



*Enrico Pedemonte, Silvia Vicini,
Elisabetta Princi, Saverio Russo
Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale
Università di Genova e UdR INSTM
Alberto Mariani, Simone Bidali
Dipartimento di Chimica
Università di Sassari e UdR INSTM
pede@chimica.unige.it*

ARDESIA, PIETRA DI LIGURIA

PARTE 2: IL RECUPERO DEGLI SCARTI DI ESTRAZIONE E LAVORAZIONE

L'estrazione e la lavorazione dell'ardesia, come del resto di qualsiasi altra roccia, comportano un certo danneggiamento del suolo e dell'estetica paesaggistica, essenzialmente per la necessità di creare discariche, nonché l'inquinamento delle acque.

La tecnica di coltivazione in sotterraneo, predominante in passato, permetteva di lasciare in loco la maggior parte degli scarti, ma le moderne tecniche di estrazione obbligano all'evacuazione di tutta la roccia estratta, compresi gli scarti; questi ultimi vanno in discarica.

Per quanto riguarda i problemi di inquinamento idrico, la quantità di detriti, essenzialmente sotto forma di polveri, che finirebbe nei corsi d'acqua è notevole, circa un quarto di tutto lo scarto. Il problema si può in parte risolvere munendo i laboratori destinati alla lavorazione della pietra di impianti di depurazione delle acque e utilizzando aree specifiche per la collocazione dei fanghi di risulta.

In Liguria la portata degli scarichi ardesiaci è molto elevata in proporzione a quella delle acque dei torrenti coinvolti: uno stabilimento medio consuma oltre mille metri cubi d'acqua al giorno ed oggi esistono depuratori in grado di rendere utilizzabile l'acqua a ciclo continuo. Il materiale inutilizzato costituisce ben il 70% della roccia effettivamente scavata. Questo materiale non può essere utilizzato tal quale dal momento che le proprietà peculiari dell'ardesia sono legate al suo utilizzo sotto forma di lastre per coperture, pavimentazioni, piani per

biliardi ecc. ed è costituito da inerti di dimensione molto variabile legati alle diverse fasi dell'estrazione e della lavorazione della pietra. Allo stato attuale gli scarti non sono utilizzabili in alcun modo e vengono raccolti in discarica o in cave ormai chiuse.

Esistono tre diverse tipologie di scarti, derivanti dall'estrazione e dalla lavorazione dell'ardesia:

- scarti da cava: si tratta di blocchi di roccia anche di grosse dimensioni, che derivano dall'attività estrattiva svolta in cava; questi sono gli scarti che, a parte la necessità di una discarica, creano meno problemi di smaltimento essendo, in base alla normativa vigente, totalmente assimilabili a rocce;
- scarti da laboratorio: si tratta di scarti derivanti dalle operazioni di taglio e di rifinitura delle lastre di laboratorio, caratterizzati da dimensioni molto variabili (ad esempio i pezzi semicircolari ottenuti dai fori praticati sulle lastre da biliardo o le scaglie di granulometria variabile ottenute dalla piattatura) e spessori ridotti rispetto agli scarti di cava;
- fanghi: si tratta di polveri fini, mescolate ad acqua, e prodotte a seguito delle operazioni di taglio in lastre dei blocchi di grosse dimensioni che provengono dalla cava. I fanghi sono solitamente trattati con

floccolanti per facilitarne la precipitazione; essi costituiscono sicuramente la tipologia di scarti che crea maggiori problemi da un punto di vista ambientale, sia per i considerevoli volumi prodotti, sia per la presenza di sostanze chimiