relativa  $90 \pm 5\%$  U.R. fino alla fine dell'indurimento (3 mesi).



### 3.4.1 Caratterizzazione sperimentale delle malte

#### Prova di flessione a tre punti

Per ogni tipo di malta sono stati testati 5 provini ed i risultati sono stati riportati come media e deviazione standard delle tensioni alla rottura ottenute dai test validi (almeno 3 campioni per ciascuna tipologia). La resistenza a flessione è stata ottenuta per ciascun campione mediante la seguente Eq. (3.1):

$$\sigma_{max} = \frac{3PL}{2bh^2} \quad (3.1)$$

dove  $P$  è il carico massimo,  $L$  è lo span,  $b$  la larghezza del campione e  $h$  l'altezza misurata nella direzione del carico. I test sono stati eseguiti secondo la norma EN 1015-11 [72] in controllo di forza con una macchina elettromeccanica universale *Zwich/Roell Z005* dotata di cella di carico da  $5kN$ , il valore di span è stato impostato a  $100mm$ , il precarico a  $20N$  e la velocità di carico a  $20N/s$  per ottenere la rottura dei campioni in un tempo compreso tra  $15 \div 60s$ .

#### Prova di compressione

Per ogni tipologia di malta sono stati testati 5 provini ed i risultati sono stati riportati come media e deviazione standard della resistenza a compressione massima ottenuta dai test validi (almeno 3 campioni per ciascuna tipologia). Le prove sono state eseguite in controllo di forza sulle metà dei campioni precedentemente testati a flessione con riferimento alla norma EN1015-11 [72], con una macchina elettromeccanica universale *MP Strumenti Tools WANACE UTM 502*, alla velocità di carico pari di  $50N/s$  al fine di ottenere la rottura in un tempo compreso tra  $20 \div 90s$ .

#### Misura della Porosità

Per ogni tipologia di malta sono state calcolate anche le densità apparenti (dal rapporto tra il peso e il volume apparente di ciascun campione) e le densità reali (eseguendo almeno 2 test di picnometria ad elio su frammenti di campioni) a 90 giorni di stagionatura.

La porosità (o indice dei vuoti) è stata quindi valutata utilizzando la seguente

Eq. (3.2):

$$Porosity [\%] = 100 \left( 1 - \frac{\rho_{app}}{\rho_{real}} \right) \quad (3.2)$$

dove:  $\rho_{app}$  e  $\rho_{real}$  sono rispettivamente la densità apparente e reale delle malte.

### Prove di Assorbimento e Desorbimento d'acqua

Sono stati condotti test di assorbimento e desorbimento su almeno 3 campioni per ogni tipologia di malta investigata sulle metà dei provini, precedentemente testati a flessione, secondo la norma UNI EN 1015-18 [111]. Prima di eseguire il test di assorbimento dell'acqua, i campioni sono stati essiccati in stufa a  $60^{\circ}\text{C}$  fino a massa costante. I provini sono stati quindi disposti in un contenitore con la superficie di frattura rivolta verso il basso su appositi supporti per massimizzare il contatto tra l'acqua e le superfici dei campioni. Il livello dell'acqua nel contenitore è stato mantenuto tra  $5 \div 10\text{ mm}$  per tutta la durata del test, eseguito in condizioni di laboratorio:  $22 \pm 2^{\circ}\text{C}$  e  $50 \pm 5\%$  U.R. La massa di ciascun provino è stata misurata dopo 0, 10 e 90 min di immersione ed il coefficiente di assorbimento è stato valutato mediante la seguente Eq. (3.3):

$$C_{ass} = 0,1(M_2 - M_1) \quad (3.3)$$

dove:  $C_{ass}$  è il coefficiente di assorbimento,  $M_1$  ed  $M_2$  sono rispettivamente le masse del provino rispettivamente dopo 10 e 90 minuti di immersione. Al completamento del test, i campioni sono stati lasciati nel contenitore dell'acqua fino alla saturazione. Le curve di desorbimento dell'acqua sono state ottenute monitorando ad intervalli regolari (24 h) la perdita di peso delle malte in ambiente controllato:  $22 \pm 2^{\circ}\text{C}$  e  $50 \pm 5\%$  U.R.

### Analisi termica simultanea (STA)

L'analisi termica simultanea è stata eseguita utilizzando lo strumento *Netzsch STA 449 Jupiter F1*, nell'intervallo  $30 \div 1000^{\circ}\text{C}$ , ad una velocità di riscaldamento di  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e un flusso di azoto di  $20\text{ ml}/\text{min}$ . La termogravimetria è considerata una delle tecniche analitiche più efficaci per determinare l'idraulicità della malta [112, 113]. Le perdite di peso sono state registrate e denominate a seconda dell'intervallo

di temperatura: tra  $30 \div 200^\circ\text{C}$  come  $\text{H}_2\text{O}_{abs}$ ; tra  $200 \div 600^\circ\text{C}$  come  $\text{H}_2\text{O}_{idr}$ ; sopra i  $600^\circ\text{C}$  come  $\text{CO}_2$ .

## 3.5 Risultati e Discussioni

### 3.5.1 Caratterizzazione delle materie prime e dei prodotti

#### Polvere di vetro

La distribuzione granulometrica della polvere di vetro proveniente dall'impianto di riciclo è mostrata in Tab. 3.2, una percentuale significativa di vetro ha un diametro superiore a  $500\ \mu\text{m}$ . Questo risultato suggerisce di macinare la polvere di vetro al fine di aumentare la quantità di frazione di particelle più piccole caratterizzata da una maggiore reattività [109, 114].

Il test ai raggi X hanno confermato la natura amorfa della polvere di vetro, costituita

Sieve Passing Diameter [ $\mu\text{m}$ ]	Percentage Weight Retained [%]
500	36.2
350	11.4
210	19.3
125	10.3
53	20.2
0	2.3
Loss on Measurement	0.3

Tabella 3.2 Distribuzione granulometrica della polvere di vetro

principalmente da ossidi di silicio, calcio e sodio, come evidenziato anche dall'analisi EDX (Fig. 3.1).

Le micrografie SEM riportate in Fig. 3.2 mostrano la morfologia della polvere di vetro tal quale e della polvere di vetro macinate, evidenziando la loro forma irregolare con la presenza di spigoli vivi.

I risultati dei test pozzolanicità mostrati in Fig. 3.3 dimostrano che ciascuna granulometria di vetro esibisce un comportamento pozzolanico già dopo 8 giorni. Dopo

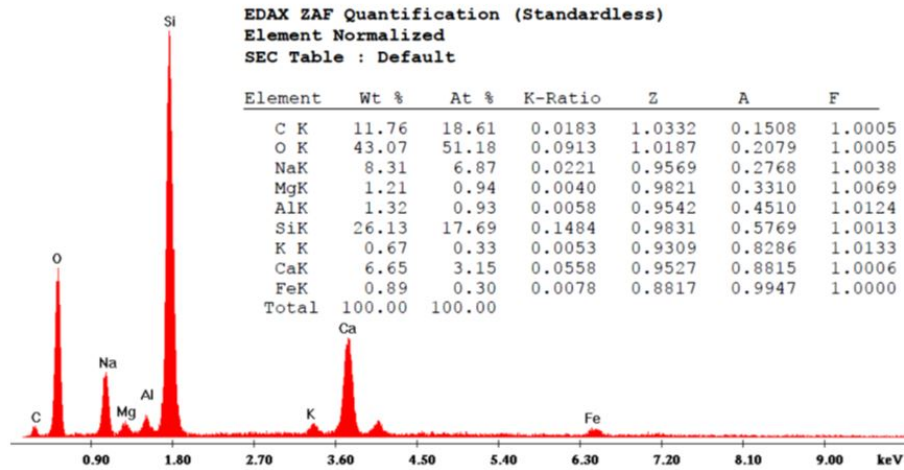


Fig. 3.1 Analisi elementale EDX della polvere di vetro

15 giorni si può facilmente notare che, come atteso, la granulometria più fine è caratterizzata da una reattività maggiore, mentre quella più grossolana ha una reattività inferiore come indicato dalla piccola distanza del punto rappresentativo dalla curva di equilibrio.

Sulla base di queste considerazioni, le malte con granulometria più grossolana sono state preparate usando una distribuzione granulometrica tra  $210 \div 350 \mu m$  invece di  $350 \div 500 \mu m$  come nei test di pozzolanicità.

### Fango di segazione

L'analisi XRD ha confermato che il fango di segazione è costituito prevalentemente da  $CaCO_3$  ed in base ai risultati STA è stato possibile quantificarne il contenuto pari al 98%. Dalla Fig. 3.4 si nota una perdita di massa tra i  $330 \div 360^\circ C$  dovuta alla decomposizione dei composti organici, ovvero della resina utilizzata per la stuccatura e lucidatura delle lastre di marmo, identificata anche dall'analisi FT-IR che ha evidenziato che si tratta di una resina poliester.

### 3.5.2 Fango di segazione cotto e spento

Sono state condotte analisi diffrattometriche a raggi X del fango di segazione cotto a  $900^\circ C$  e della calce spenta (grassello). Come previsto, i risultati delle analisi XRD

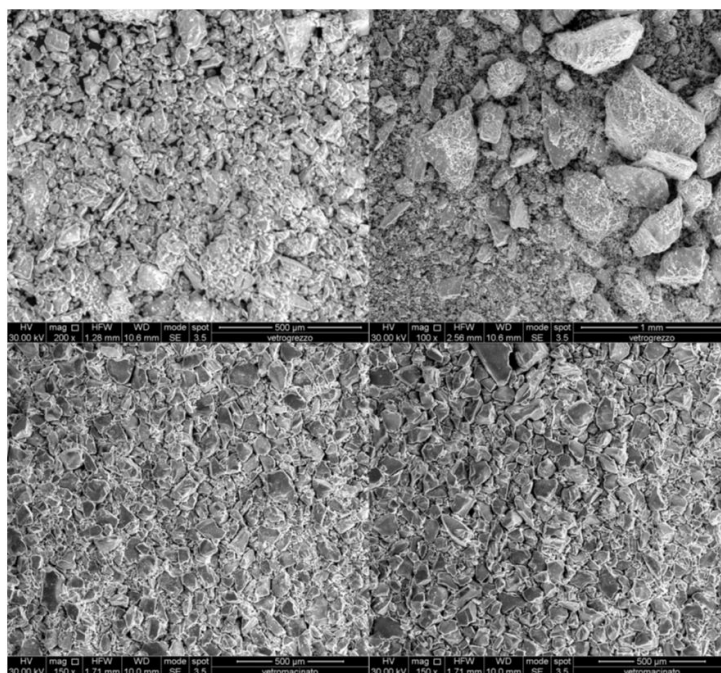


Fig. 3.2 Micrografie SEM della polvere di vetro tal quale (sopra) e della polvere di vetro macinata (sotto)

evidenziano la conversione del fango di segazione in calce viva ( $CaO$ ) e portlandite ( $Ca(OH)_2$ ), rispettivamente dopo la cottura ed il successivo spegnimento con acqua distillata (Fig. 3.5).

Le analisi STA del grassello di calce (Fig. 3.6) rivelano un 83% di portlandite ed un 4% di calcite, la parte rimanente è invece costituita da calce viva non ancora reagita.

La microscopia elettronica a scansione (SEM-ESEM) combinata con l'uso della microscopia EDX è stata effettuata per caratterizzare morfologicamente il grassello di calce. La Fig. 3.7 evidenzia la predominanza di cristalli esagonali e le dimensioni di ciascun componente pari a:

- Ordini di decine di micron per gli aggregati;
- Inferiori al micron per i cristalli.

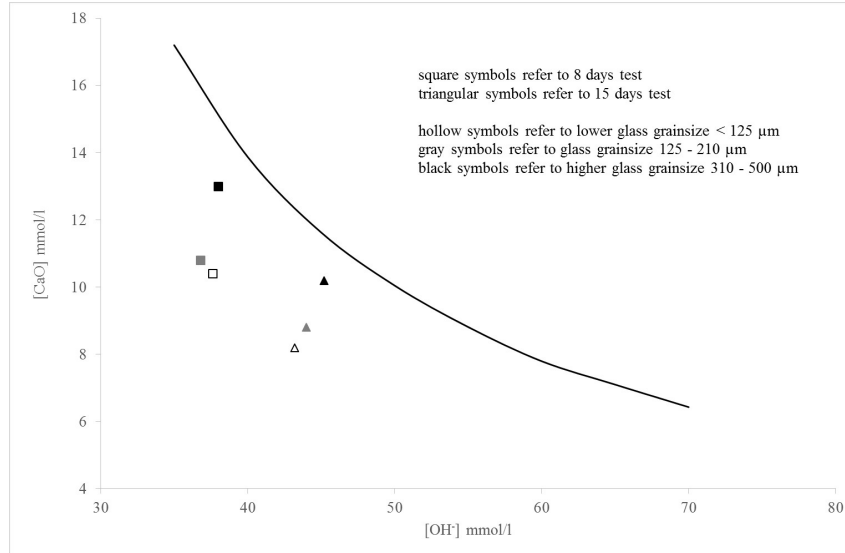


Fig. 3.3 Risultati test di pozzolanicità della polvere di vetro

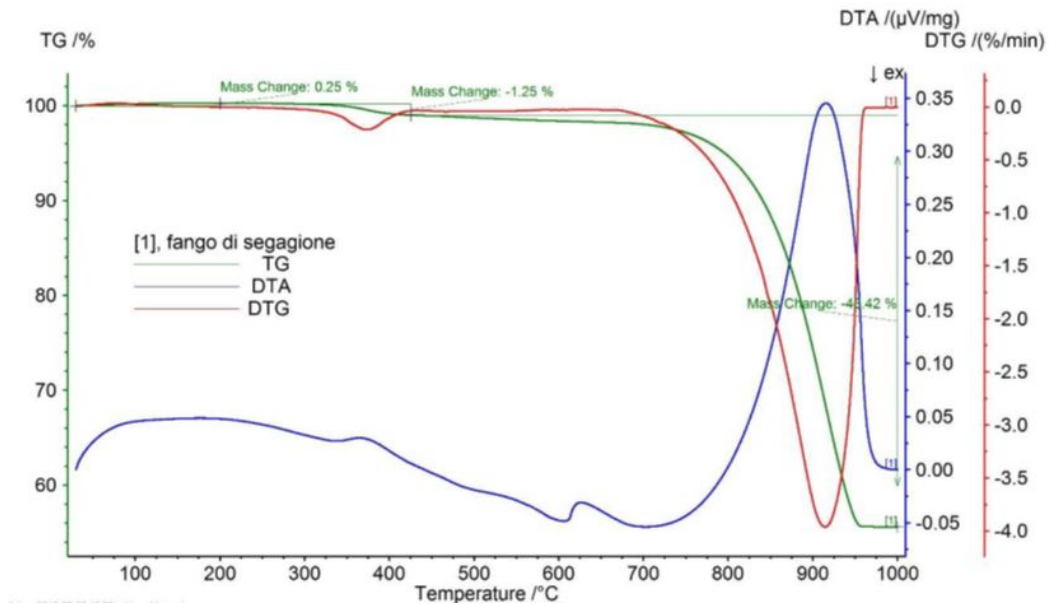


Fig. 3.4 STA del fango di segazione

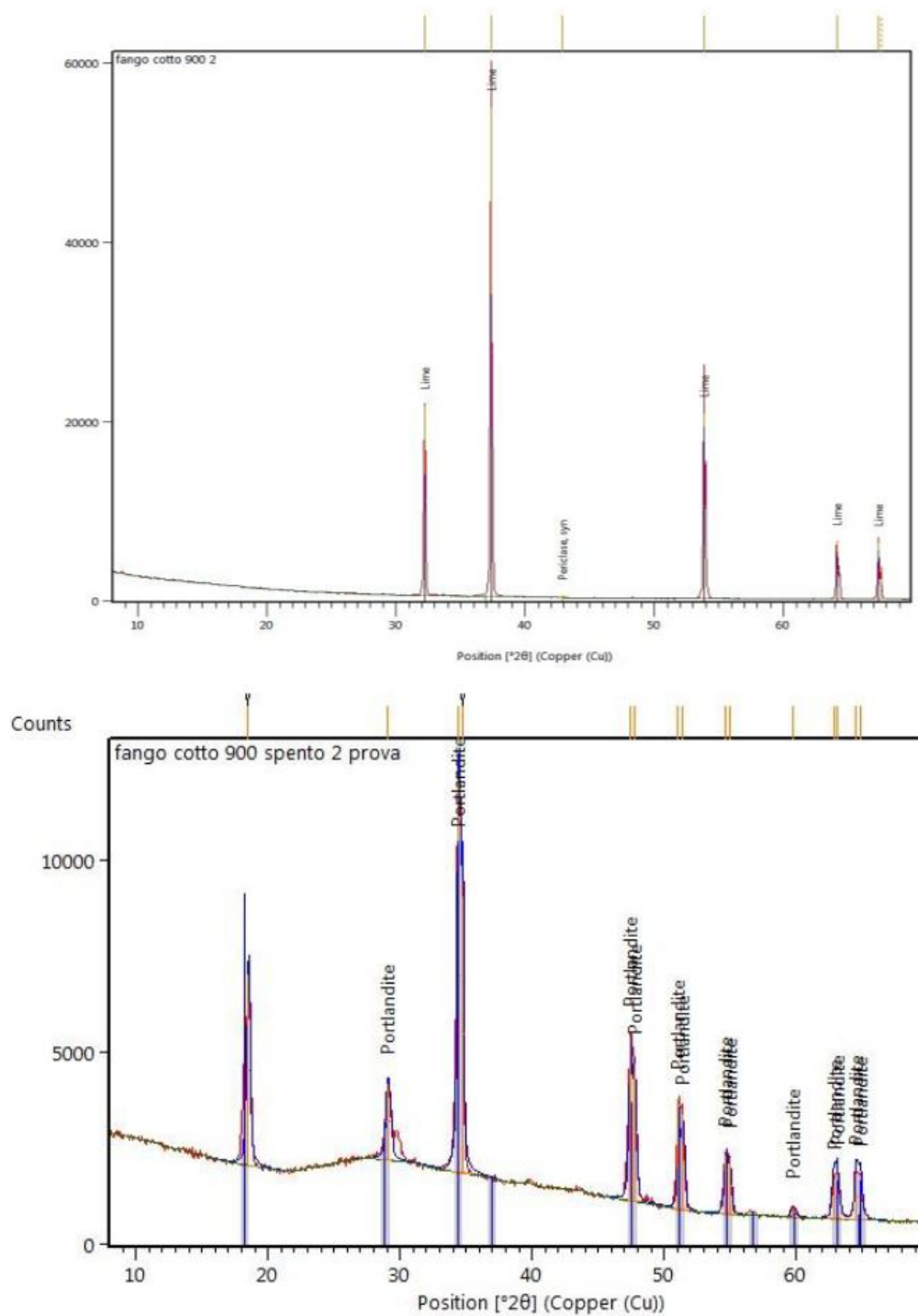


Fig. 3.5 Diffattogrammi ai raggi X del fango di segazione cotto a 900 °C (sopra) e del grassello (sotto)

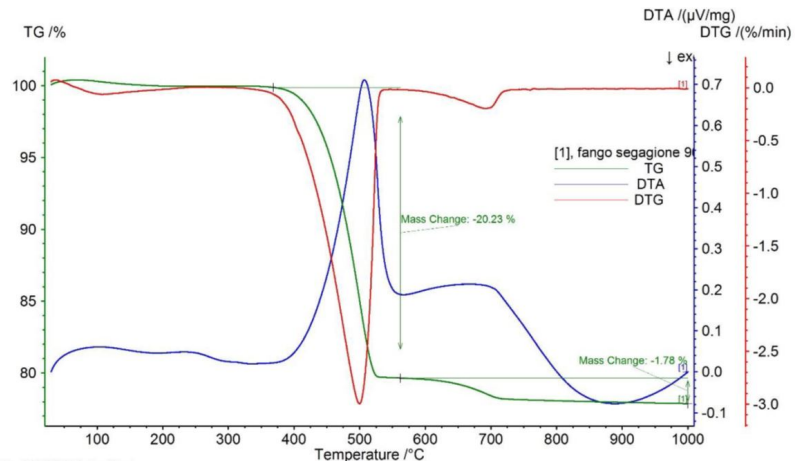


Fig. 3.6 STA grassetto di calce

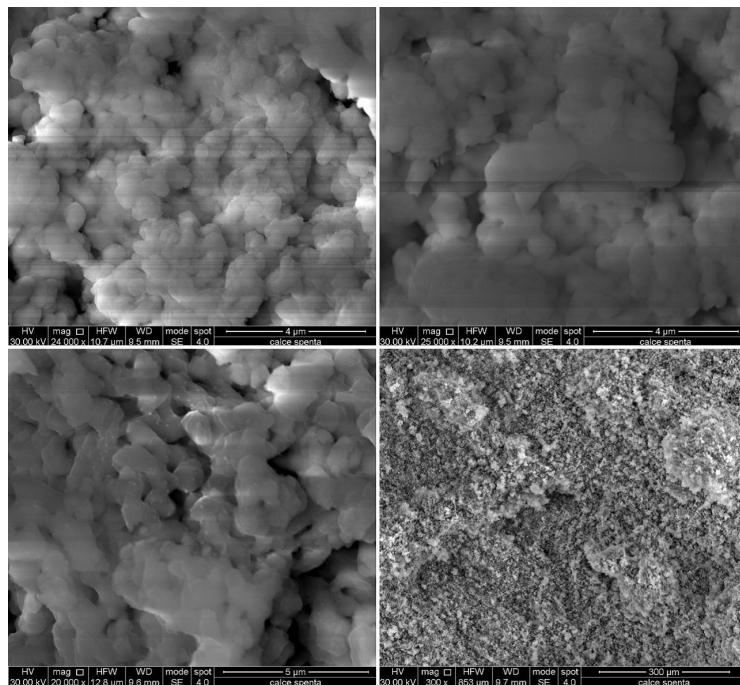


Fig. 3.7 Grassetto di calce osservato al SEM



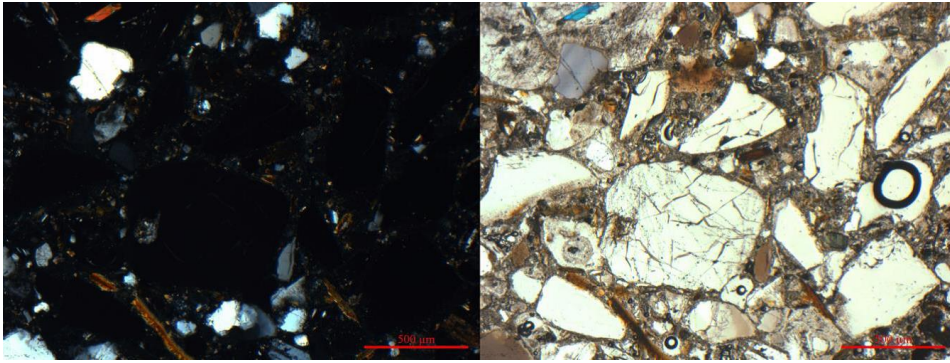


Fig. 3.8 Immagini al microscopio petrografico delle malte in lente polarizzata incrociata (sinistra) e lente polarizzata parallela (destra)

### 3.5.3 Caratterizzazione delle malte

#### Osservazione delle sezioni sottili

Campioni di malte sono stati preparati per produrre sezioni sottili per la caratterizzazione petrografica dopo un mese di stagionatura. In particolare, l'osservazione di sezioni sottili è un potente strumento per identificare la presenza di bordi di reazione tra calce e aggregato pozzolanico [115]. La Fig. 3.8 mostra la presenza di piccoli bordi di reazione dopo solo un mese di indurimento indice del buon comportamento pozzolanico del vetro.

#### Prova di flessione a tre punti

I risultati ottenuti dai test di flessione delle malte sono mostrati in Fig. 3.9. I valori di resistenza a flessione del sistema legante proposto (FVS) sono significativamente superiori a quelli ottenuti da malte di pura calce aerea (FSS) e paragonabili a quelli ottenuti dalle malte a base di calce idraulica (CVS) specialmente per le malte preparate utilizzando la granulometria inferiore della polvere di vetro. Infatti, l'effetto della granulometria è stato notevole, portando ad un aumento significativo della resistenza a flessione di circa il 100% tra *FVS\_3* e *FVS\_1*.

#### Prova di compressione

Analogamente a quanto ottenuto per la flessione, i risultati del test di compressione (Fig. 3.9) hanno mostrato valori di resistenza del sistema (FVS) nettamente superiori

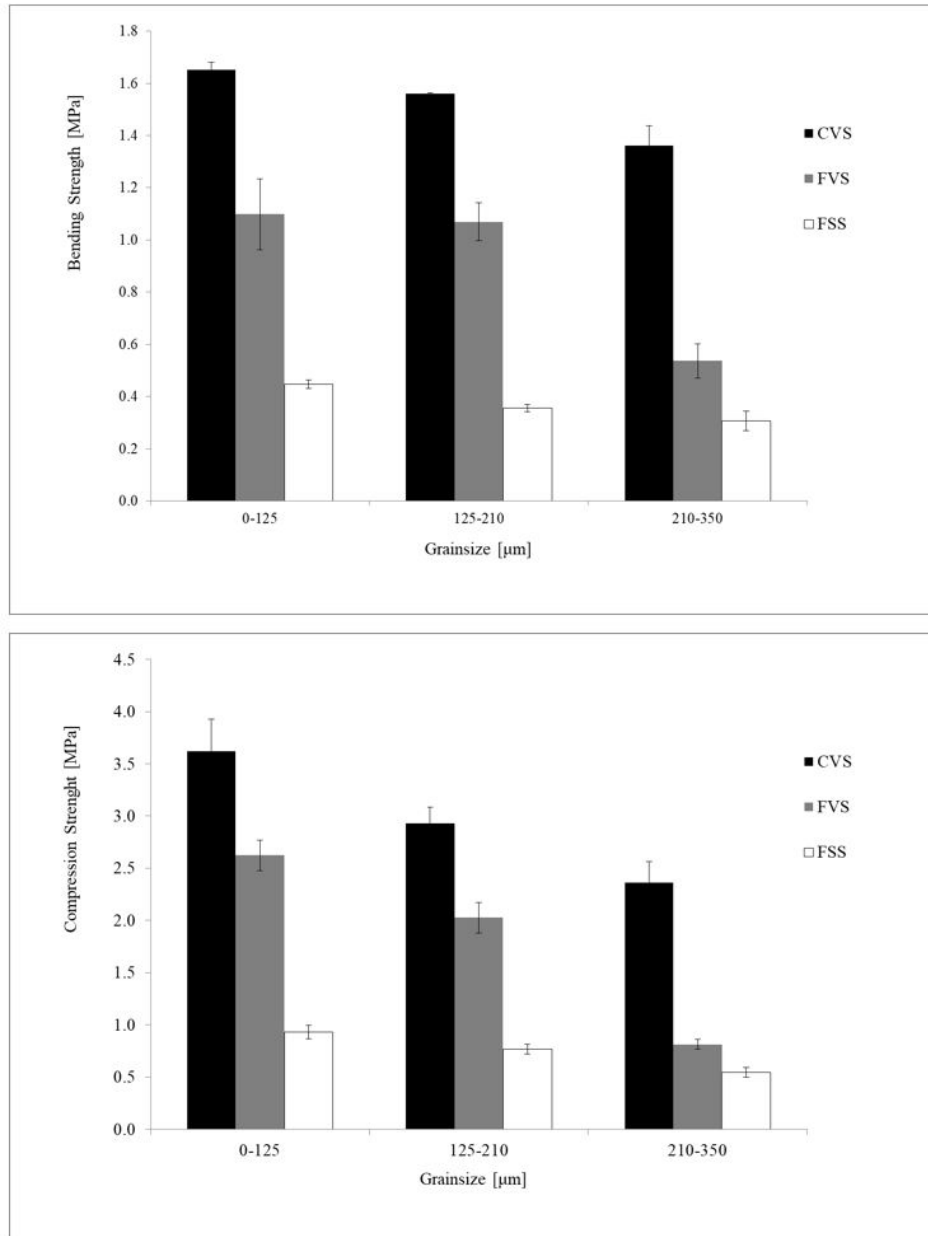


Fig. 3.9 Risultati prove meccaniche delle malte: Flessione (sopra); Compressione (sotto)

	Grainsize [ $\mu\text{m}$ ]	Porosity [%]
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 3.3 Porosità delle malte calcolata dalle corrispondenti misure di densità reali ed apparenti

a quelli dalle malte a base di calce (FSS) e simili a quelli ottenuti dalle malte a base di calce idraulica naturale (CVS). Sia i risultati di compressione che quelli di flessione hanno confermato una maggiore reattività del vetro per dimensione delle particelle inferiore, pertanto, si suggerisce di eseguire un opportuno processo di macinazione al fine di migliorarne le sue prestazioni come additivo pozzolanico.

### Porosità delle malte

Dai dati riportati in Tab. 3.3, si può valutare che le malte FVS sono caratterizzate da una porosità maggiore rispetto alle malte a base di calce idraulica naturale (CVS), indice di migliori prestazioni di isolamento termico che possono ridurre ulteriormente i costi operativi di questi materiali.

### Prove di Assorbimento e Desorbimento d'acqua

I risultati del coefficiente di assorbimento sono riportati in Fig. 3.10, i valori inferiori sono stati ottenuti per le malte *FVS\_a* e *FVS\_b*, in questo caso le performance persino superiori ai campioni CVS, il che conferma la possibilità di utilizzare le malte FVS al posto delle malte CVS per l'Ingegneria Civile.

Le considerazioni fatte dall'analisi di porosità ed Assorbimento d'acqua per capillarità trovano conferma anche dai risultati della prova di Desorbimento, riportati in

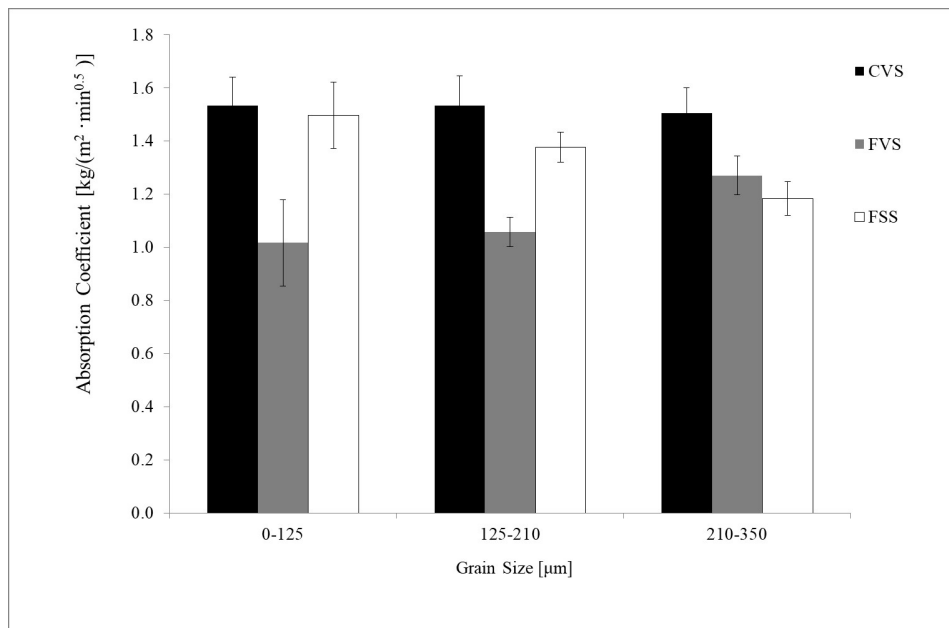


Fig. 3.10 Risultati prove di Assorbimento d'acqua per capillarità delle malte

Fig. 3.11, che hanno evidenziato una più rapida evaporazione dell'acqua nei campioni FVS rispetto ai campioni CVS. Questa proprietà potrebbe essere considerata un vantaggio principale per la produzione di intonaci in presenza di fenomeni di umidità da risalita capillare.

### Analisi Termica Simultanea (STA)

Dai risultati dell'Analisi Termica Simultanea, riportati in Fig 3.12 è possibile valutare l'idraulicità delle malte FVS. In particolare, si nota facilmente che la perdita di peso associata alla reazione dell'idrossido di calcio delle malte FSS è considerevolmente superiore a quella riscontrata per le malte FVS, ciò è dovuto al fatto che la polvere di vetro usata come aggregato reagisce con la calce a produrre silicati di calcio idrati. Inoltre, l'influenza della granulometria sulla reattività della polvere di vetro è confermata dai valori più bassi del picco dell'idrossido di calcio alle granulometrie inferiori a causa del maggiore rapporto superficie/volume delle particelle. Secondo studi precedenti [113], la classificazione dell'idraulicità della malta può essere eseguita in modo più efficace dividendo il valore delle perdite di peso associata alla  $CO_2$  ed all' $H_2O_{idr}$  per l'acqua assorbita,  $H_2O_{abs}$ . Il grafico risultante (Fig. 3.13) mostra chiaramente il diverso comportamento idraulico delle malte FVS rispetto a

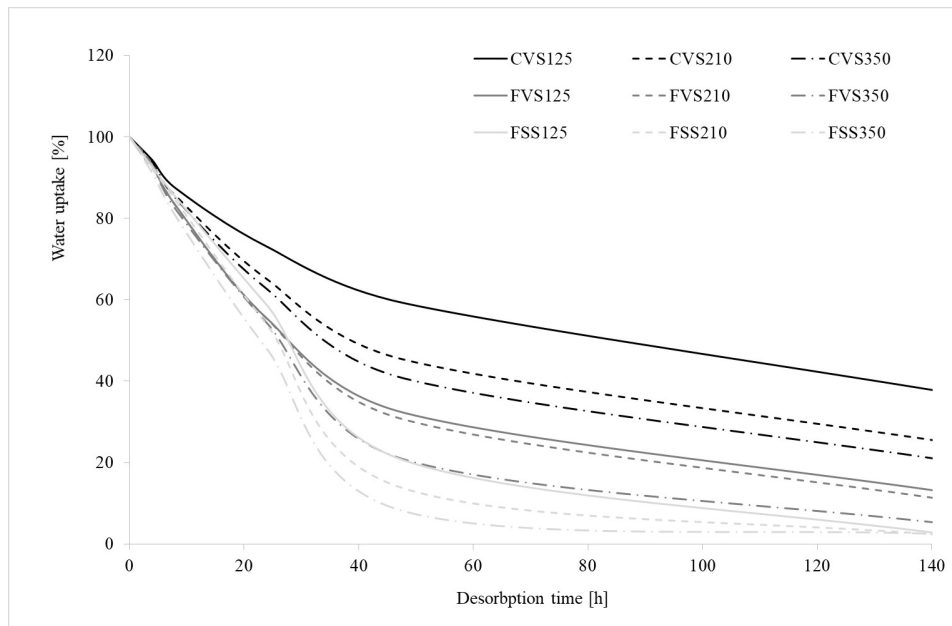


Fig. 3.11 Risultati prove di Assorbimento d'acqua per capillarità delle malte

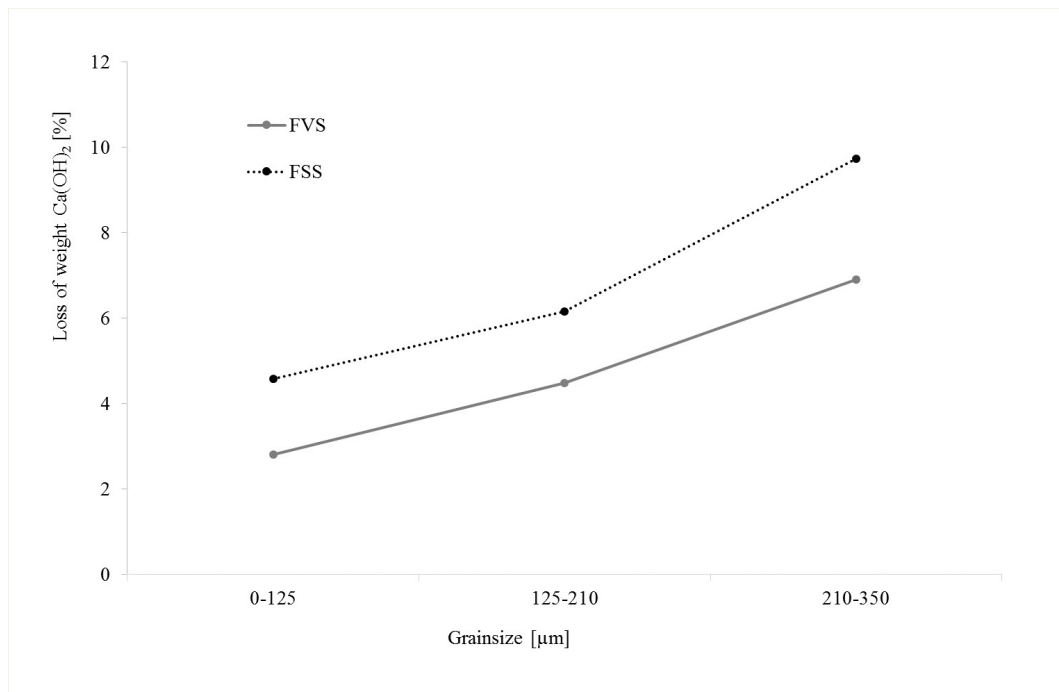


Fig. 3.12 Andamento delle perdite di peso associate al picco della Portlandite in funzione della granulometria per i sistemi FVS ed FSS

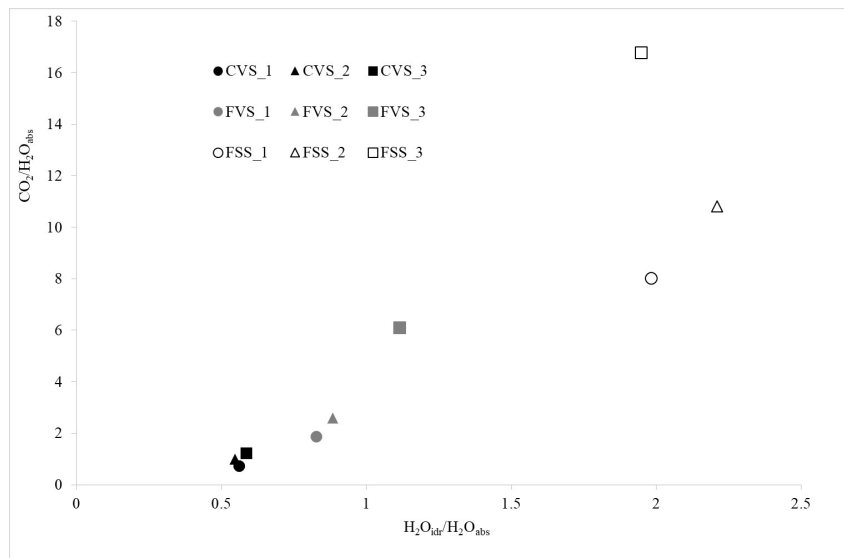


Fig. 3.13 Correlazione tra anidride carbonica e acqua idraulica ottenuta dall'analisi STA

quelle FSS poiché i punti rappresentativi delle malte FVS sono più vicini a quelli delle malte CVS. Infine le prestazioni meccaniche sono in buon accordo con la caratterizzazione termogravimetrica, come mostrato chiaramente in Fig. 3.14.

### 3.6 Conclusioni

Questo lavoro ha proposto un sistema legante più sostenibile prodotto utilizzando materiale di scarto come materie prime, con lo scopo di ridurre le problematiche ambientali sia della produzione di leganti che dello smaltimento dei rifiuti.

La caratterizzazione preliminare dei materiali ha rivelato la possibilità di utilizzare il fango di segazione per produrre una calce moderatamente idraulica per l'aggiunta di polvere di vetro, proveniente dalla raccolta dei rifiuti urbani. L'analisi termica e le analisi di microscopia, sia ottica che elettronica, hanno confermato il comportamento idraulico del legante. Inoltre le prove meccaniche hanno evidenziato un miglioramento delle proprietà del materiale al diminuire della granulometria della polvere di vetro. In particolare, le proprietà meccaniche delle malte con polvere di vetro fine sono notevolmente più elevate di quelle delle malte aeree, mentre le differenze sono più attenuate per granulometrie superiori. È molto interessante notare che una buona pozolanicità della polvere di vetro può essere ottenuta se la finezza non supera i  $210\ \mu m$ . I dati sperimentali hanno mostrato che questo sistema, che sfrutta

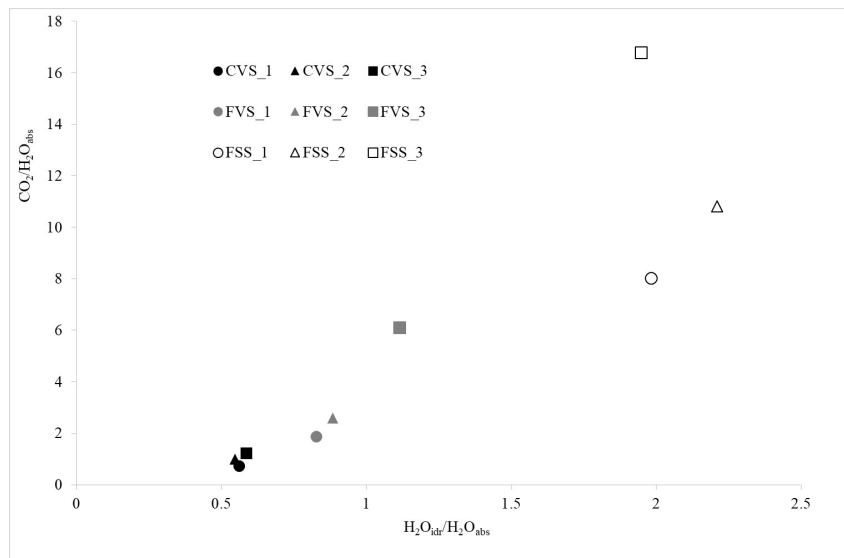


Fig. 3.14 Correlazione tra resistenza a flessione e acqua idraulica

l'accoppiamento di due materiali di scarto, può essere utilizzato per ottenere malte con buone prestazioni meccaniche.

Infine, le malte proposte mostrano una porosità molto più elevata rispetto a quelle di calce idraulica naturale e proprietà meccaniche comparabili, questi risultati indicano che questo tipo di malte può offrire un ulteriore vantaggio in relazione alle loro migliori proprietà isolanti.

# Capitolo 4

## Formulazione di Malte di Calce a Base di Fibre Naturali e Materiali di Scarto per Edifici più Sostenibili

### 4.1 Sommario

Oggi la sostenibilità è uno dei concetti principali nella costruzione di edifici, sia per quanto riguarda gli edifici a risparmio energetico sia la valutazione del ciclo di vita dei materiali da costruzione.

Sulla base di queste considerazioni, in questo lavoro si è studiato l'uso di materiali da riciclo e di scarto per produrre un legante e l'uso di una fibra naturale come rinforzo per ottenere una malta ecosostenibile. In particolare, la calce è ottenuta mediante la macinazione di residui di marmo dalle cave di marmi della Sicilia occidentale; l'aggregato pozzolanico si ottiene macinando polvere di vetro dalla raccolta dei rifiuti urbani; le fibre naturali provengono da un'erba diffusa: *Ampelodesmos Mauritanicus* comunemente nota come Disa. La microscopia elettronica a scansione e la picnometria ad elio sono state eseguite per caratterizzare le fibre di Disa. Campioni con diverse percentuali in volume di fibra sono stati preparati e sottoposti a test di flessione a tre punti e compressione al fine di verificare la modifica della resistenza correlata alla presenza di fibre. Inoltre, sono stati valutati l'assorbimento capillare e la conduttività termica.



I risultati mostrano una grande influenza della percentuale di fibre sulle proprietà meccaniche e ambientali delle malte, con conseguente riduzione della resistenza meccanica e della conduttività termica.

*Il contenuto è oggetto della domanda di brevetto italiano n. 102018000007810 depositata il 03.08.2018*

## **4.2 Introduzione**

La sostenibilità degli edifici è strettamente correlata al risparmio energetico nei materiali, nella progettazione, nelle tecniche di costruzione ed, in particolare rispetto agli edifici esistenti, al miglioramento della loro efficienza energetica [116]. Gli edifici sono responsabili del consumo della metà delle risorse naturali utilizzate dagli esseri umani, di quasi il 40% del consumo di energia e della produzione del 25% di materiali di scarto, in modo che ogni materiale progettato per l'ingegneria edile debba essere formulato al fine di ridurre la valutazione del ciclo di vita (LCA), considerando tutti gli effetti ambientali nella vita di un prodotto, dall'estrazione delle materie prime alla raccolta dei rifiuti [117].

Secondo l'LCA, un prodotto può essere considerato sostenibile dal punto di vista ambientale se proviene almeno parzialmente da fonti riciclate o rinnovabili. Diversi materiali innovativi sono stati sviluppati negli ultimi anni a partire da materiali rinnovabili o riciclati e l'obiettivo di questo lavoro sperimentale è la formulazione di una malta prodotta a partire da materiali di scarto e rinnovabili. Le fibre naturali, comunemente utilizzate nelle malte antiche [118], oggi vengono utilizzate per ridurre l'impronta di carbonio dei materiali da costruzione [119] offrendo un interessante miglioramento del comportamento di malte cementizie o di calce sia allo stato fresco [119, 120] che indurito [8]. Le malte proposte sono state caratterizzate secondo test standard al fine di valutarne le proprietà meccaniche e termiche.

## 4.3 Materiali e Metodi

### 4.3.1 Materiali

Poiché lo scopo di questo lavoro è la formulazione di una malta ecosostenibile, sono stati utilizzati materiali riciclati per la produzione di un legante con minor consumo di energia e di materie prime abbinato all'uso di fibre naturali provenienti da terreni a rischio di incendio. In particolare, in questo lavoro sono stati utilizzati fango di segazione, denominato anche marmettola, sabbia di fiume, polvere di vetro e fibre di *Ampelodesmos Mauritanicus* comunemente nota come Disa.

Il fango di segazione proviene dalle industrie di taglio e lucidatura associate alle cave di marmo a Custonaci, il principale sito siciliano per l'estrazione di calcare compatto e lucidabile chiamato "Perlato di Sicilia", un pregevole calcare sedimentario mesozoico chiamato marmo per le sue caratteristiche tecnologiche. La marmettola è classificata come rifiuto industriale, secondo le leggi italiane, ed è spesso smaltita in discarica o riversata nei letti dei fiumi causando ingenti rischi ambientali [85]. Il fango di segazione è stato utilizzato per produrre calce aerea mediante cottura e successivo spegnimento. Una sabbia di fiume silicea commerciale è stata utilizzata come aggregato.

Rottami di vetro provenienti dalla raccolta dei rifiuti urbani a Palermo e forniti da *Sarco s.r.l.* sono stati usati per produrre una polvere fine con la funzione di aggregato pozzolanico. La polvere di vetro è stata studiata in letteratura come materiale pozzolanico, da utilizzare in particolare nella produzione di calcestruzzo [98, 99] o in malte cementizie [103]. Le fibre di Disa sono state utilizzate come rinforzo. *Disa* è il nome comune di *Ampelodesmos Mauritanicus*, un'erba perenne spontanea molto comune nell'area mediterranea ed appartenente alla famiglia Poaceae (sottofamiglia Pooideae). Cresce su terreni aridi e sabbiosi ed è molto diffusa in Sicilia.

Le fibre sono state inoltre bruciate per ottenere ceneri di cui studiarne il comportamento pozzolanico, secondo la loro composizione silicatica, come descritto nei paragrafi seguenti.

A partire da questi materiali sono state preparate diverse malte per verificare le proprietà del vetro e delle ceneri di Disa come aggregati pozzolanici e delle fibre di Disa come rinforzo.

### 4.3.2 Metodi

#### Tipologie di Malte

Il fango di segazione è stato cotto in un forno a muffola a  $900^{\circ}\text{C}$  per  $24\text{h}$ . La calce viva così ottenuta è stata spenta con acqua distillata in rapporto 1:2,5 in peso. Al fine di ottenere le malte desiderate, il rottame di vetro è stato macinato con un mortaio automatico di agata *Retsch* e setacciata usando un vaglio da  $0,125\ \mu\text{m}$ . Le fibre sono state essiccate fino a massa costante in un forno a  $70^{\circ}\text{C}$  e successivamente tagliate usando una maglia di  $2\text{mm}$  per mezzo di un mulino a coltelli *Retsch SM100* funzionante a  $1500\text{giri}/\text{min}$ . Le ceneri di disa sono state utilizzate come ottenute dopo la combustione. Le malte sono state preparate secondo i rapporti in volume apparente riportati in Tab. 4.1. I rapporti acqua/legante per tutte le tipologie di malte sono stati determinati secondo le norme UNI 1015-2 [121] e UNI 1015-3 [122], mediante prove di spandimento.

Tabella 4.1 Rapporti in volume delle malte studiate

Malta	Legante	Sabbia	Disa	Ceneri di Disa	Polvere di Vetro
B	1	3			
V05	1	2,5			0,5
V10	1	2			1
D05	1	1,5	0,5		1
D10	1	1	1		1
D15	1	0,5	1,5		1
D20	1		2		1
C05	1	2		0,5	0,5
C10	1	2		1	

#### Caratterizzazione Sperimentale

Sono state eseguite analisi termiche simultanee (STA) per caratterizzare i materiali utilizzati in questo lavoro. Lo strumento utilizzato è un *Netsch STA409 Jupiter F1* equipaggiato con un forno SiC. Le STA sono state eseguite nell'intervallo di temperature  $30 \div 1000^{\circ}\text{C}$ , velocità di riscaldamento  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , flusso di azoto  $20\text{ml}/\text{min}$  e flusso di aria  $40\text{ml}/\text{min}$ . La tavola a scosse *Control 63-L0037-E* è stata utilizzata secondo la norma italiana UNI 1015-3 [122] per determinare la lavorabilità della malta fresca al fine di scegliere il corretto rapporto acqua/legante per le diverse tipologie

di malta. Le densità apparenti delle malte fresche e indurite sono state misurate riempiendo lo stampo di volume noto e pesandolo. La conduttività termica è stata determinata mediante termoflussimetro *FOX314*, dotato di software *WinTherm50*, secondo gli standard ASTM C518 [123] e ISO 8301 [124]. La prova di flessione a tre punti è stata eseguita mediante una macchina di prova universale *Zwick/Roell Z005*, dotata di software *Testxpert II*, secondo la norma EN1015-11 [72], la span è stata fissata a  $100\text{mm}$ , la velocità di carico pari a  $0,1\text{mm}/\text{min}$ , e il precarico a  $20\text{N}$ . I test di compressione sono stati effettuati utilizzando una macchina di prova universale *Wance ETM 501*, con una velocità di carico pari a  $0,5\text{mm}/\text{min}$ . Le prove di assorbimento d'acqua per capillarità sono state effettuate secondo la norma UNI 1015-18 [111]. La misurazione della densità apparente è stata effettuata pesando lo stampo dei campioni per le prove meccaniche, riempiendolo con i diversi materiali, compattandoli tramite tavola a scosse e pesandolo nuovamente.

### **Preparazione delle Malte**

Le malte sono state preparate secondo la composizione illustrata nella Tab. 4.1. Il rapporto acqua/legante è stato regolato mediante le seguenti procedure. Le malte fresche sono state disposte sulla tavola a scosse come mostrato in Fig. 4.1, secondo la procedura descritta nella norma UNI 1015-3 [122]. Il test è stato ripetuto aggiungendo il 5% di acqua in peso fino a quando il diametro misurato dopo le prove di spandimento, ha raggiunto il valore suggerito dal test. Questa procedura ha garantito la stessa lavorabilità per tutte le tipologie di malte indipendentemente dal contenuto d'acqua.

## **4.4 Risultati e Discussioni**

### **4.4.1 Caratterizzazione dei Materiali Costituenti**

Poiché il rapporto tra legante e aggregati è definito dal volume, ma il modo più semplice di lavorare è utilizzare i rapporti in peso, per tutti i materiali costituenti è stata effettuata una determinazione della densità apparente. Questa misura è particolarmente importante per materiali leggeri, come le fibre di Disa e le sue ceneri. La Tab. 4.2 riporta le densità apparenti dei materiali costituenti utilizzati.



Fig. 4.1 Prova di spandimento mediante tavola a scosse

L'STA sul grassello di calce, eseguita dopo 10 giorni dallo spegnimento, ha mostrato

Tabella 4.2 Densità apparenti dei materiali costituenti

Costituente	Densità Apparente [ $g/cm^3$ ]
Legante (Grassello)	1,30
Polvere di Vetro	1,30
Sabbia di Fiume	1,45
Fibre di Disa	0,56
Ceneri di Disa	0,08

che il 65,36% del campione era costituito da acqua, del restante 34,64%, l'idrossido di calcio ammontava al 30,79% mentre il carbonato di calcio al 2,61%, come mostrato in Fig. 4.2. Esprimendo i risultati ottenuti in riferimento al prodotto secco, è più corretto affermare che la calce spenta era costituita per l'88,9% da idrossido di calcio.

La polvere di vetro ha proprietà pozzolaniche poiché la silice amorfa ( $SiO_2$ ) può reagire con la calce e formare gel di silicati di calcio idrati (C-S-H). Inoltre, l'attività pozzolanica è fortemente influenzata dalla granulometria del vetro [103]. In particolare studi precedenti [105, 125] indicano che la reattività pozzolanica è evidente soprattutto a granulometrie inferiori a  $300\ \mu m$ , mentre altri autori suggeriscono che la polvere di vetro con granulometria inferiore a  $100\ \mu m$  può presentare una reattività pozzolanica maggiore di quella delle ceneri volanti [106]. Secondo queste considerazioni, la polvere di vetro utilizzata in questo lavoro è stata macinata e vagliata

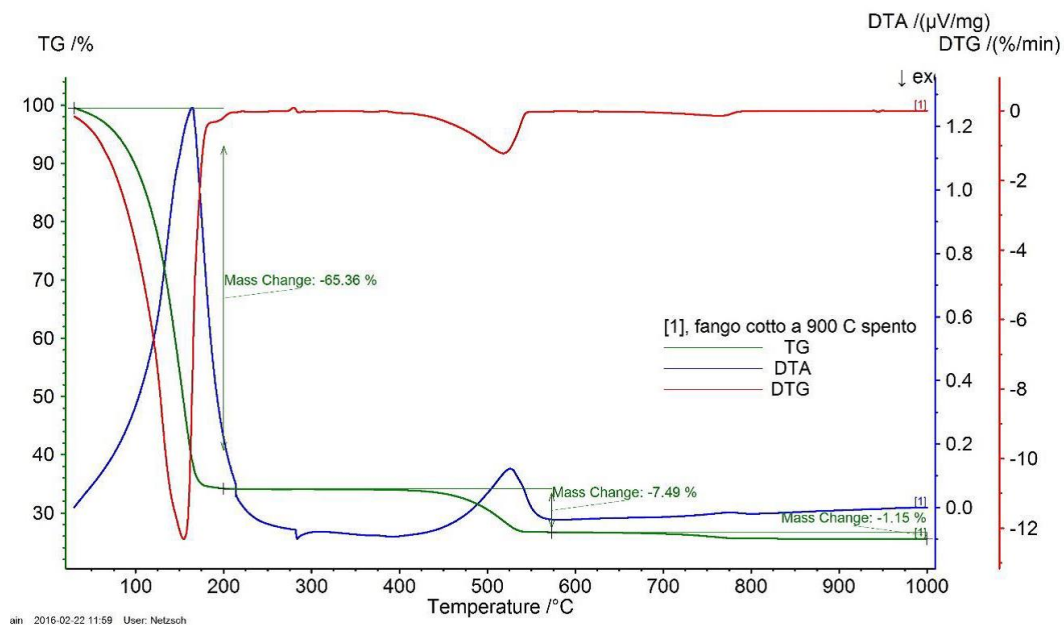


Fig. 4.2 STA sul grassello di calce ottenuto da fango di segazione

usando un setaccio da  $125\ \mu\text{m}$  per garantire una buona reattività.

La sabbia di fiume, costituita principalmente da quarzo con tracce di biotite e feldspati (XRD), è stata utilizzata come aggregato Fig. 4.3. Essa non influenza in modo significativo i processi di reazione ma contribuisce alla resistenza meccanica del prodotto indurito.

Le fibre di Disa sono state analizzate mediante SEM-EDS eseguite su fibre essiccate. Come mostrato in Fig. 4.4, esse sono caratterizzate dalla presenza di protuberanze lungo la direzioni longitudinale. L'analisi EDS (Fig. 4.5) eseguita attorno ad una singola protuberanza ha rivelato che queste sono costituite principalmente da silice.

L'alto contenuto di silice della fibra di Disa ha sollevato l'idea che le sue ceneri potessero essere utilizzate come additivo pozzolanico per la calce. Un STA eseguito sulle fibre ha dimostrato che circa l'8% in peso rimane come cenere dopo la combustione, come mostrato in Fig. 4.6. Infine, è stata misurata la conducibilità termica delle fibre compattate. Le fibre sono state inserite in uno stampo,  $15 \times 15 \times 4\ \text{cm}$ , all'interno di un pannello di polistirene ( $30 \times 30 \times 4\ \text{cm}$ ) come mostrato in Fig. 4.7. La conducibilità termica delle fibre di Disa è risultata pari a  $0,059\ \text{W/mK}$ .

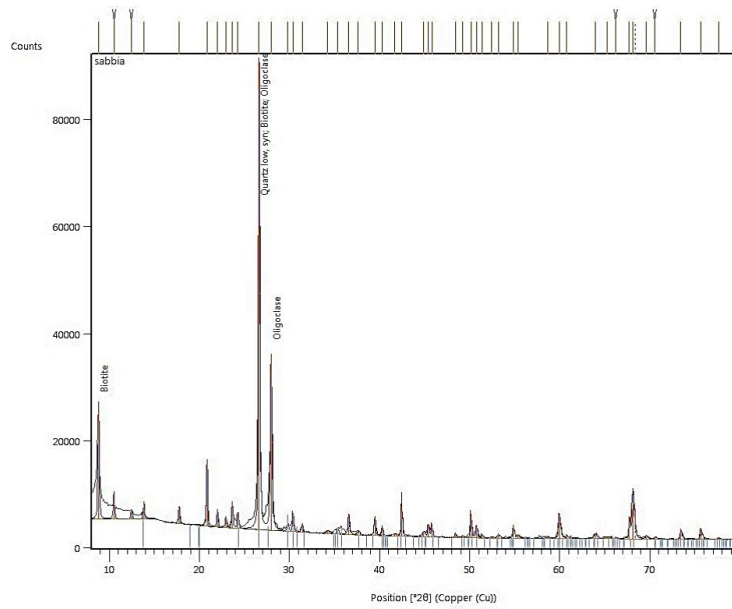


Fig. 4.3 XRD sulla Sabbia di Fiume

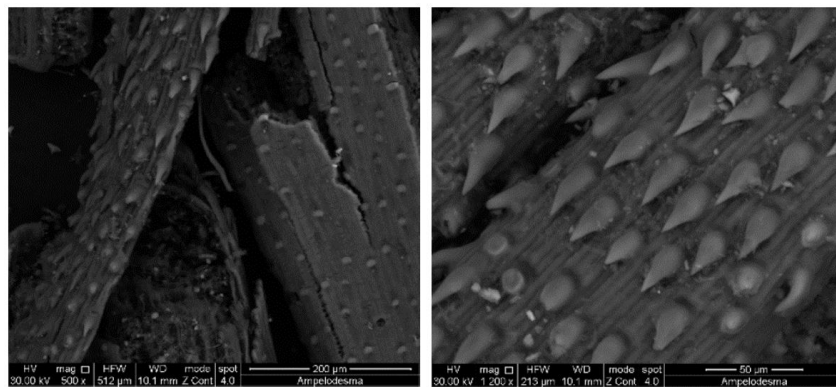


Fig. 4.4 Fibre di disa osservate al SEM attraverso gli elettroni secondari

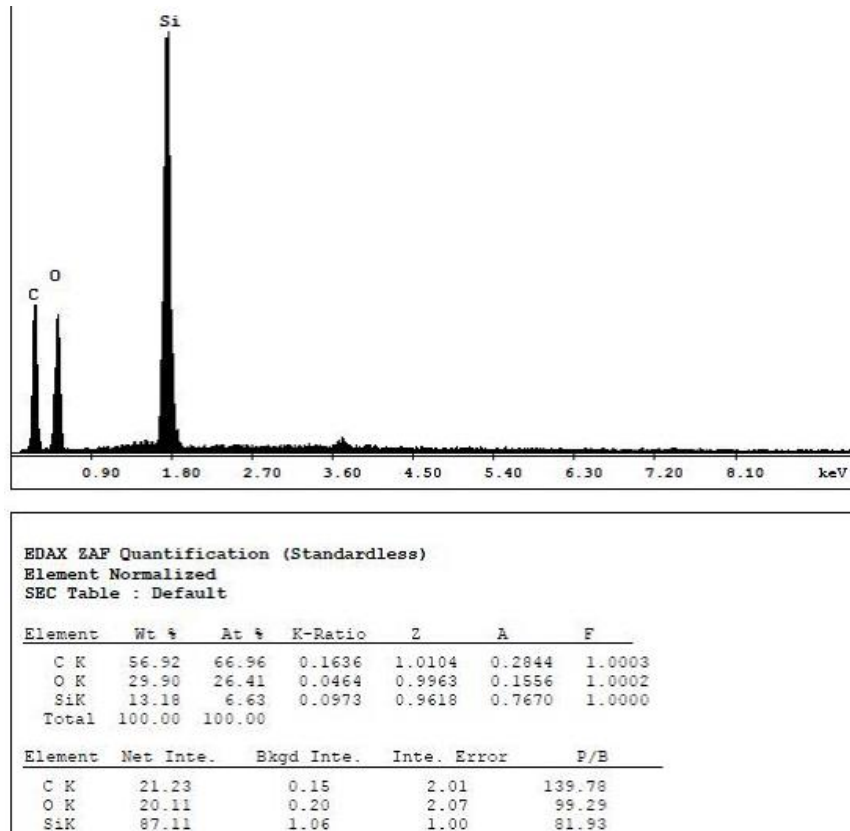


Fig. 4.5 Analisi EDS sulla superficie di una fibra di Disa

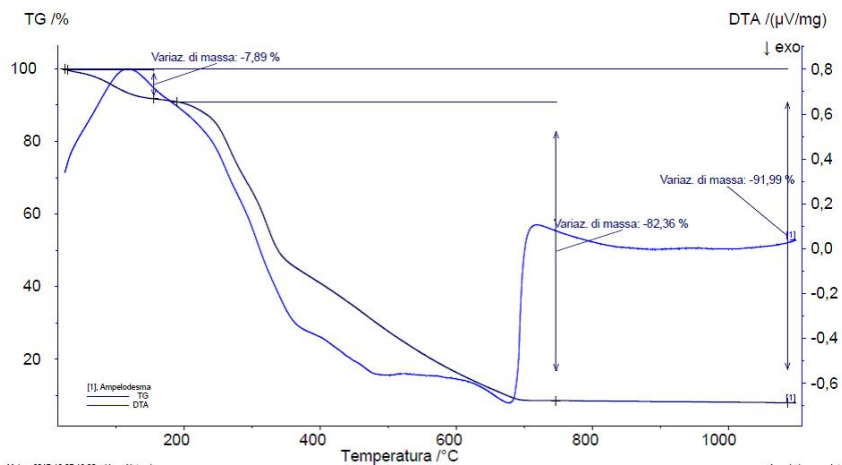


Fig. 4.6 STA della fibra di Disa



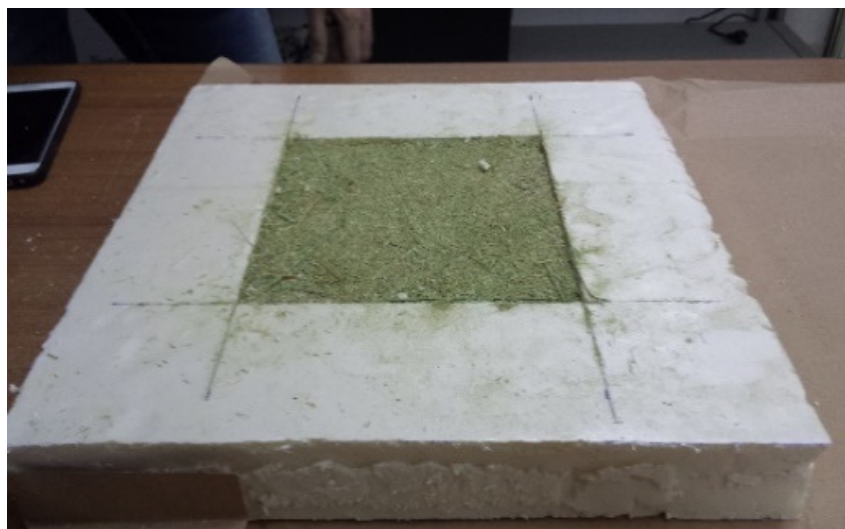


Fig. 4.7 Pannello riempito con fibre di Disa per la prova di conducibilità termica

#### 4.4.2 Caratterizzazione delle Malte

Come descritto precedentemente, sono stati preparati nove tipi di malte allo scopo di studiare le prestazioni delle fibre di Disa e delle sue ceneri come additivi per malte di calce. In questo lavoro le malte denominate come B, V05 e V10 sono state considerate come riferimento rispetto alle malte C05 e C10, al fine di verificare il comportamento pozzolanico delle ceneri. Inoltre la malta V10 è stata considerata come malta di riferimento per le malte D05, D10, D15 e D20, poiché è caratterizzata dallo stesso legante miscelato con la stessa proporzione di aggregato pozzolanico.

##### Prove Meccaniche

I risultati delle prove meccaniche sulle malte sono riportati in due coppie separate di grafici nelle Fig. 4.8 e Fig. 4.9 la prima si riferisce alle prestazioni delle malte con ceneri di Disa, la seconda alle malte con fibre di Disa. In particolare la Fig. 4.8 rappresenta i dati relativi alle malte senza fibre all'aumentare della sostituzione della sabbia di fiume con polvere di vetro, cioè V05 e V10, o ceneri, C05 e C10. Si può facilmente notare che le malte C10 hanno, più o meno, le stesse proprietà delle malte B, mentre le malte C05 hanno le stesse di V05. In entrambi i casi la sostituzione della sabbia di fiume con ceneri di Disa non produce un aumento delle caratteristiche meccaniche delle malte, mentre la polvere di vetro ha migliorato il comportamento delle malte, come chiaramente evidenziato dai risultati ottenuti per le malte V10.

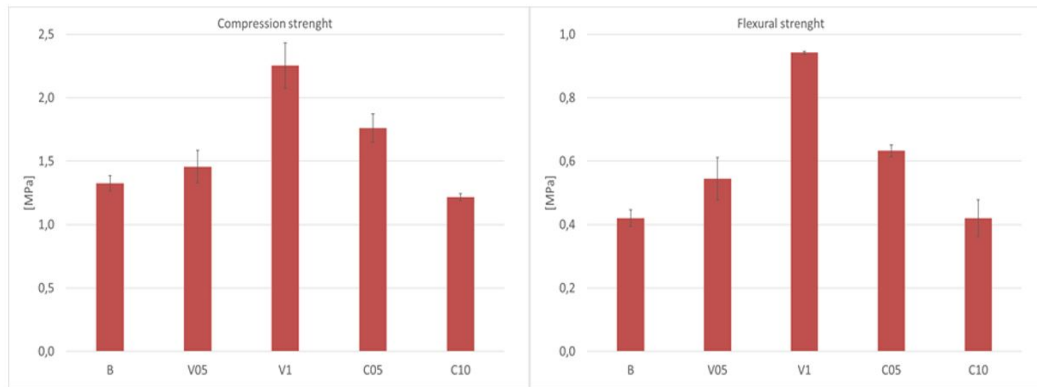


Fig. 4.8 Risultati prove di compressione (sinistra) e flessione (destra) di malte additivate con polvere di vetro e ceneri di Disa in diversi rapporti in volume dopo 3 mesi di stagionatura

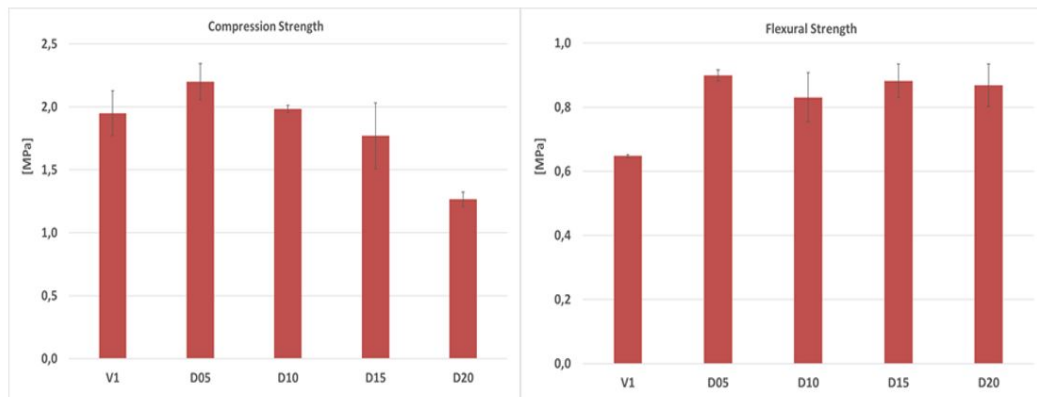


Fig. 4.9 Risultati prove di compressione (sinistra) e flessione (destra) di malte additivate con polvere di vetro (frazione costante) e fibre di Disa in diversi rapporti in volume dopo 3 mesi di stagionatura

Questi risultati indicano chiaramente che le ceneri non hanno una significativa reattività pozzolanica, e quindi le proprietà meccaniche delle malte con aggiunta di cenere risultano simili a quelle aeree. Al contrario, l'uso di fibre di Disa influisce fortemente sul comportamento meccanico delle malte proposte, come mostrato in Fig. 4.9. Le fibre sono state aggiunte alle malte il cui legante è una miscela di grassello di calce e polvere di vetro, come il riferimento V10, con una crescente sostituzione di sabbia di fiume con fibre di Disa da D05 a D20. In particolare, la resistenza a compressione delle malte è fortemente influenzata dalla presenza di fibre e diminuisce con l'aumentare della quantità di fibre, mentre la resistenza alla flessione mostra un leggero aumento con dipendenza delle fibre rispetto alla malta V10 senza fibre, ma sembra essere indipendente dalla quantità di fibre. È interessante

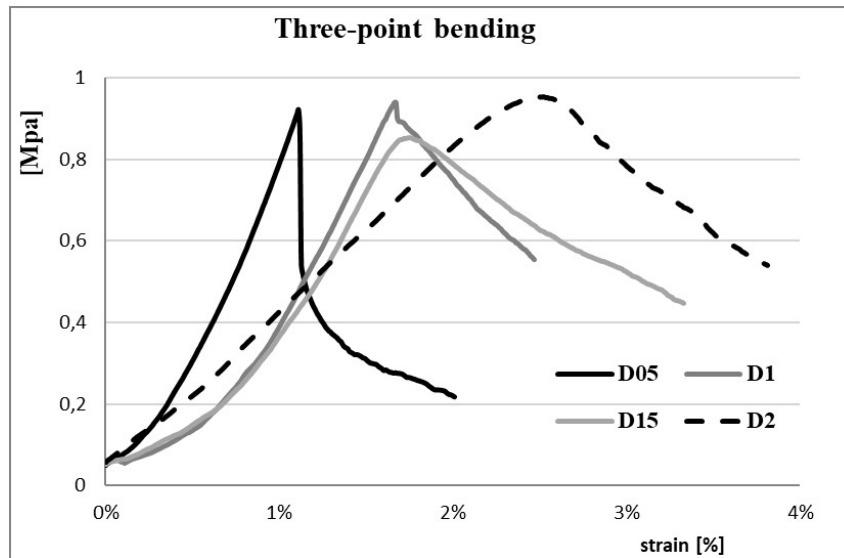


Fig. 4.10 Andamento curve Sforzo-Deformazione malte additivate con fibre di Disa a diverse percentuali

notare che le malte D05 hanno la più alta resistenza a compressione, indicando che una bassa percentuale di fibre può migliorare la resistenza a compressione anche se le fibre hanno una resistenza inferiore rispetto alla sabbia di fiume. Probabilmente può essere dovuto alla presenza delle protuberanze che garantiscono un'elevata adesione tra il legante ed il rinforzo. Infine, è interessante osservare le curve Sforzo-Deformazione associate alla prove di flessione a 3 punti delle malte rinforzate con fibre (Fig. 4.10). Sebbene la resistenza alla flessione rimanga più o meno costante in funzione dell'aumento della percentuale di fibre, si registra un evidente aumento dell'area sottesa alla curva dopo la prima frattura del materiale. Ciò è indice di una minore fragilità del materiale che consente una significativa resistenza residua anche fino a valori di deformazione molto elevati.

#### Prove di caratterizzazione fisica

Poiché i risultati della caratterizzazione meccanica delle malte additivate con ceneri di Disa hanno evidenziato che quest'ultime non hanno un comportamento pozzolanico, non sono state eseguite ulteriori caratterizzazioni sui campioni C05 e C10. Le malte a base di fibre sono state caratterizzate rispetto ai fattori ambientali. La densità apparente delle malte diminuisce con l'aumentare del contenuto di fibre come previsto, ma aumenta in funzione del tempo di stagionatura, e ciò è particolarmente

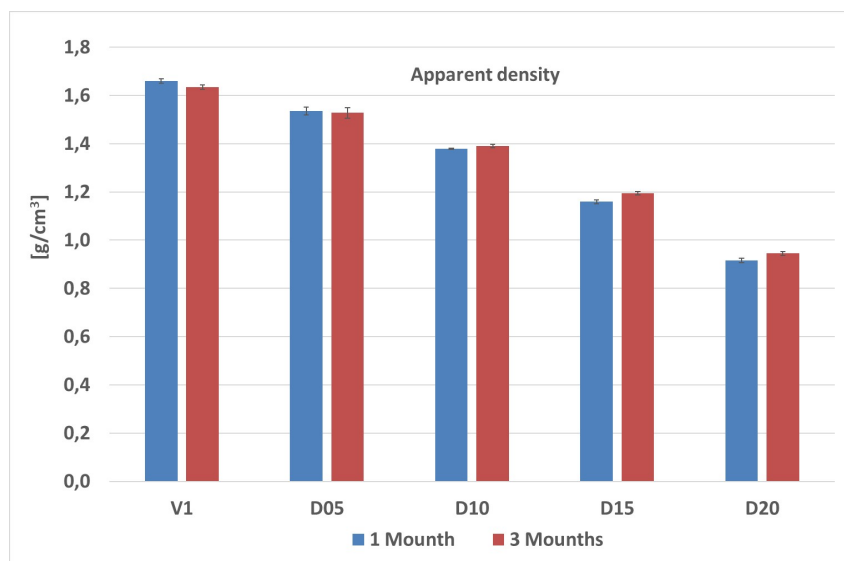


Fig. 4.11 Densità apparenti delle malte al variare della percentuale di fibra ad 1 e 3 mesi di stagionatura

evidente per le malte con contenuto di fibre più elevato (Fig. 4.11). All'aumentare del contenuto di fibre l'assorbimento d'acqua aumenta in modo significativo poiché la Disa è un materiale molto igroscopico (Fig. 4.12). D'altra parte la conducibilità termica diminuisce abbastanza rapidamente con l'aumentare del contenuto di fibre. Vale la pena notare che la conduttività termica aumenta con l'indurimento in malte senza fibre, poiché l'indurimento porta a una struttura più compatta. Al contrario, l'indurimento non produce alcun effetto sulla conducibilità termica delle malte ricche di fibre poiché in questo caso questa proprietà dipende più dalla capacità isolante della fibra che dalle caratteristiche del legante (Fig. 4.13).

### Caratterizzazione mineralogica

Sulla base di queste evidenze sperimentali, alla Northumbria University di Newcastle (UK), si è proseguito lo studio di sistemi leganti ecosostenibili rinforzati con fibre di Disa con particolare interesse verso gli aspetti d'interazione tra i costituenti che ne influenzano i processi di presa ed indurimento.

Si sono effettuate analisi XRD quantitative delle malte ecosostenibile da fango di segazione ed aggiunta di fibre di Disa a diverse percentuali usando un diffrattometro *Siemens d5000* in modalità di scansione  $2\theta$ , con intervallo di scansione da  $10^\circ \div 90^\circ$ ,  $40\text{ kV}$  di tensione e  $40\text{ mA}$  di corrente, la velocità di rotazione è stata fissata a  $0,02^\circ/\text{s}$ .

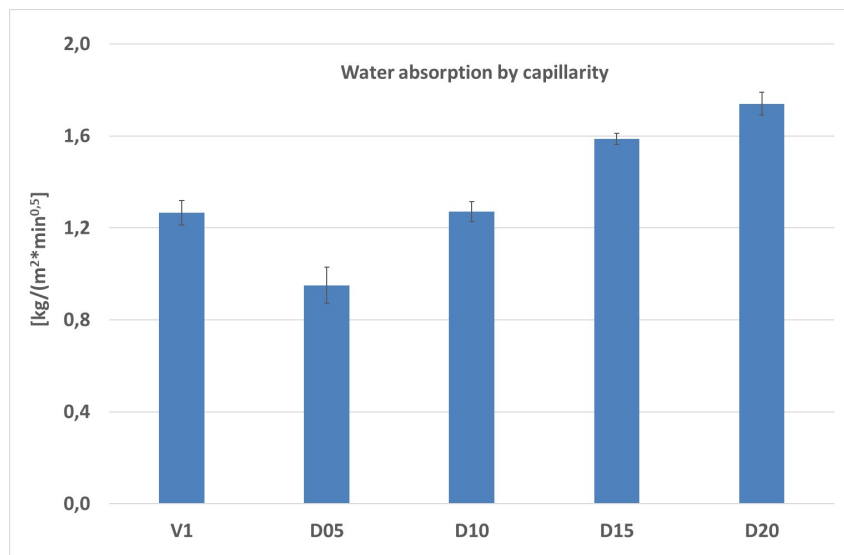


Fig. 4.12 Coefficiente di assorbimento d'acqua per capillarità delle malte al variare della percentuale di fibra ad 1 e 3 mesi di stagionatura

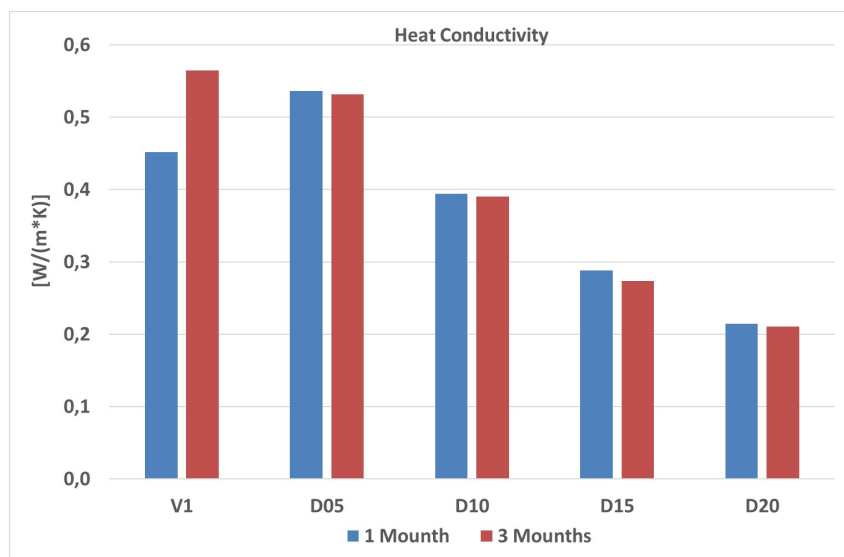


Fig. 4.13 Coefficiente di assorbimento d'acqua per capillarità delle malte al variare della percentuale di fibra ad 1 e 3 mesi di stagionatura

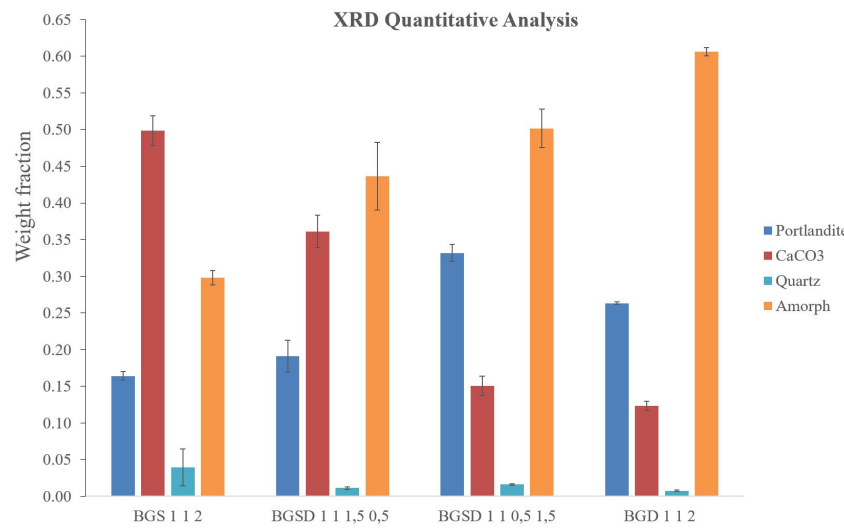


Fig. 4.14 Risultati analisi XRD quantitative delle malte ecosostenibili

La polvere di zincite ( $ZnO$ ) è stata aggiunta al 10% in peso come standard interno per la quantificazione delle fasi cristalline e della fase amorfa delle malte. I diffrattogrammi ottenuti sono stati elaborati tramite il software *Profex Open Source* con il metodo di affinamento Rietveld. I risultati riportati in Fig. 4.14 hanno evidenziato che la presenza di fibra rallenta la reazione di carbonatazione della malta con un progressivo aumento percentuale di portlandite a scapito della calcite in funzione della percentuale di fibra aggiunta in sostituzione della sabbia.

### Caratterizzazione morfologica

L'analisi morfologica delle malte ecosostenibili è stata effettuata mediante l'osservazione delle superfici di frattura con la tecnica di allineamento e sovrapposizione delle immagini (*Stacking Images Technique*), che permette di ottenere un'unica immagine interamente a fuoco e nitida della irregolare superficie di frattura del campione tramite elaborazione via software di diverse immagini parzialmente a fuoco. In questo modo, dall'immagine acquisita è possibile identificare l'effettiva distribuzione delle fibre nella matrice e calcolare il coefficiente di dispersione che può essere correlato alle proprietà fisiche e meccaniche delle malte. La fotocamera utilizzata è stata una *Canon EOS 500D*, con lenti *Tamron SP AF 90mm f/13 Di Macro*. Per l'acquisizione in remoto delle immagini si è utilizzato il software tethering *Darktable*. La velocità dell'otturatore è stata impostata a 0.6. La messa a fuoco è avvenuta manualmente

tramite sistema di movimentazione a vite della fotocamera. Infine si è utilizzata una sorgente di illuminazione LED disposta sopra il provino ad una distanza di circa 20 cm.

La Fig. 4.15 mostra il sistema di setup utilizzato per l'analisi. Per ciascun provino si

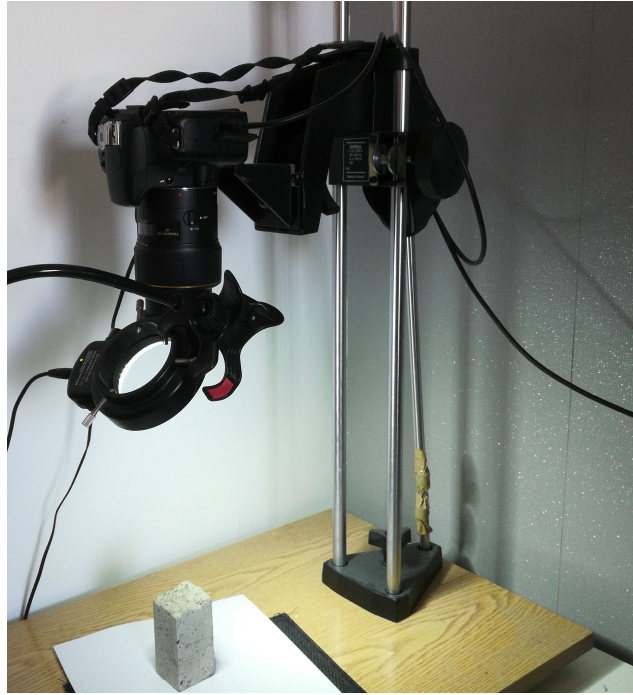


Fig. 4.15 Setup di acquisizione delle immagini delle superfici di frattura delle malte

sono acquisite almeno 7 immagini della superficie di frattura. Ciascuna immagine contiene una zona limitata a fuoco del campione mentre l'altra risulta fuori fuoco per via della diversa altezza delle porzioni di campione in corrispondenza della superficie di frattura. Le immagini vengono prima allineate utilizzando il software *Hugin* e successivamente sovrapposte tramite il software *Enfuse* che fornisce in output un'unica immagine interamente a fuoco che può così essere analizzata per la valutazione del coefficiente di dispersione delle fibre. Le immagini in uscita per ciascun tipo di malta sono, infatti, state analizzate contando il numero di fibre incluse per unità in funzione del numero di unità considerate, come mostrato in Fig. 4.16.

Dal conteggio delle fibre contenute in ciascuna unità è stato possibile ricavare il

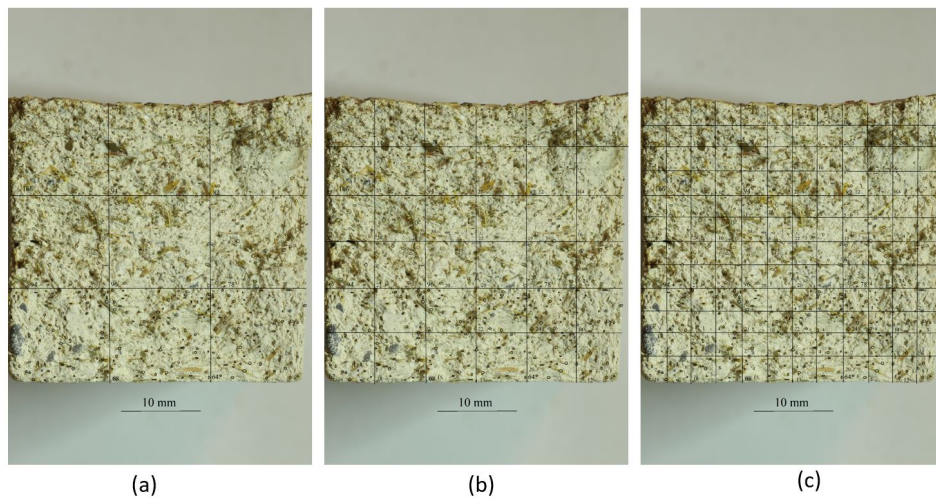


Fig. 4.16 Conteggio fibre per unità per rispettivamente: (a) 9; (b) 36 e (c) 144 unità considerate

coefficiente di dispersione definito come:

$$\alpha_{Torigoe} = e \left( \frac{\sqrt{\frac{\sum(x_i - \tilde{x})^2}{n}}}{\tilde{x}} \right) \quad (4.1)$$

dove  $\alpha_{Torigoe}$  è il coefficiente di dispersione,  $x_i$  il numero di fibre nella  $i$ -esima unità,  $\tilde{x}$  il numero medio di fibre per unità. In Fig. 4.17 è riportato l'andamento di  $\alpha_{Torigoe}$  in funzione del numero di unità considerate per le malte considerate. E' importante osservare come esso assuma valori prossimi all'unità è ciò è indice di una buona distribuzione delle fibre. Inoltre, il valore del coefficiente di dispersione è inizialmente decrescente in funzione del numero di unità considerate per poi assestarsi quando il numero di unità è compreso tra 36 e 72 che quindi può essere considerato come il range ottimale di  $n$  da utilizzare per la valutazione di  $\alpha_{Torigoe}$ . Infine, il valore del coefficiente di dispersione risulta maggiore per le malte con più elevato contenuto di fibre e ciò permette di asserire che non si riscontrano problemi di disomogeneità del materiale all'aumentare della quantità di fibra che ne potrebbero causare altresì un decadimento delle proprietà fisiche e meccaniche.



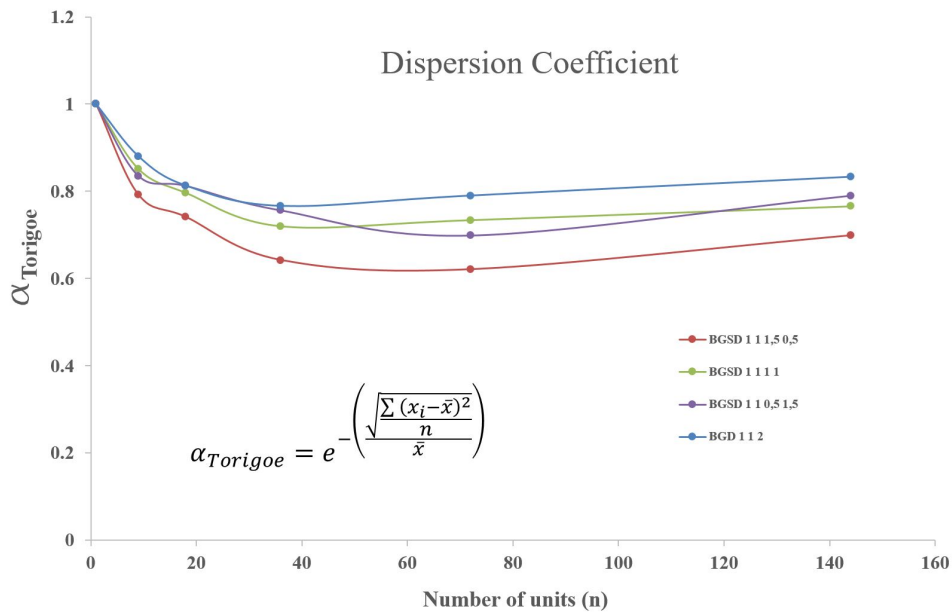


Fig. 4.17 Andamento  $\alpha_{Torigoe}$  in funzione del numero di unità considerate

## 4.5 Conclusioni

In questo studio sono state valutate le potenzialità offerte dalle ceneri e dalle fibre di Disa, rispettivamente, come possibile additivo pozzolanico e rinforzo per malte di calce. Le ceneri di disa hanno mostrato un comportamento pozzolanico trascurabile confermato dalle proprietà meccaniche delle malte ottenute simili a quelle di pura calce aerea. Le fibre, invece, hanno offerto interessanti proprietà aumentando la tenacità delle malte e le loro proprietà isolanti. In particolare, un basso contenuto di fibre aumenta sia la resistenza alla compressione che la resistenza alla flessione, diminuendo leggermente la densità della malta e la conducibilità termica. Al contrario, un maggiore contenuto di fibre porta ad una minore resistenza alla compressione mentre la resistenza alla flessione sembra non essere significativamente influenzata dal contenuto di fibre. Questi risultati possono essere spiegati considerando la morfologia delle fibre. Infatti, esse sono caratterizzate dalla presenza di protuberanze, costituite prevalentemente da silice, che possono aumentare l'adesione tra legante e fibre con conseguente elevata resistenza alla flessione anche ad elevate percentuali accoppiata ad una maggiore tenacità, come mostrato dal comportamento post-frattura delle malte. Ad alto contenuto di fibre, ed in particolare per la malta D20, la conducibilità termica raggiunge il valore di  $0,2 W/mK$ . Questo

risultato consente di classificare la malta come intonaco termoisolante secondo la norma italiana UNI EN998-1 [126]. Lo studio mineralogico delle malte rinforzate con fibra di Disa ha dimostrato che quest'ultime alterano i processi di indurimento del legante rallentandone la reazione di carbonatazione. Dall'osservazione delle superfici di frattura con la tecnica di allineamento e sovrapposizione delle immagini (Stacking Images Technique) è stato possibile dimostrare la buona distribuzione delle fibre nella malta mediante il calcolo del coefficiente di dispersione.

## **Capitolo 5**

# **Confronto tra Pennisetto Allungato e Disa Come Aggregati Vegetali per Malte a Base di Cemento**

### **5.1 Sommario**

L'uso di fibre naturali nei compositi a base di cemento è un campo di ricerca in espansione in quanto il loro uso può migliorare il comportamento meccanico e termico delle malte cementizie e ridurre la loro impronta di carbonio.

In questo lavoro due diverse erbe selvatiche, nello specifico: il Pennisetto Allungato, noto anche come Erba Fontana, e la Disa, chiamata anche Ampelodesma, Tagliamani o Saracchio, sono state studiate come risorsa naturale e rinnovabile per additivi di malte cementizie. L'obiettivo principale è quello di valutare la possibilità di utilizzare il più invasivo Pennisetto Allungato al posto della Disa come aggregato vegetale di malte a base di cemento. Le fibre delle due piante sono state caratterizzate mediante microscopia elettronica e picnometria ad elio; inoltre, è stata misurata la conducibilità termica di pannelli di fibra compattata. Sono stati preparati campioni di malta usando sia la fibra non trattata che bollita. La caratterizzazione meccanica è stata eseguita mediante prove di flessione e compressione a tre punti. Conducibilità termica e porosità sono state misurate per caratterizzare le modifiche fisiche indotte dal trattamento delle fibre.

I risultati hanno mostrato migliori proprietà meccaniche e termiche dei compositi

additivati con fibre di Disa rispetto a quelli ottenuti usando il Pennisetto Allungato. In generale, il trattamento termico delle fibre comporta vantaggi dal punto di vista meccanico ma una riduzione delle proprietà di isolamento termico.

## 5.2 Introduzione

Negli ultimi decenni, sono state condotte numerose e interessanti ricerche riguardanti l'uso di materiali lignocellulosici in una matrice cementizia per applicazioni edili. Per la loro elevata sostenibilità e buone proprietà fisiche e meccaniche, le fibre naturali trovano applicazioni in materiali compositi a matrice organica, principalmente nel settore automotive (pannelli, rivestimenti, portiere etc.), ed inorganica nel settore dell'edilizia [127, 128]. Scarti di sisal, banano ed eucalipto sono stati usati come rinforzo del cemento portando a buone prestazioni meccaniche dei compositi [129]. Con il termine '*Agro-Concrete*' o '*Green Concrete*' si definisce un mix tra aggregati di piante lignocellulosiche (direttamente o indirettamente di origine agricola o forestale), che costituiscono la maggior parte del volume, ed un legante di origine minerale [65]. Nel presente lavoro è stata effettuata una caratterizzazione di materiali compositi ecosostenibili nel campo della bioedilizia, per applicazioni come intonaci termoisolanti.

Disa (*Ampelodesmos Mauritanicus*) e Pennisetto Allungato (*Pennisetum Setaceum*) sono stati impiegati come aggregati per malte cementizie. Il Pennisetto Allungato è una pianta invasiva che sta progressivamente sostituendo la Disa in Italia [130]. Le piante invasive aliene rappresentano una delle principali minacce alla biodiversità su scala globale ed ogni anno sono necessarie ingenti spese per prevenirne o controllarne la diffusione o sradicarle [131]. In Sicilia, il Pennisetto Allungato è uno degli invasori più rapidi e aggressivi delle zone costiere e collinari. Durante i 70 anni successivi alla sua prima introduzione, si è stabilita e diffusa su molte aree costiere fino a 600m s.l.m. e in particolare sui pendii rivolti a sud all'interno della cintura termo-mediterranea [132]. Ha anche invaso le praterie termo-xeriche dell' *Hyparrhenia hirta*, e persino le praterie più mesofile dell' *Ampelodesmos Mauritanicus* (Disa), ed è probabile che continui a diffondersi in molte altre località idonee, con conseguenze ecologiche significative e di lunga durata [133].

Sulla base di queste considerazioni, questa ricerca ha avuto lo scopo di valutare la possibilità di utilizzare il più invasivo Pennisetto Allungato al posto della Disa, che in



Fig. 5.1 Esemplare di Disa (*Ampelodesmos Mauritanicus*)

precedenti lavori è già stata utilizzata come aggregato per 'green concretes' [65, 134], al fine di incoraggiare l'eradicazione di questa pianta invasiva con considerevoli benefici per la biodiversità del territorio.

## 5.3 Materiali e Metodi

### 5.3.1 Materiali

#### *Disa (Ampelodesmos Mauritanicus)*

La Disa (o Ampelodesma) Fig. 5.1 è una pianta largamente diffusa nel Nord Africa e nelle regioni aride della Grecia, in Spagna, nei Balcani, in Turchia e in Asia Minori. In Francia, si trova nei dipartimenti di Var, Corsica del Sud ed Herault. È una pianta perenne della famiglia delle Poaceae, che vive su terreni aridi e sabbiosi, rappresentativi delle praterie mediterranee. In Sicilia, le praterie di Disa si trovano comunemente da 0 a 1200 m s.l.m., principalmente all'interno delle cinture bioclimatiche meso mediterranee e termo-mediterranee [132]. Presenta foglie resistenti, lunghe fino a 1 m e larghe circa 7 mm, molto scabrose. Le foglie lunghe e dure possono essere affilate per la pelle se strofinate tra le dita. Questa pianta era precedentemente utilizzata nella realizzazione delle vecchie abitazioni per le sue proprietà meccaniche e fisiche [135]. Il suo tratto fibroso, con struttura spinosa può conferire un'elevata adesione con



Fig. 5.2 Esempio di Pennisetum Allungato (*Pennisetum Setaceum*)

la matrice di cemento e quindi buone proprietà alla malta cementizia [136]. In letteratura è riportata una resistenza a trazione di  $100\text{ MPa}$ , una densità di  $850\text{ g/cm}^3$ , un modulo di elasticità  $2,17\text{ GPa}$  ed un coefficiente di assorbimento d'acqua alla saturazione del  $112\%$  [137, 138].

### **Pennisetum Allungato (*Pennisetum Setaceum*)**

Il Pennisetum Allungato (Fig. 5.2) è una pianta della famiglia delle Poaceae. La specie è originaria del Nord Africa, del Medio Oriente e della penisola arabica. Introdotta dall'uomo in molte altre aree geografiche come pianta ornamentale, si è rivelata una specie altamente invasiva. È una pianta erbacea perenne, con una crescita folta, alta fino ad  $1,20\text{ m}$ . I fiori sono rosa scuro e si schiariscono gradualmente con la maturazione, creando così una varietà di sfumature di colore sulla stessa pianta. Il *Pennisetum Setaceum* fu introdotto in Sicilia come pianta ornamentale negli anni '40 e solo venti anni dopo iniziò a rigenerarsi naturalmente, diffondendosi nelle aree circostanti [139]. Attualmente ha invaso molte aree costiere e collinari fino a  $500\text{ m}$

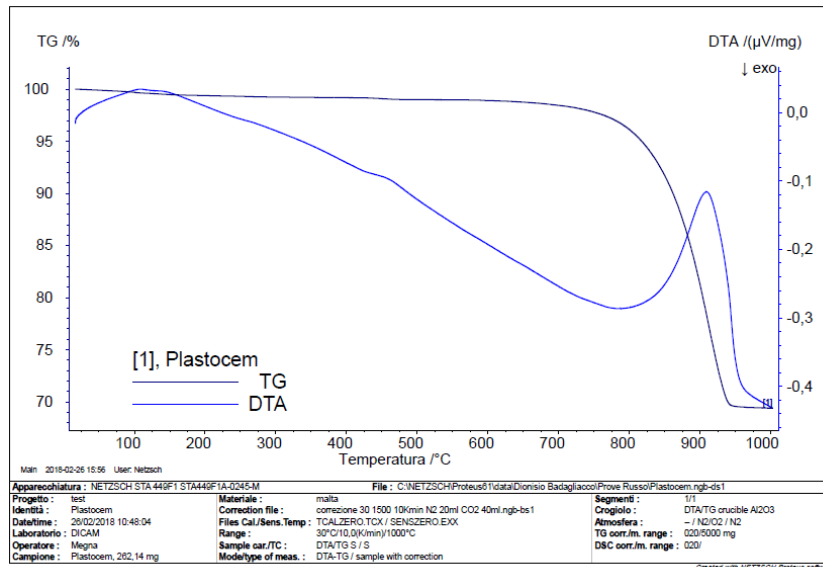


Fig. 5.3 STA del legante utilizzato (i-pro Plastrocem)

s.l.m., principalmente su pendii rivolti a sud all'interno della fascia bioclimatica termo-mediterranea [132].

### Il legante (i.pro Plastrocem)

Il legante usato in questo lavoro è stato l'*i.pro Plastrocem*, un legante idraulico secondo la norma UNI 10892-1. La resistenza a compressione a 28 giorni è superiore o uguale a  $3,0\text{MPa}$ , appartiene alla classe 3.0 ed è definito come "UNI 10892 LIC" 3.0. È utilizzato per la produzione di malte per intonaci interni ed esterni. Il Plastrocem è adatto anche per la costruzione di malte per murature e supporti per pavimenti. I risultati dell'STA (Fig. 5.3) sul legante mostrano la presenza di gesso e idrossido di calcio, ma non si osservano picchi esotermici associati alla presenza di sostanze organiche; il contenuto di carbonato di calcio, legato alla perdita di peso finale (30%), è di circa il 68%. Pertanto, è possibile asserire che si tratta di un legante prevalentemente a base di cemento.

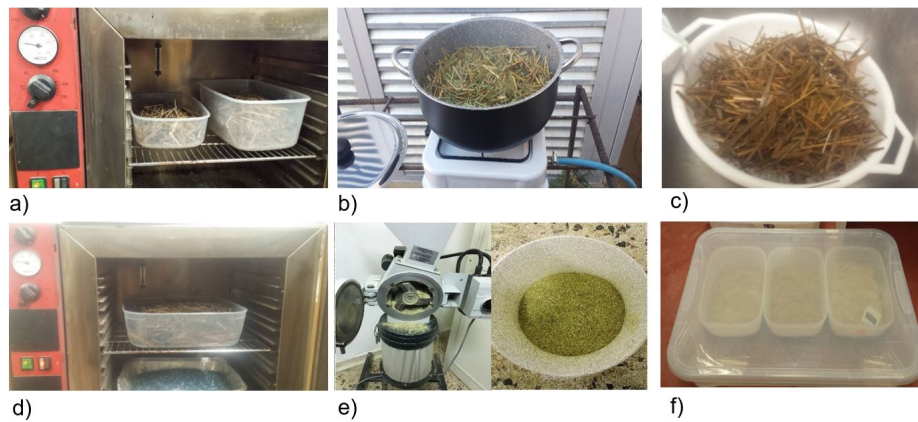


Fig. 5.4 Processo di preparazione e trattamento delle fibre: a) essiccazione; b) bollitura; c) lavaggio; d) essiccazione; e) taglio; f) saturazione

### 5.3.2 Preparazione delle fibre

Le fibre utilizzate per la caratterizzazione fisica e chimica e per la preparazione delle malte sono state preparate, per entrambe le tipologie di piante, con la seguente procedura (Fig. 5.4):

- Gli steli sono stati tagliati dalle piante ed essiccati in forno ad una temperatura di  $70^{\circ}\text{C}$  per  $72\text{h}$  fino a massa costante, al fine di ridurre al minimo l'influenza del contenuto di umidità e quindi di standardizzare le caratteristiche fisiche delle fibre. La temperatura di essiccazione è stata impostata a  $70^{\circ}\text{C}$  in quanto consente una rapida asciugatura relativa delle fibre, preferibile per l'industrializzazione del processo, senza alterare la struttura chimica come evidenziato dai risultati delle STA sulle fibre (Fig. 5.5);
- Dopo l'essiccazione, parte degli steli sono stati trattati termicamente mediante ebollizione per  $4\text{h}$  con acqua distillata al fine di rimuovere gli zuccheri e gli estrattivi e quindi lavati ripetutamente con acqua distillata per pulire la loro superficie. Questo trattamento è stato eseguito perché la dissoluzione degli zuccheri dalle fibre vegetali durante la presa del cemento può agire come agente ritardante per la pasta di cemento [134]. Gli estrattivi di sostanze vegetali, infatti, sono costituiti principalmente da polisaccaridi emicellulosici che potrebbero ritardare la presa della pasta di cemento [65, 134, 140, 141]. Successivamente, le fibre trattate sono state essiccate in stufa ad una temperatura di  $70^{\circ}\text{C}$  fino a massa costante;



- Sia gli steli trattati che quelli non trattati sono stati tagliati con un mulino *Retsch SM100* funzionante a 1500 *giri/min* usando una maglia di 2 *mm*;
- Dopo il taglio, le fibre sono state saturate d'acqua in un contenitore a 25 °C e umidità relativa prossima al 100 % prima di utilizzarle per la preparazione delle malte. Questo processo consente di ottenere una migliore lavorabilità delle malte senza aumentare il rapporto acqua/cemento.

### 5.3.3 Caratterizzazione delle fibre

Le fibre non trattate e bollite sono state caratterizzate fisicamente e chimicamente, per entrambe le tipologie di piante, al fine di valutare l'effetto del trattamento termico sulla densità assoluta (analisi al picnometro ad elio), morfologia (SEM) e composizione elementare (SEM ed STA). Inoltre, è stata valutata la conducibilità termica delle fibre non trattate mediante prova al termoflussimetro al fine di valutare il potenziale di isolamento termico di entrambe le tipologie di piante.

#### Picnometria ad elio

Le densità reali delle fibre non trattate e bollite sono state valutate mediante analisi di picnometria ad elio mediante picnometro *Pycnomatic ATC Thermo Fisher Scientific*. I valori sono stati calcolati come media di almeno 8 misure buone (deviazione standard massima dello 0,05 %) per un massimo di 15 cicli di prova.

#### SEM

Fibre non trattate e bollite sono state osservate in modalità a basso vuoto in un microscopio elettronico a scansione (SEM) per studiare la morfologia delle due specie di piante e la loro modifica indotta dal trattamento termico. Le immagini sono state acquisite sia con il metodo degli elettroni secondari (SE) che con il metodo degli elettroni retrodiffusi (BSE) impostando una tensione di alimentazione (HV) pari a 30 *kV*, il diametro del fascio di elettroni (spot size) pari a 4 *nm* e una distanza nominale tra la sorgente ed il piano focale (Working Distance) di 10 *mm*. È stata eseguita un'analisi quantitativa EDX sulle ceneri per studiarne la composizione elementare. In particolare, è stata valutata la quantità di silicio nelle fibre.

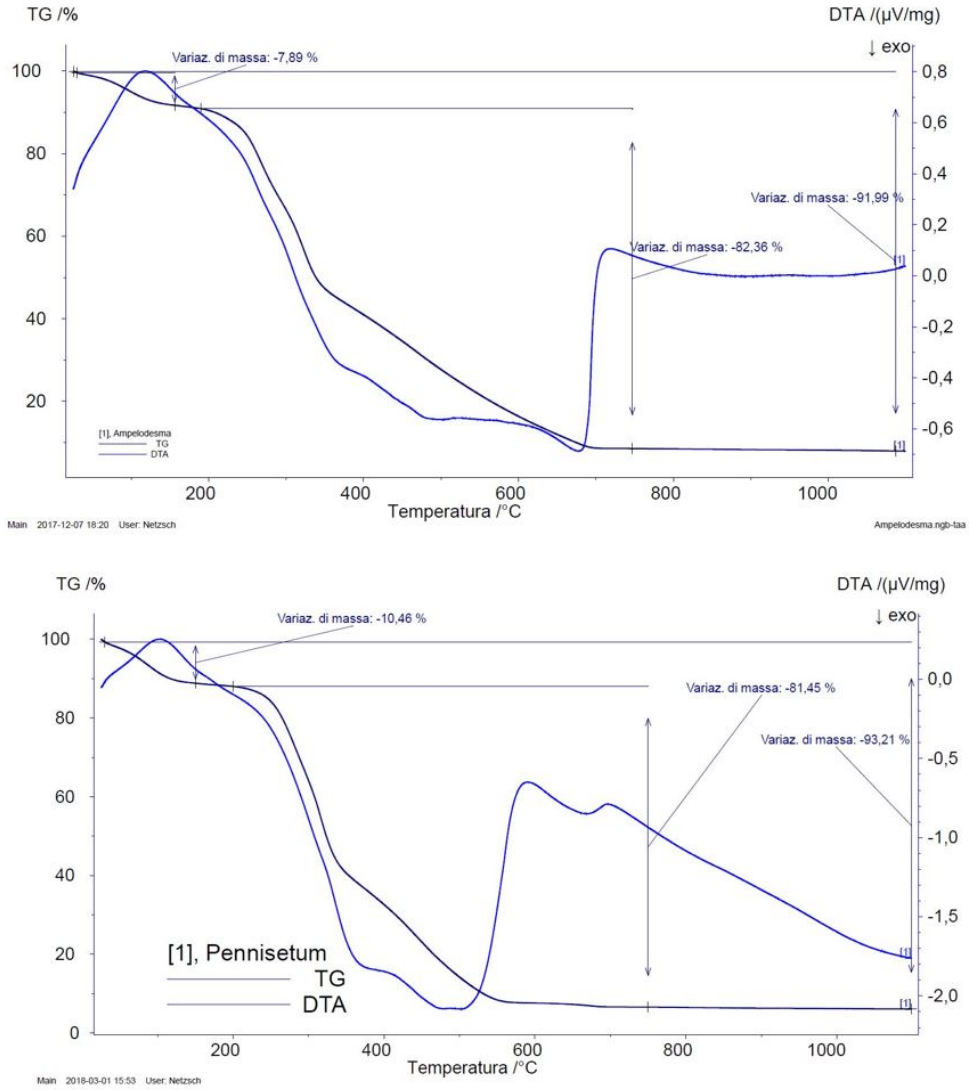


Fig. 5.5 STA delle fibre di Disa e Pennisetum Allungato

### **Analisi termica simultanea (STA)**

L'analisi termica simultanea è stata eseguita utilizzando lo strumento *Netzsch STA 449 Jupiter F1*. I test sono stati eseguiti nell'intervallo  $30 \div 1100^{\circ}\text{C}$ , con velocità di riscaldamento di  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , flusso di azoto  $20\text{ml}/\text{min}$  e flusso d'aria di  $40\text{ml}/\text{min}$ .

### **Prova di conducibilità termica**

Per la caratterizzazione della conducibilità termica delle fibre è stato utilizzato un termoflussimetro *LaserComp FOX314 TA-instruments* secondo lo standard ASTM C518 [123]. Da pannelli in polistirolo di dimensioni  $300 \times 300 \times 40\text{mm}$  è stata ottenuta una cavità quadrata di dimensioni  $150 \times 150 \times 40\text{mm}$ . Questa è stata riempita con le fibre essiccate ed i pannelli sono stati infine avvolti con comune carta da imballaggio. I valori di conducibilità termica dei pannelli sono stati valutati una volta raggiunto la condizione di flusso termico stazionario tra le piastre superiore e inferiore impostate rispettivamente a  $25^{\circ}\text{C}$  e  $5^{\circ}\text{C}$ .

## **5.3.4 Preparazione delle malte**

Sono state preparate quattro diverse tipologie di malte più la pasta di cemento, utilizzata come riferimento. Queste sono state definite come segue:

- CEM: pasta di cemento
- CEM\_30AM: malta costituita da legante e 30% in volume totale di fibre di Disa;
- CEM\_30BAM: malta costituita da legante e 30% in volume totale di fibre di Disa bollite;
- CEM\_30PS: malta costituita da legante e 30% in volume totale di fibre di Penniseto Allungato;
- CEM\_30BPS: costituito da legante e 30% in volume totale di fibre di Penniseto Allungato bollite;

Al fine di valutare la corretta quantità di acqua per ogni miscela, il test per la determinazione della consistenza della malta fresca è stato effettuato mediante

tavola a scosse *Controls 63-L0037-E* secondo la norma UNI EN1015-3 [122]. È stato quindi calcolato il rapporto acqua/cemento per ciascuna tipologia di malta considerando come condizione di pari lavorabilità quella corrispondente ad un diametro di spandimento delle malte compreso tra 13,5 e 14 cm. Per le malte CEM\_30AM e CEM\_30BAM, il rapporto acqua/cemento utilizzato è stato pari a 0,38 mentre per quelle CEM\_30PS, CEM\_30BPS e la pasta di cemento (CEM) è stato rispettivamente: 0,40; 0,40 e 0,28. Sono stati preparati tre campioni per ogni tipologia di malta utilizzando stampi in acciaio di dimensioni 40x40x160mm secondo la norma EN 1015-11 [72] per la caratterizzazione meccanica mediante test di flessione a tre punti e compressione. Per la caratterizzazione termica, sono stati preparati cilindri di 5 cm di diametro usando come stampi tubi cilindrici in PVC. La presa e l'indurimento delle malte sono avvenuti per 7 giorni all'interno di stampi e per 21 giorni dopo la sformatura in ambiente controllato a  $21 \pm 2^\circ\text{C}$  e  $60 \pm 5\%$  U.R.

### 5.3.5 Caratterizzazione delle malte

#### Prova di flessione a 3 punti

Almeno tre campioni per ciascuna tipologia di malta sono stati testati secondo la norma EN 1015-11 [72] per valutare la resistenza alla flessione a 28 giorni. Prima del test, le dimensioni effettive (lunghezza, spessore e larghezza) di ciascun campione sono state registrate con un calibro centesimale; la misurazione riportata era la media di tre diverse misure. Sono stati eseguiti test di flessione a tre punti in controllo di spostamento con una macchina di prova *Zwick/Roell Z005* dotata di cella di carico da 5 kN. alla velocità di 0,5 mm/min per causare la rottura dei campioni entro  $1 \div 2$  min. Il precarico è stato fissato a 20 N mentre la distanza tra gli appoggi è stata settata a 100 mm. La tensione a rottura a flessione è stata calcolata usando la seguente Eq. (5.1)

$$\sigma_b = \frac{3P_{max}L}{2bh^2} \quad (5.1)$$

dove  $P_{max}$  è il carico massimo,  $L$  è la distanza tra gli appoggi (span),  $b$  ed  $h$  sono rispettivamente la larghezza e lo spessore del provino.

### Prova di compressione

Per ogni tipologia di malta sono stati testati sei campioni ed i risultati sono stati riportati come media e deviazione standard della massima resistenza a compressione ottenuta dai test validi (almeno 5 per ciascun tipo). I test sono stati effettuati in controllo di forza sulle metà di campioni precedentemente testati a flessione, in una macchina elettromeccanica universale *MP Strumenti Tools WANCE UTM 502* alla velocità di carico rispettivamente di:  $200\text{ N/s}$  per malte CEM,  $100\text{ N/s}$  per le malte CEM\_30AM e CEM\_30BAM e  $50\text{ N/s}$  per CEM\_30PS e CEM\_30BPS per provocare la rottura di tutti i campioni in un tempo compreso tra 30 e 90 s in accordo con la norma EN 1015-11 [72]. È stato utilizzato un apposito tool di compressione per compensare l'eventuale mancanza di parallelismo tra le superfici caricate del campione durante il test. I valori di resistenza a compressione per ciascun campione sono stati ottenuti dividendo il carico massimo per la corrispondente sezione trasversale resistente ( $40 \times 40\text{ mm}^2$ ).

### Prova di conducibilità termica

Dischi di spessore compreso tra 2 e 2,5 cm sono stati tagliati dai cilindri dopo 28 giorni di indurimento per mezzo di una sega *IMER COMBI 250 V* raffreddata ad acqua. Prima delle prove, i campioni sono stati essiccati in stufa a  $60^\circ\text{C}$  per 24 h fino a massa costante, al fine di evitare discrepanze nei risultati dovuti al contenuto di umidità variabile. I campioni sono stati lucidati utilizzando una lucidatrice *PRESI-Mecapol-2B* al fine di ottenere un flusso termico uniforme e resistenze termiche di contatto limitate. Almeno tre campioni per ciascuna tipologia di malta sono stati testati mediante termoflussimetro *LaserComp FOX 50 TA-instruments* secondo gli standard di riferimento ASTM C518 [123] e ISO 8301 [124]. I valori di conducibilità termica sono stati valutati attraverso la seguente Eq. (5.2):

$$\lambda = \frac{sq}{\Delta T} \quad (5.2)$$

dove:  $s$  è lo spessore del campione,  $q$  è il flusso di calore in regime stazionario e  $\Delta T$  è la differenza tra le temperature delle piastre superiore ed inferiore impostate rispettivamente pari a  $25^\circ\text{C}$  e  $15^\circ\text{C}$ . I risultati sono stati riportati come media e deviazione standard.

### Picnometria ad elio

Alcuni frammenti per ogni tipologia di malta sono stati analizzati mediante picnometria ad elio in un picnometro *Pycnomatic ATC Thermo Fisher Scientific* per valutare la porosità delle malte. I valori di densità reale sono stati calcolati come media di almeno 8 misure a buon fine (deviazione standard massima dello 0,05%) per un massimo di 15 cicli di prova. La porosità delle malte è stata ottenuta utilizzando la seguente Eq. (5.3):

$$Porosity[\%] = 100 \left( 1 - \frac{\rho_{app}}{\rho_{real}} \right) \quad (5.3)$$

dove:  $\rho_{app}$  è la densità apparente, misurata come il rapporto tra la massa ed il volume dei campioni prismatici prima del test di flessione, e  $\rho_{real}$  è la densità reale.

## 5.4 Risultati e Discussioni

I risultati dell'analisi di picnometria ad elio delle fibre non trattate e bollite (Fig. 5.6) hanno mostrato che il trattamento termico potrebbe modificare la composizione chimica delle fibre di disa probabilmente a causa della rimozione di zuccheri ed estrattivi [134, 65].

Al contrario, il trattamento delle fibre di Pennisetum Allungato non sembra aver modificato significativamente la struttura delle fibre.

L'analisi morfologica al microscopio elettronico a scansione (SEM) delle due tipologie di piante (Fig. 5.7) ha messo in evidenza la diversa morfologia superficiale tra la fibra di Disa e quella di Pennisetum Allungato. Infatti, la prima è caratterizzata dalla presenza di escrescenze o uncini, che possono favorire l'adesione con la matrice cementizia a causa di un migliore interlocking meccanico, mentre la seconda presenta una superficie liscia. È anche importante notare che il trattamento termico non modifica la morfologia della fibra, come osservabile dalla Fig. 5.8 che mostra la permanenza degli uncini sulla superficie anche a seguito del trattamento di bollitura.

L'analisi quantitativa EDX (Fig. 5.9 sulle ceneri di Disa e Pennisetum non trattate) ha evidenziato il significativamente maggior contenuto di Silicio della prima (circa il 22% in peso) rispetto alla seconda (circa il 9%). Questo risultato può essere indice di migliori proprietà meccaniche o maggiore reattività con la matrice cementizia.

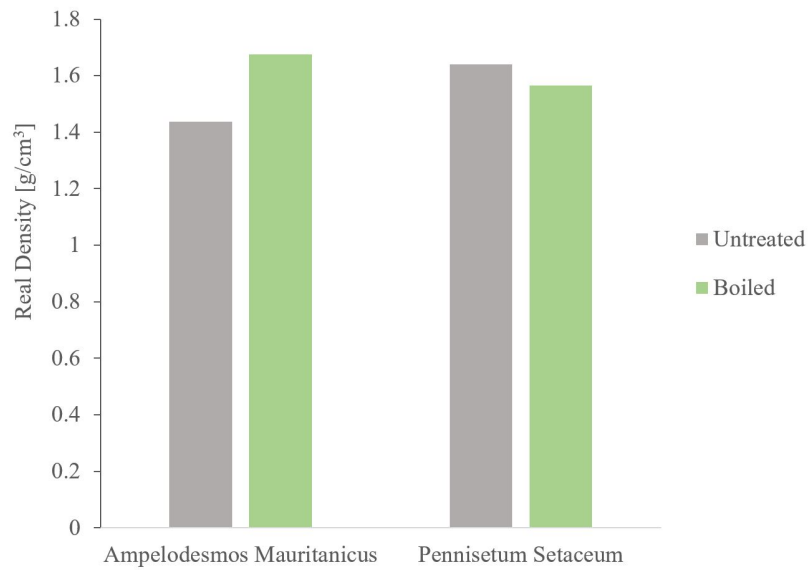


Fig. 5.6 Densità delle fibre di Disa e Pennisetto Allungato non trattate e bollite

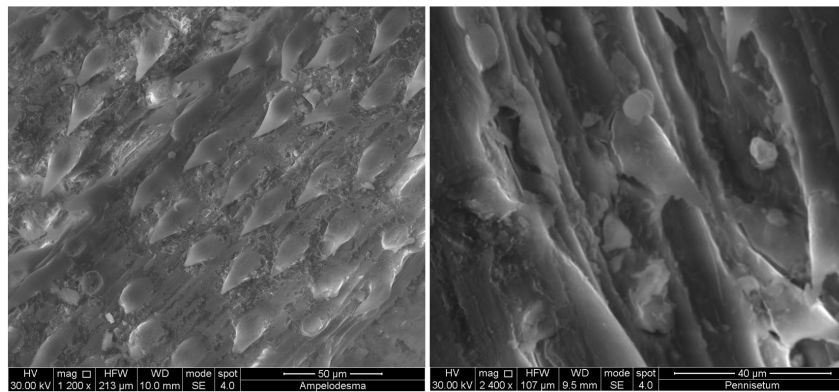


Fig. 5.7 Confronto morfologie tra fibra di Disa (sinistra) e Pennisetto Allungato (destra)

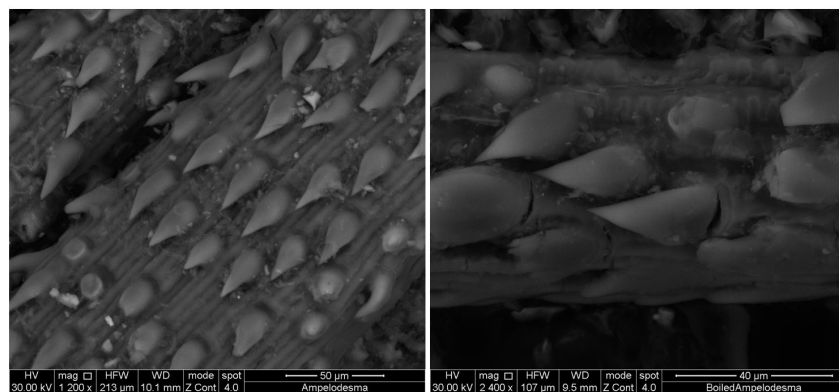


Fig. 5.8 Confronto morfologie tra fibra di Disa (sinistra) e Pennisetto Allungato (destra)

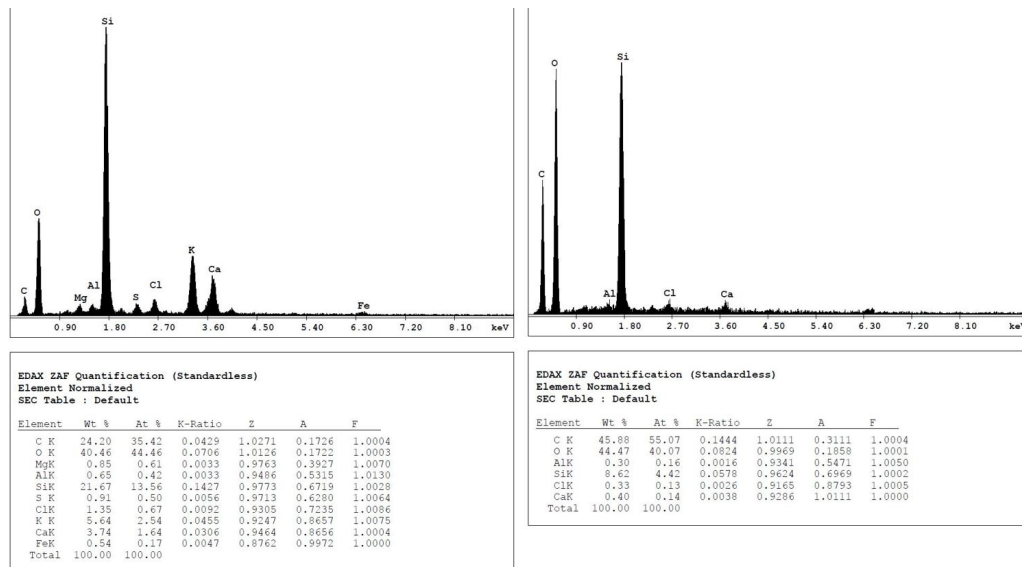


Fig. 5.9 Confronto risultati EDX tra ceneri di Disa (sinistra) e Pennisetto Allungato (destra)

Quest'ultimo può essere dovuto al maggior contenuto di  $SiO_2$  nelle fibre di Disa che può reagire con la portlandite presente nella matrice per formare ulteriori silicati di calcio idrati che sono responsabili delle proprietà meccaniche del cemento. I risultati delle analisi STA hanno confermato quelli ottenuti dall'EDX essendo la quantità di incombustibile più alta per le fibre di Disa piuttosto che per le fibre di Pennisetum (Fig. 5.5). I risultati delle prove di conducibilità termica delle fibre hanno mostrato un buon potenziale di isolamento per entrambe le tipologie di piante essendo i valori di conduttività termica rispettivamente pari a  $0,059 W/mK$  e  $0,054 W/mK$  per le fibre di Disa e Pennisetto Allungato. I risultati delle prove meccaniche (Fig. 5.10 e Fig. 5.11) hanno dimostrato che la fibra di Disa fornisce migliori prestazioni sia in termini di resistenza a flessione che a compressione rispetto al Pennisetto Allungato. Ciò può essere dovuto alla migliore morfologia o alla composizione chimica della fibra di Disa, come verificato dai risultati della caratterizzazione delle fibre.

Il trattamento termico migliora significativamente le proprietà meccaniche delle malte additivate con fibre di Ampelodesma. Ciò può essere probabilmente attribuito alla modifica chimica delle fibre di Disa (come confermato dall'aumento della densità reale) che porta ad una migliore compatibilità tra fibre naturali e matrice permettendo la corretta presa e indurimento del cemento [65, 134]. D'altra parte, il trattamento termico delle fibre di Disa peggiora sensibilmente le proprietà termoisolanti delle malte, come mostrato in Fig. 5.12. Ciò può essere giustificato dalla minore porosità



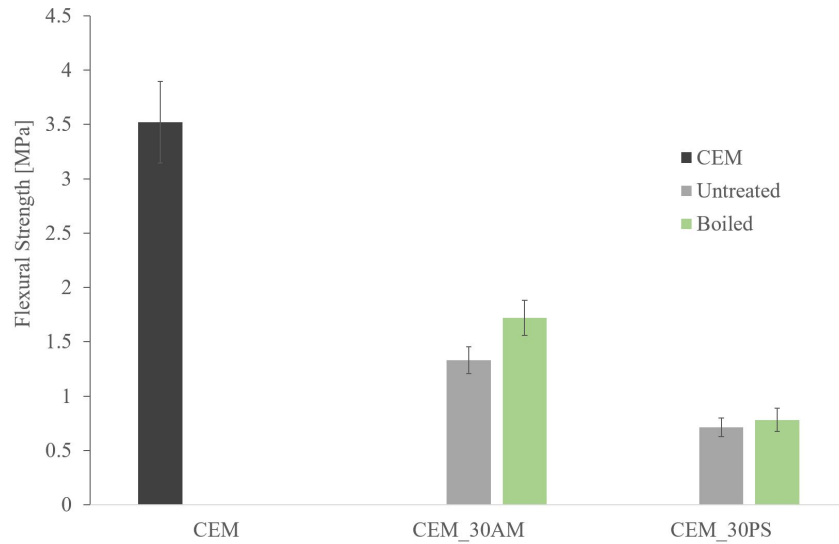


Fig. 5.10 Resistenza a flessione malte additivate con fibre di Disa e Penniseto non trattate e bollite

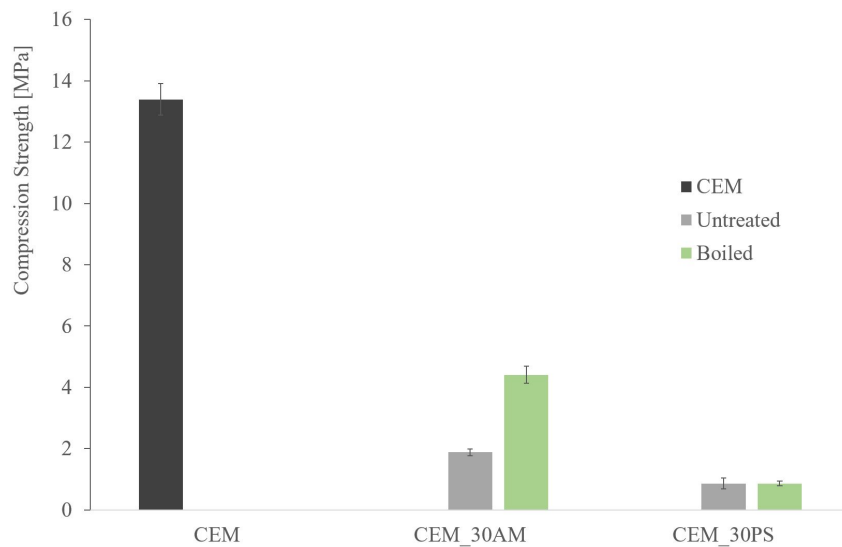


Fig. 5.11 Resistenza a compressione malte additivate con fibre di Disa e Penniseto non trattate e bollite

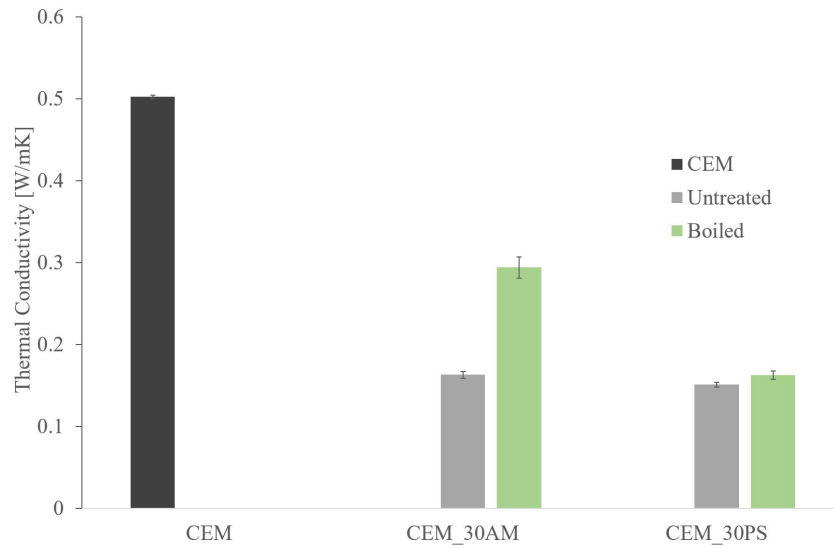


Fig. 5.12 Conducibilità termica malte additate con fibre di Disa e Pennisetto non trattate e bollite

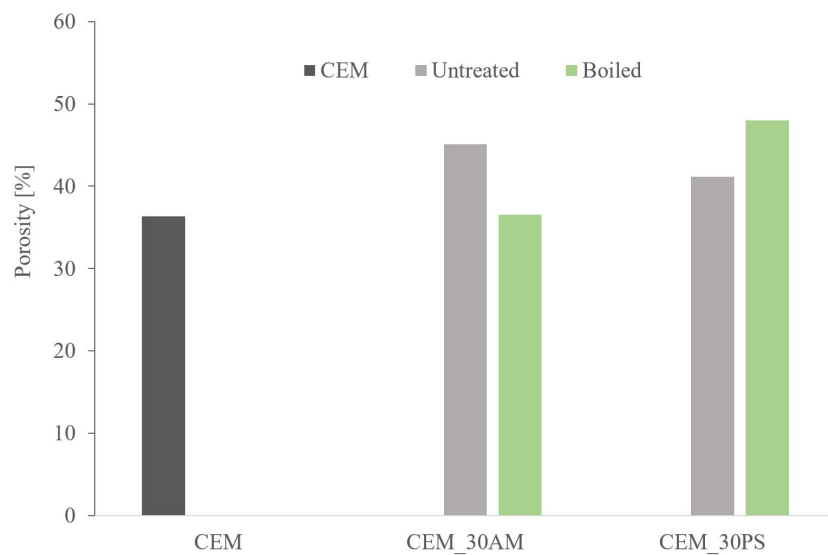


Fig. 5.13 Porosità malte additate con fibre di Disa e Pennisetto non trattate e bollite

delle malte additivate con fibre bollite rispetto a quelle additivate con fibre non trattate (Fig. 5.13) o dall'aumento della conduttività termica delle fibre causata dal trattamento di bollitura dovuto all'aumento della densità reale (Fig. 5.6).

La conduttività termica della malta CEM\_30PS è leggermente inferiore a quella di CEM\_30AM probabilmente a causa della bassa conduttività termica delle fibre di Pennisetum. Infine, il trattamento termico non influenza in modo significativo le proprietà meccaniche e termiche delle malte di *Pennisetum Setaceum*.

### **5.4.1 Effetto delle dimensioni della fibra di Disa sulle proprietà fisiche e meccaniche delle malte**

#### **Caratterizzazione fisica delle fibre di Disa**

Per lo studio dell'influenza dell'interfaccia fibra-matrice sulle proprietà fisiche e meccaniche dei compositi, si sono valutate le proprietà fisiche e morfologiche della fibra, tramite prove di assorbimento d'acqua con picnometro ad acqua secondo norma EN 1097-6 [142], in funzione della dimensione. I risultati hanno dimostrato l'influenza di quest'ultima sulla capacità di assorbimento d'acqua (Fig. 5.14) e sulla densità apparente delle fibre (Fig. 5.15) confermando che la conoscenza ed il controllo di queste proprietà è di fondamentale importanza per garantire una buona compatibilità tra le fibre e la malta.

#### **Caratterizzazione di malte a base di cemento rinforzate con fibre di Disa**

Dopo la caratterizzazione fisica e morfologica della fibra sono stati preparati dei provini di malte per prove meccaniche di flessione e compressione con riferimento allo standard EN 1015-11 [72] ed assorbimento d'acqua per capillarità secondo norma EN 1015-18 [111]. Si sono studiate complessivamente 10 formulazioni con i seguenti rapporti in volume apparente tra i materiali costituenti:

- 1Ref Cemento:Sabbia 1:3
- 3X Cemento:Sabbia:Fibre di disa 2mm: 1:2,5:0,5; 1:1,5:1,5; 1:0,5:2,5
- 3X Cemento:Sabbia:Fibre di disa 4mm: 1:2,5:0,5; 1:1,5:1,5; 1:0,5:2,5

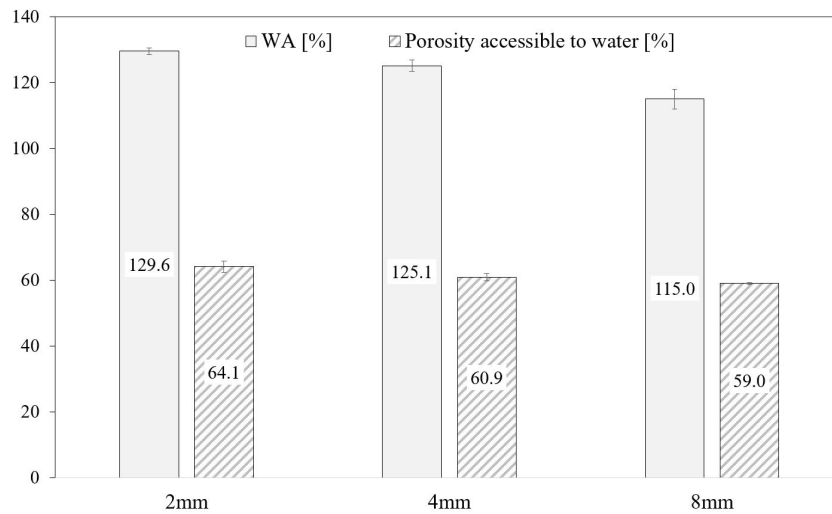


Fig. 5.14 Percentuale di assorbimento d'acqua e Porosità accessibile all'acqua percentuale in funzione della dimensione delle fibre di Disa

- 3X Cemento:Sabbia:Fibre di disa 8mm: 1:2,5:0,5; 1:1,5:1,5; 1:0,5:2,5

al fine di studiare l'influenza dell'aspect ratio e della percentuale di fibre di Disa (aggiunta in condizioni saturata superficie asciutta s.s.a) sulle proprietà di malte a base cementizia. Il rapporto acqua/cemento per ciascuna formulazione è stato determinato attraverso prove di spandimento con tavola a scosse secondo norma UNI 1015-3 [122].

Le prove di flessione a tre punti sono state eseguite a 28gg usando con una macchina universale *E.M. Instron 3382* dotata di cella di carico da  $100\text{ kN}$ , in controllo di spostamento ad una velocità di carico  $0,5\text{ mm/min}$  per monitorare il comportamento post-frattura delle malte. La distanza tra gli appoggi è stata fissata a  $100\text{ mm}$ .

Le prove di assorbimento d'acqua per capillarità sono state effettuate utilizzando il metodo di immersione nella sabbia per facilitare il posizionamento dei mezzi provini caratterizzati da una superficie di frattura irregolare a seguito della prova di flessione. La Fig. 5.16 mostra i risultati della resistenza a flessione in funzione della densità delle malte. E' importante notare che l'aggiunta di una bassa percentuale di fibra (fino al 12,5% in volume apparente) consente di ottenere malte con un valore di resistenza a flessione simile a quello ottenuto dalla malta di riferimento ma con un significativa diminuzione della densità. In particolare, le malte additivate con il 12,5% in volume apparente di fibre di intermedia lunghezza hanno fatto riscontrare una riduzione del 12,75% della densità a fronte di una resistenza a flessione pressoc-

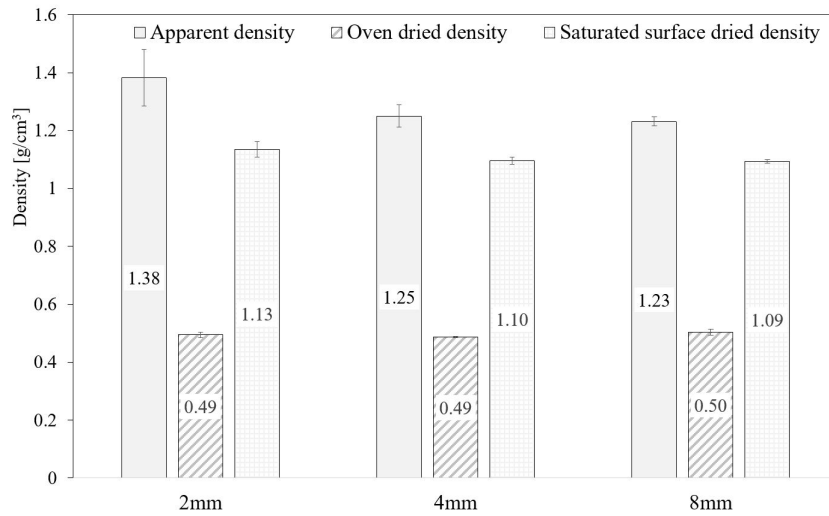


Fig. 5.15 Densità fibre di Disa in funzione dell'*aspect ratio*

chè invariata (+1 %) rispetto alla malta di riferimento.

I risultati ottenuti dalle prove di flessione per le malte additivate con fibre corte (2mm) sono stati in generale inferiori rispetto a quelli ottenuti per le malte additivate con fibre di lunghezza maggiore probabilmente a causa del maggior assorbimento d'acqua delle fibre corte (Fig. 5.14) che può aver alterato i processi di presa ed indurimento del cemento. La Fig. 5.17 riporta gli andamenti Sforzo-Deformazione relativi alle prove di flessione sulle malte rinforzate con fibre lunghe (8mm) a diversi rapporti in volume apparente. E' evidente come l'aggiunta di fibre a basse percentuali consenta di ottenere malte contraddistinte da resistenze di prima frattura a flessione prossime alla malta di riferimento ma anche da un maggior valore di deformazione a rottura e quindi una minore fragilità.

La Fig. 5.18 mostra i risultati delle prove di assorbimento d'acqua per capillarità delle tipologie di malte caratterizzate. E' importante sottolineare come l'aggiunta di fibre comporti un'aumento del coefficiente di assorbimento d'acqua proporzionale al contenuto. Inoltre, l'assorbimento d'acqua aumenta significativamente al diminuire della lunghezza della fibra per le malte ad elevato contenuto di fibra probabilmente a causa della eccessiva microporosità indotta dalla fibra a seguito della cattiva compatibilità con la matrice. La cattiva compatibilità può aver alterato i processi di presa ed indurimento del cemento impedendo la normale formazione dei silicati di calce idrati e quindi risultando in una maggiore porosità della malta. Questa considerazione è confermata sia dai risultati delle prove meccaniche (inferiori valori di resistenza a flessione per le malte rinforzate con fibre da 2mm) ma anche dal fatto che le malte

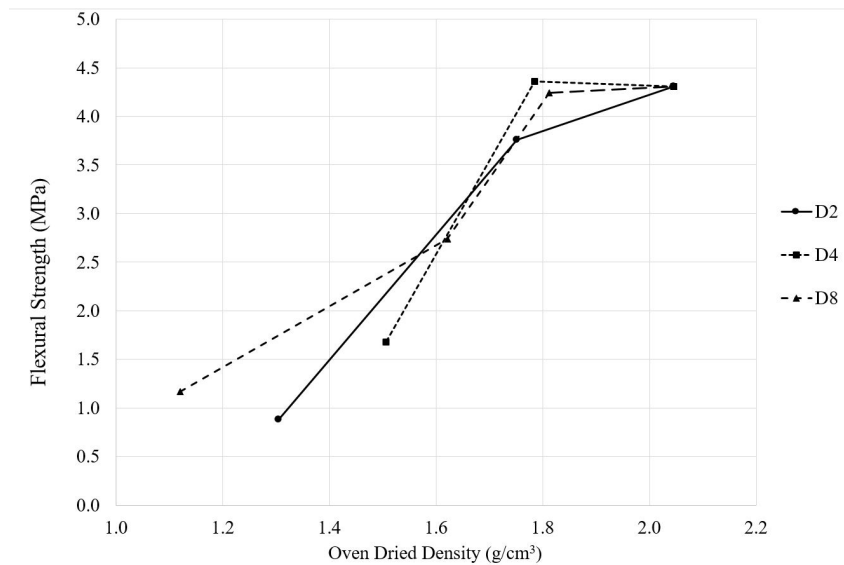


Fig. 5.16 Resistenza a flessione in funzione della densità delle malte rinforzate con fibre a diversa lunghezza

additivate con fibre di corta e media lunghezza alla più elevata percentuale non hanno fatto presa neanche dopo 7gg dal confezionamento. Comunque l'aumento contenuto del coefficiente d'acqua per capillarità delle malte additivate con il 12,5% di fibre è indice di una maggiore porosità che può conferire alle stesse una maggiore traspirabilità e ridurre problemi associati allo smaltimento di umidità degli ambienti ed alla durabilità delle malte a base di cemento.

## 5.5 Conclusioni

In questo lavoro sono state confrontate due specie di piante: la Disa (*Ampelodesmos Mauritanicus*) ed il Pennisetto Allungato o Pennisetto (*Pennisetum Setaceum*) come possibili aggregati per la realizzazione di "green concrete" (calcestruzzo verde), ovvero materiali con la funzione di isolamento termico. In particolare, è stata studiata la possibilità di utilizzare il più invasivo Pennisetto Allungato al posto della Disa. La caratterizzazione delle fibre ha dimostrato che, sia dal punto di vista chimico che morfologico, le fibre di Disa sono preferibili alle fibre di Pennisetto come confermato anche dai risultati delle prove meccaniche. Anche se il trattamento di bollitura delle fibre di Disa migliora significativamente la resistenza a flessione e compressione della malta, l'effetto sulle proprietà isolanti è estremamente dannoso e

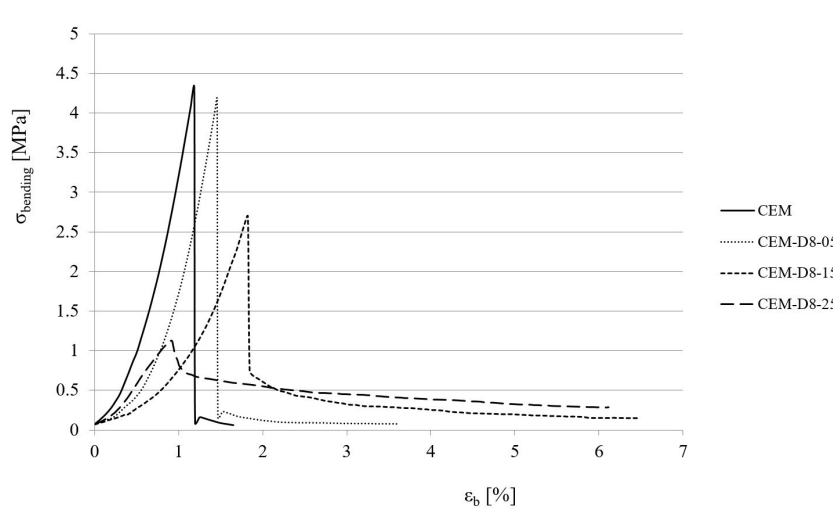


Fig. 5.17 Andamento Sforzo-Deformazione malte rinforzate con fibre da 8mm a diversi rapporti in volume apparente

può limitarne l'uso come aggregato per intonaci isolanti.

I risultati dei test di picnometria ad acqua hanno mostrato l'influenza dell'aspect ratio sulla capacità di assorbimento d'acqua e sulla densità apparente delle fibre. L'aggiunta di basso contenuto di fibre di Disa su malte cementizie non influisce negativamente sulla resistenza a flessione ma ne riduce la densità e ne migliora la lavorabilità. In futuro verranno studiati ulteriori trattamenti fisici e chimici del Penniseto per migliorare la compatibilità con la matrice di cemento e promuoverne l'uso al posto della Disa per la realizzazione di malte ecosostenibili.

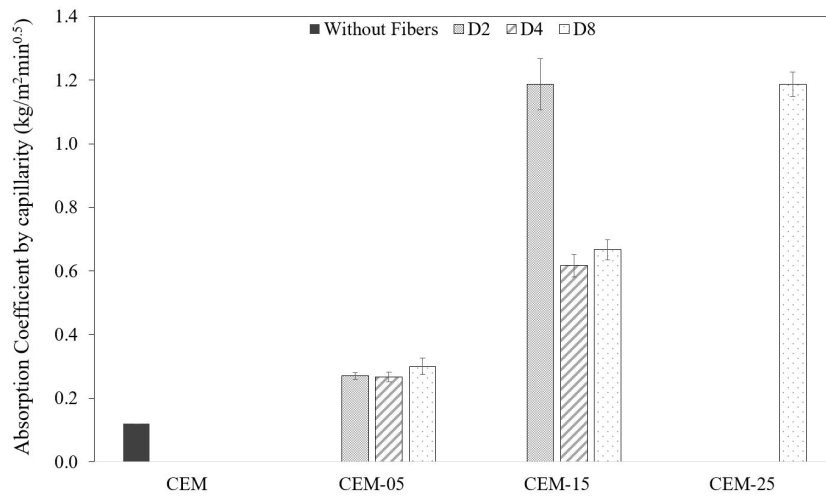


Fig. 5.18 Risultati prove di assorbimento d'acqua per capillarità delle malte in funzione del contenuto e della lunghezza di fibra



# Capitolo 6

## Conclusioni

- La qualità dell'interfaccia tra fibre naturali e malta ecosostenibile influenza le proprietà meccaniche e termiche dei compositi in quanto:
  - una buona qualità dell'interfaccia comporta un miglioramento della tenacità e della resistenza post-frattura a più basse percentuali di fibra;
  - una cattiva interfaccia contribuisce a migliorare l'isolamento termico ad alte percentuali di fibra.
- I risultati delle prove meccaniche e di assorbimento sul sistema legante da materiali di scarto ha evidenziato migliori performance per le malte con polvere di vetro specialmente alle più basse granulometrie rispetto a quelle di pura calce aerea;
- L'aggiunta di fibra di canna comune modifica significativamente il comportamento meccanico della malta che passa progressivamente da fragile a duttile in funzione della percentuale e della lunghezza della fibra.
- E' stato elaborato un modello analitico per descrivere il comportamento a flessione dei compositi e valutare i parametri che ne influenzano le proprietà meccaniche;
- L'aggiunta di fibra di Disa e di Penniseto ad elevate percentuali comporta una significativa riduzione della conducibilità termica delle malte sia per effetto della bassa conducibilità intrinseca della fibra sia per l'aumento della porosità indotta dalla cattiva interfaccia tra fibra e matrice;

- 
- Lo studio mineralogico delle malte rinforzate con fibra di Disa ha dimostrato che quest'ultime alterano i processi di indurimento del legante rallentandone la reazione di carbonatazione;
  - Dall'osservazione delle superfici di frattura con la tecnica di allineamento e sovrapposizione delle immagini (Stacking Images Technique) è stato possibile dimostrare la buona distribuzione delle fibre nella malta mediante il calcolo del coefficiente di dispersione;
  - Trattamenti delle fibre come ad esempio la bollitura possono modificare l'interfaccia fibra matrice migliorando le performance meccaniche dei compositi ma l'efficacia di tali trattamenti dipende dalla tipologia e dalle caratteristiche delle fibre considerate;
  - In futuro si studierà il metodo di analisi spettroscopica NMR per indagare l'effetto della fibra sulla modalità con la quale avvengono i processi di presa ed indurimento delle malte.

# Bibliografia

- [1] R. Ahmad, R. Hamid, and S.A. Osman. Physical and chemical modifications of plant fibres for reinforcement in cementitious composites. *Advances in Civil Engineering*, Article ID 5185806, Volume 2019.
- [2] M. Jawaid and H.P.S. Abdul Khalil. Cellulosic/synthetic fibre reinforced polymer hybrid composites: A review. *Carbohydrate Polymers*, 86:1–18, 2011.
- [3] M.S. Huda, L.T. Drzal, A.K. Mohanty D. Ray, and M. Mishra. *Natural-fiber composites in the automotive sector. In: Properties and Performance of Natural-Fibre Composites*. Woodhead Publishing, 2008.
- [4] V. Agopyan, H. Savastano Jr., V.M. John, and M.A. Cincotto. Developments on vegetable fibre-cement based materials in São Paulo, Brazil: an overview. *Cement and Concrete Composites*, 27(5):527 – 536, 2005. Natural fibre reinforced cement composites.
- [5] F. de Andrade Silva, R.D. Toledo Filho, J. de Almeida Melo Filho, and E. de Moraes Rego Fairbairn. Physical and mechanical properties of durable sisal fiber–cement composites. *Construction and Building Materials*, 24:777–785, 2010.
- [6] M. Bentchikou, A. Guidoum, K. Scrivener, K. Silhadi, and S. Hanini. Effect of recycled cellulose fibres on the properties of lightweight cement composite matrix. *Environmental Geology*, 34:451–456, 2012.
- [7] L. Yan, N. Chouw, and K. Jayaraman. Flax fibre and its composites: A review. *Composites Part B: Engineering*, 56:296–317, 2014.
- [8] M. Ardanuy, J. Claramunt, and R. D. Toledo Filho. Cellulosic fiber reinforced cement-based composites: A review of recent research. *Construction and Building Materials*, 79:115–128, 2015.
- [9] F. Pacheco-Torgal and S. Jalali. Cementitious building materials reinforced with vegetable fibres: A review. *Construction and Building Materials*, 25:575–581, 2011.

- [10] L. Yan. Effect of alkali treatment on vibration characteristics and mechanical properties of natural fabric reinforced composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 31:887–896, 2012.
- [11] Y. Seki, M. Sarikanat, K. Sever, and C. Durmuşkahya. Extraction and properties of *Ferula communis* (chakshir) fibers as novel reinforcement for composites materials. *Composites Part B: Engineering*, 44:517–523, 2013.
- [12] V. Fiore, T. Scalici, and A. Valenza. Characterization of a new natural fiber from *Arundo donax* L. as potential reinforcement of polymer composites. *Carbohydrate Polymers*, 106:77–83, 2014.
- [13] M. Sarikanat, Y. Seki, K. Sever, and C. Durmuşkahya. Determination of properties of *Althaea officinalis* L. (marshmallow) fibres as a potential plant fibre in polymeric composite materials. *Composites Part B*, 57:180–186, 2014.
- [14] T.P. Sathishkumar, P. Navaneethakrishnan, S. Shankar, and R. Rajasekar. Characterization of new cellulose *Sansevieria ehrenbergii* fibers for polymer composites. *Composite Interfaces*, 20:575–93, 2013.
- [15] V. Fiore, A. Valenza, and G. Di Bella. Artichoke (*cynaracardunculus* L.) fibres as potential reinforcement of composite structures. *Composites Science and Technology*, 71:1138–1144, 2011.
- [16] J.R.M. d’Almeida, R.C.M.P. Aquino, and S.N. Monteiro. Tensile mechanical properties, morphological aspects and chemical characterization of piassava (*Attalea funifera*) fibers. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 37:1473–1479, 2006.
- [17] I.M. De Rosa, J.M. Kenny, D. Puglia, C. Santulli, and F. Sarasini. Morphological, thermal and mechanical characterization of okra (*Abelmoschus esculentus*) fibres as potential reinforcement in polymer composites. *Composites Science and Technology*, 70:116–122, 2010.
- [18] M. Miao, A. Yzombard, and S. Gordon. Bast fibres extracted from cotton stalks as reinforcement for polymer composites. *Composites Australia conference 2015*, 12-23 April 2015.
- [19] A. Komuraiah, N.S. Kumar, and B.D. Prasad. Chemical composition of natural fibers and its influence on their mechanical properties. *Mechanics of Composite Materials*, 50:359–376, 2014.
- [20] P. Peças, H. Carvalho, H. Salman, and M. Leite. Natural fibre composites and their applications: A review. *Journal of Composites Science*, 2, 2008.
- [21] I. Burgert and P. Fratzl. Plants control the properties and actuation of their organs through the orientation of cellulose fibrils in their cell walls. *Integrative and Comparative Biology*, 49:69–79, 2009.

- [22] M.I. Misnon, M.M. Islam, J.A. Epaarachchi, and K. Lau. Potentiality of utilising natural textile materials for engineering composites applications. *Materials and Design*, 59:359–368, 2014.
- [23] A. Hakamy, F.U.A. Shaikh, and I.M. Low. Thermal and mechanical properties of hemp fabric-reinforced nanoclay–cement nanocomposites. *Journal of Materials Science*, 49:1684–1694, 2014.
- [24] A. Hakamy, F.U.A. Shaikh, and I.M. Low. Characteristics of hemp fabric reinforced nanoclay–cement nanocomposites. *Cement and Concrete Composites*, 50:27–35, 2014.
- [25] A. Hakamy, F.U.A. Shaikha, and I.M. Low. , effect of calcined nanoclay on microstructural and mechanical properties of chemically treated hemp fabric-reinforced cement nanocomposites. *Construction and Building Materials*, 95:882–891, 2015.
- [26] D. Khale and R. Chaudhary. Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review. *Journal of Materials of Materials Science*, 42:729–746, 2007.
- [27] B. Singh, G. Ishwarya, M. Gupta, and S.K. Bhattacharyya. Geopolymer concrete: A review of some recent developments. *Construction and Building Materials*, 85:78–90, 2015.
- [28] T. Alomayri, F.U.A. Shaikh, and I.M.Low. Thermal and mechanical properties of cotton fabric-reinforced geopolymer composites. *Journal of Materials Science*, 49:6746–6752, 2013.
- [29] T. Alomayri, F.U.A. Shaikh, and I.M. Low. Mechanical and thermal properties of ambient cured cotton fabric-reinforced fly ash-based geopolymer composites. *Ceramics International*, 40:14019–14028, 2013.
- [30] H. Assaedi, T. Alomayri, F.U.A. Shaikh, and I.M. Low. Characterisation of mechanical and thermal properties in flax fabric reinforced geopolymer composites. *Journal of Materials Science*, 4:272–281, 2015.
- [31] L. Yan, N. Chouw, and K. Jayaraman. On energy absorption capacity, flexural and dynamic properties of flax/epoxy composite tubes. *Fibers and Polymers*, 15:1270–1277, 2014.
- [32] M. Jawaid, H.P.S. Abdul Khalil, A. Hassan, R. Dungani, and A. Hadiyane. Effect of jute fibre loading on tensile and dynamic mechanical properties of oil palm epoxy composites. *Composites Part B: Engineering*, 45:619–624, 2013.
- [33] S. Liang, P.B. Gning, and L. Guillaumat. A comparative study of fatigue behaviour of flax/epoxy and glass/epoxy composites. *Composites Science and Technology*, 72:535–543, 2012.

- [34] Q. Liu and M. Hughes. The fracture behaviour and toughness of woven flax fibre reinforced epoxy composites. *Composites Part A*, 39:1644–1652, 2013.
- [35] L. Yan, S. Su, and N. Chouw. Microstructure, flexural properties and durability of coir fibre reinforced concrete beams externally strengthened with flax frp composites. *Composites Part B: Engineering*, 80:343–354, 2013.
- [36] L. Yan. Plain concrete cylinders and beams externally strengthened with natural flax fabric reinforced epoxy composites. *Materials and Structure*, 49:2083–2095, 2016.
- [37] T. Alomayri, F.U.A. Shaikh, and I.M.Low. Development of high strength natural fibre based composite plates for potential application in retrofitting of rc structure. *Indian Journal of Science and Technology*, 8:1–7, 2015.
- [38] R.S. Olivito, O.A. Cevallos, and A. Carrozzini. Development of durable cementitious composites using sisal and flax fabrics for reinforcement of masonry structures. *Materials and Design*, 57:258–268, 2014.
- [39] O.A. Cevallos and R.S. Olivito. Effects of fabric parameters on the tensile behaviour of sustainable cementitious composites. *Composites Part B: Engineering*, 69:256–266, 2015.
- [40] A. Andre, H. Johnsson, and A. Carolin. Natural fibre composites for strengthening of glued-laminated timber in tension perpendicular to the grain. *3rd International conference on FRP composites in civil engineering*, 2006.
- [41] G. Di Bella, V. Fiore, G. Galtieri, C. Borsellino, and A. Valenza. Flexural behavior of sandwich panels with bio-frp skins made of flax fibers and epoxidized pine-oil resin. *Journal of Composites for Construction*, 19:159–165, 2014.
- [42] G. Di Bella, V. Fiore, G. Galtieri, C. Borsellino, and A. Valenza. Effects of natural fibres reinforcement in lime plasters (kenaf and sisal vs. polypropylene). *Construction and Building Materials*, 58:159–165, 2014.
- [43] R.D. Tolêdo Filho, K. Scrivener, G.L. England, and K. Ghavami. Durability of alkali-sensitive sisal and coconut fibres in cement mortar composites. *Cement and Concrete Composites*, 22:127–143, 2000.
- [44] J. Wei and C. Meyer. Degradation mechanisms of natural fiber in the matrix of cement composites. *Cement and Concrete Research*, 73:1–16, 2015.
- [45] Z.N. Azwa, B.F. Yousif, A.C. Manalo, and W. Karunasena. A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres. *Materials and Design*, 47:424–442, 2013.
- [46] L. Yan, N. Chouw, and K. Jayaraman. Effect of uv and water spraying on the mechanical properties of flax fabric reinforced polymer composites used for civil engineering applications. *Materials and Design*, 71:17–25, 2015.

- [47] H.E. Gram. Durability of natural fiber in concrete. [*Research Report*], Stockholm, Sweden: Swedish Cement and Concrete Research Institute, 1983.
- [48] M.K. Sivaraja, N. Velmani, and M.S. Pillai. Study on durability of natural fibre concrete composites using mechanical strength and microstructural properties. *Bulletin of Material Science*, 33:719–729, 2014.
- [49] M. Ardanuy, J. Claramunt, J.A. García-Hortal, and M. Barra. Fiber-matrix interactions in cement mortar composites reinforced with cellulosic fibers. *Cellulose*, 18:281–289, 2011.
- [50] G. Di Bella, V. Fiore, G. Galtieri, C. Borsellino, and A. Valenza. Fiber cement composite materials using sized cellulose fibers. *United States Patent*, 19:60/237,783, 2004.
- [51] B.J. Mohr, J.J. Biernacki, and K.E. Kurtis. Supplementary cementitious materials for mitigating degradation of kraft pulp fiber-cement composites. *Cement and Concrete Research*, 37:1531–1543, 2007.
- [52] M.J.A. Van den Oever. Plasma treatment of flax and hemp fibres to improve adhesion with polymers for composite applications. <https://www.wageningenur.nl/en/show/Plasma-treatment-of-flax-and-hemp-fibres-toimprove-adhesion-with-polymers-for-composite-applications.htm>.
- [53] F.P. La Mantia and M. Morreale. Green composites: A brief review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42:579–588, 2011.
- [54] V. Fiore, T. Scalici, F. Nicoletti, G. Vitale, M. Prestipino, and A. Valenza. A new eco-friendly chemical treatment of natural fibres: Effect of sodium bicarbonate on properties of sisal fibre and its epoxy composites. *Composites Part B: Engineering*, 85:150–160, 2016.
- [55] F.P. La Mantia and M. Morreale. The effect of sea water treatment on the impact and flexural strength of sugar palm fibre reinforced epoxy composites. *International Journal of Mechanical Systems Engineering*, 4:316–320, 2009.
- [56] P. Duxon, A. Fernandez-Jimenez, J.L. Provis, G.C. Luckey, A. Palomo, and J.S.J. Van Deventre. Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of Material Science*, 42:917–933, 2007.
- [57] V. Fiore, T. Scalici, L. Calabrese, A. Valenza, and E. Proverbio. Effect of external basalt layers on durability behaviour of flax reinforced composites. *Composites Part B*, 84:258–265, 2016.
- [58] S. Santos, G. Tonoli, J. Mejia, J. Fiorelli, and H. Savastano Jr. Non-conventional cement-based composites reinforced with vegetable fibers: A review of strategies to improve durability. *Materiales de Construcción*, 65(317), 2015.

- [59] A.M. Brandt. Fibre reinforced cement-based (FRC) composites after over 40 years of development in building and civil engineering. *Composite Structures*, 86(1):3 – 9, 2008. Fourteenth International Conference on Composite Structures.
- [60] R. Jarabo, M. Concepción Monte, A. Blanco, C. Negro, and J. Tijero. Characterisation of agricultural residues used as a source of fibres for fibre-cement production. *Industrial Crops and Products*, 36(1):14 – 21, 2012.
- [61] K.G. Satyanarayana, J.L. Guimarães, and F. Wypych. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. part I: Source, production, morphology, properties and applications. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 38(7):1694 – 1709, 2007.
- [62] R.D. Toledo Filho, K. Ghavami, M.A. Sanjuán, and G.L. England. Free, restrained and drying shrinkage of cement mortar composites reinforced with vegetable fibres. *Cement and Concrete Composites*, 27(5):537 – 546, 2005.
- [63] O. Onuaguluchi and N. Banthia. Plant-based natural fibre reinforced cement composites: A review. *Cement and Concrete Composites*, 68:96 – 108, 2016.
- [64] B. Belhadj, M. Bederina, N. Montrelay, J. Houessou, and M. Quéneudec. Effect of substitution of wood shavings by barley straws on the physico-mechanical properties of lightweight sand concrete. *Construction and Building Materials*, 66:247 – 258, 2014.
- [65] A. Sellami, M. Merzoud, and S. Amziane. Improvement of mechanical properties of green concrete by treatment of the vegetals fibers. *Construction and Building Materials*, (47):1117–1124, 2013.
- [66] R. Deeb, B.L. Karihaloo, and S. Kulasegaram. Reorientation of short steel fibres during the flow of self-compacting concrete mix and determination of the fibre orientation factor. *Cement and Concrete Research*, 56(Supplement C):112 – 120, 2014.
- [67] T. Vincent and T. Ozbakkaloglu. Influence of fiber orientation and specimen end condition on axial compressive behavior of FRP-confined concrete. *Construction and Building Materials*, 47(Supplement C):814 – 826, 2013.
- [68] R. Zerbino, J.M. Tobes, M.E. Bossio, and G. Giaccio. On the orientation of fibres in structural members fabricated with self compacting fibre reinforced concrete. *Cement and Concrete Composites*, 34(2):191 – 200, 2012.
- [69] Í. Şanal and N. Ö. Zihnioglu. To what extent does the fiber orientation affect mechanical performance? *Construction and Building Materials*, 44(Supplement C):671 – 681, 2013.
- [70] S. Santos, G. Tonoli, J. Mejia, J. Fiorelli, and H. Savastano Jr. Ancient binding media, varnishes and adhesives. *ICCROM ISBN*, 92-9077-119-4, 1995.



- [71] UNI EN 459-1 Calci da costruzione - Parte 1: Definizioni, specifiche e criteri di conformità, 2015.
- [72] EN1015-11 Method of test for mortar for masonry - Part11: Determination of flexural and compressive strength of hardened mortar, 2007.
- [73] A.E. Naaman. High performance construction materials: Science and applications. *Engineering Materials for Technological Needs*, 1(3):91–154, 2008.
- [74] A. Abrishambaf, J.A.O. Barros, and V.M.C.F. Cunha. Relation between fibre distribution and post-cracking behaviour in steel fibre reinforced self-compacting concrete panels. *Cement and Concrete Research*, 51(Supplement C):57 – 66, 2013.
- [75] A. Abrishambaf, M. Pimentel, and S. Nunes. Influence of fibre orientation on the tensile behaviour of ultra-high performance fibre reinforced cementitious composites. *Cement and Concrete Research*, 97(Supplement C):28 – 40, 2017.
- [76] R. Brighenti, A. Carpinteri, A. Spagnoli, and D. Scorza. Cracking behaviour of fibre-reinforced cementitious composites: A comparison between a continuous and a discrete computational approach. *Engineering Fracture Mechanics*, 103(Supplement C):103 – 114, 2013. Advances in Failure Assessment Using Fracture and Damage Mechanics.
- [77] D.J. Kim, A.E. Naaman, and S. El-Tawil. High performance fiber reinforced cement composites with innovative slip hardening twisted steel fibers. *International Journal of Concrete Structures and Materials*, (3):119–126, 2009.
- [78] Jacek Katzer and Jacek Domski. Quality and mechanical properties of engineered steel fibres used as reinforcement for concrete. *Construction and Building Materials*, 34:243 – 248, 2012.
- [79] L. Martinie and N. Roussel. Simple tools for fiber orientation prediction in industrial practice. *Cement and Concrete Research*, 41(10):993 – 1000, 2011.
- [80] C.V.S.Kameswara Rao. Effectiveness of random fibres in composites. *Cement and Concrete Research*, 9:685–693, 1979.
- [81] K.I.S.A. Kabeer and A.K. Vyas. Experimental investigation on utilization of dried marble slurry as fine aggregate in lean masonry mortars. *Journal of Building Engineering*, 23:185–192, 2019.
- [82] S. Ramdani, A. Guettala, M.L. Benmalek, and J.B. Aguiar. Physical and mechanical performance of concrete made with waste rubber aggregate, glass powder and silica sand powder. *Journal of Building Engineering*, 21:302–311, 2019.
- [83] L. Hanle. CO2 emissions profile of the us cement industry. Available at: <https://www3.epa.gov/ttnchie1/conference/ei13/ghg/hanle.pdf>.

- [84] M.B. Ali, R. Saidur, and M.S. Hossain. A review on emission analysis in cement industries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15:2252–2261, 2011.
- [85] G. Rizzo, F. D’Agostino, and L. Ercoli. Problems of soil and groundwater pollution in the disposal of “marble” slurries in nw sicily. *Environmental Geology*, 55:929–935, 2008.
- [86] D.K. Ashish. Feasibility of waste marble powder in concrete as partial substitution of cement and sand amalgam for sustainable growth. *Journal of Building Engineering*, 15:236–242, 2018.
- [87] A. Rana, P. Kalla, and L.J. Csetenyi. Sustainable use of marble slurry in concrete. *Journal of Cleaner Production*, 94:304–311, 2015.
- [88] G.C. Ulubeylia and R. Artir. Properties of hardened concrete produced by waste marble powder. *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, 195:2181–2190, 2015.
- [89] A.A. Aliabdo, M.A. Elmoaty, and E.M. Auda. Re-use of waste marble dust in the production of cement and concrete. *Construction and Building Materials*, 50:28–41, 2014.
- [90] V. Corinaldesi, G. Moriconi, and T.R. Naik. Characterization of marble powder for its use in mortar and concrete. *Construction and Building Materials*, 24:113–117, 2010.
- [91] H.Y. Aruntas, M. Guru, M. Dayi, and I. Tekin. Utilization of waste marble dust as an additive in cement production. *Materials and Design*, 31:4039–4042, 2010.
- [92] A. Al-Fakih, B.S. Mohammed, M.S. Liew, and E. Nikbakht. Incorporation of waste materials in the manufacture of masonry bricks: An update review. *Journal of Building Engineering*, 21:37–54, 2019.
- [93] M.J. Munir, S. Abbas, M.L. Nehdi, S.M.S. Kazmi, and A. Khitab. Development of eco-friendly fired clay bricks incorporating recycled marble powder. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 30:04018069–1–11, 2018.
- [94] M. Sutcu, H. Alptekin, E. Erdogmus, Y. Er, and O. Gencil. Performance evaluation of concrete incorporating glass powder and glass sludge wastes as supplementary cementing material. *Construction and Building Materials*, 82:1–8, 2015.
- [95] G. Halbert, C. Billardr, P. Rossi, C. Chen, and N. Roussel. Cement production technology improvement compared to factor 4 objectives. *Cement and Concrete Research*, 40:820–826, 2010.
- [96] E. Gartner. Industrially interesting approaches to “low-CO<sub>2</sub>” cements. *Cement and Concrete Research*, 34:1489–1498, 2004.

- [97] K. Sobolev, P. Türker, S. Soboleva, and G. Iscioglu. Utilization of waste glass in eco cement, strength properties and microstructural observations. *Waste Manage*, 27:971–976, 2006.
- [98] C. Shi and K. Zheng. A review on the use of waste glasses in the production of cement and concrete. *Resources, conservation and recycling*, 52:234–247, 2007.
- [99] B.S. Shekhawat and D.V. Aggarwal. Utilisation of waste glass powder in concrete - a literature review. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, 3, 2014.
- [100] A. Fragata, H. Paiva, A.L. Velosa, M.R. Veiga, and V.M. Ferreira. Application of crushed glass residues in mortars, sustainable construction, materials and practices: Challenge of the industry for the new millennium. *Portugal SB*, 2007.
- [101] D.D. Edwards, G.C. Allen, R.J. Ball, and A. El-Turki. Pozzolanic properties of glass fines in lime mortars. *Advances in Applied Ceramics*, 106:309–313, 2007.
- [102] A. Omran and A. Tagnit-Hamou. Performance of glass-powder concrete in field applications. *Construction and Building Materials*, 109:84–95, 2016.
- [103] R. Idir, M. Cyr, and A. Tagnit-Hamou. Role of the nature of reaction products in the differing behaviours of fine glass powders and coarse glass aggregates used in concrete. *Materials and Structures*, 46:233–243, 2013.
- [104] V. Starinieri, J.M Illingworth, and D. Hughes. Use of supplementary aggregates in mortars produced using a novel lime drying technique. *Proceedings of the Institution of Civil Engineers-Construction Materials*, 2017.
- [105] A.M. Matos and J. Sousa-Coutinho. Durability of mortar using waste glass powder as cement replacement. *Construction and Building Materials*, 36:205–215, 2016.
- [106] V.G. Papadakis and S. Tsimas. Supplementary cementing materials in concrete part i: efficiency and design. *Cement and Concrete Research*, 32:1525–32, 2016.
- [107] N. Degirmenci, A. Yilmaz, and O.A. Cakir. Utilization of waste glass as sand replacement in cement mortar. *Indian Journal of Engineering and Material Sciences*, 18:303–308, 2011.
- [108] F. Rajabipour, H. Maraghechi, and G. Fischer. Investigating the alkali-silica reaction of recycled glass aggregates in concrete materials. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 22:1201–1208, 2010.
- [109] E.E. Ali and S.H. Al-Tersawy. Recycled glass as a partial replacement for fine aggregate in self compacting concrete. *Construction and Building Materials*, 35:785–791, 2012.

- [110] Beni culturali - Valutazione della pozzolanicità di un materiale - Metodo chimico (saggio di pozzolanicità), 2013.
- [111] UNI 1015-18 Metodi di prova per malte per opere murarie - Determinazione del coefficiente di assorbimento d'acqua per capillarità della malta indurita, 2014.
- [112] A. Moropoulou, A. Bakolas, and K. Bisbikou. Characterization of ancient, byzantine and later historic mortars by thermal and x-ray diffraction techniques. *Thermochimica Acta*, 269/270:779–795, 1995.
- [113] G. Rizzo and B. Megna. Characterization of hydraulic mortars by means of simultaneous thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 92:173–178, 2008.
- [114] H. Lee, A. Hanif, M. Usmand, J. Sime, and H. Oh. Performance evaluation of concrete incorporating glass powder and glass sludge wastes as supplementary cementing material. *Journal of Cleaner Production*, 170:683–693, 2018.
- [115] G. Rizzo, L. Ercoli, B. Megna, and M. Parlapiano. Characterization of mortars from ancient and traditional water supply systems in sicily. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 92:323–330, 2008.
- [116] J. Gaspari. *L'innovazione tecnologica e la sostenibilità nelle costruzioni*. EdicomEdizioni, Gorizia, 2008.
- [117] M. Berti. *Elementi di edilizia sostenibile*. Grafill, Palermo, 2016.
- [118] M. Stefanidou, M. Papachristoforou, and F. Kesikidou. Fiber-reinforced lime mortars. *IV Historic Mortar Conference, HMC 2016*, Santorini, Greece.
- [119] S. Amziane and M. Sonebi. Overview on bio-based building material made with plant aggregate. *Rilem Technical Letters*, 1:31–38, 2016.
- [120] E. Boghossian and L.D. Wegner. Use of flax fibres to reduce plastic shrinkage cracking in concrete. *Cement and Concrete Composites*, 30(10):929 – 937, 2008.
- [121] UNI 1015-2 Metodi di prova per malte per opere murarie - Parte 2: Campionamento globale delle malte e preparazione delle malte di prova, 2007.
- [122] UNI 1015-3 Metodi di prova per malte per opere murarie - Parte 3: Determinazione della consistenza della malta fresca (mediante tavola a scosse), 2007.
- [123] ASTM C518-17 Standard Test Method for Steady-State Thermal Transmission Properties by Means of the Heat Flow Meter Apparatus, 2017.
- [124] ISO 8301 Thermal Insulation - Determination of Steady-State Thermal Resistance and Related Properties- Heat Flow Meter Apparatus, 1991.

- [125] V. Starinieri, J.M Illingworth, and D. Hughes. Use of supplementary aggregates in mortars produced using a novel lime drying technique. *Proceedings of the Institution of Civil Engineers - Construction Materials*, 2017.
- [126] UNI 998-1 Specifiche per malte per opere murarie - Parte 1: Malte per intonaci interni ed esterni, 2016.
- [127] A.K. Mohanty, M. Misra, and L.T. Drzal. Sustainable biocomposites from renewable resources: Opportunities and challenges in the green material world. *Journal of Polymer Environmental*, 10:19–26, 2002.
- [128] S.N. Monteiro, F.P.D. Lopes, A.S. Ferreira, and D.C.O. Nascimento. Natural fibre polymer matrix composites: Cheaper, tougher and environmentally friendly. *JOM - the Member Journal of TMS*, 61:17–22, 2009.
- [129] H. Savastano Jr, P.G. Warden, and R.S.P. Coutts. Brazilian waste fibres as reinforcement for cement-based composites. *Cement and Concrete Composites*, 22:379–384, 2000.
- [130] E. Badalamenti, M. Militello, T. La Mantia, and G. Gugliuzza. Seedling growth of a native (*Ampelodesmos mauritanicus*) and an exotic (*Pennisetum setaceum*) grass. *Acta Oecologica*, 77:37–42, 2016.
- [131] M. Williamson. *Biological Invasions*. Chapman-Hall, London, 1996.
- [132] C. Brullo, S. Brullo, G. Giusso del Galdo, R. Guarino, and et al. The lygeostipetea class in sicily. *Annali di Botanica*, 4:57–84, 2010.
- [133] P. Corona, E. Badalamenti, S. Pasta, and T. La Mantia. Carbon storage of mediterranean grasslands. *Anales del Jardín Botánico de Madrid*, 73, 2016.
- [134] M. Merzoud and M.F. Habita. Elaboration of a lignocellulosic composite formulated with a local resource: Diss as infill in structures submitted to seismic actions. *Research Journal of Applied Sciences*, 2:410–415, 2007.
- [135] Z. Touati, H. Boulahia, N. Belhaneche-Bensemra, and V. Massardier. Modification of diss fibres for biocomposites based on recycled low- density polyethylene and polypropylene blends. *Waste and Biomass Valorization*, 10:2365–2378, 2018.
- [136] A. Achour, F. Ghomari, and N. Belayachi. Properties of cementitious mortars reinforced with natural fibres. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 31:1938–1962, 2017.
- [137] M. Merzoud, S. Fertikh, and M.F. Habita. Influence of absorption by immersion and capillary on the physico-mechanical properties of composites made from local natural fibres. *Rabat: INVACO2*, 77:37–42, 2011.
- [138] L. Yahiaoui. Characterization of to rupture of composite based with vegetable fibres (diss), magister thesis in mechanical engineering. *Setif: Ferhat Abbas University*, 2011.

- 
- [139] S. Pasta, E. Badalamenti, and T. La Mantia. Tempi e modi di un'invasione incontrastata: *Pennisetum setaceum* (forssk.) chiov. (poaceae) in Sicilia. *Il Naturalista siciliano*, S. IV, XXXIV, 3-4:163–201, 2010.
- [140] K. Bilba, M.A. Arsene, and A. Ouensanga. Sugar cane bagasse fibre reinforced cement composites. part i. influence of the botanical components of bagasse on the setting of bagasse/cement composite. *Cement and Concrete Composites*, 25:91–96, 2013.
- [141] A. Peschard, A. Govin, J. Pourchez, and E. Fredon. Effect of polysaccharides on the hydration of cement suspension. *Journal of the European Ceramic Society*, 26:1439–1445, 2006.
- [142] EN1097-6 Tests for mechanical and physical properties of aggregates - Part 6: Determination of particle density and water absorption, 2013.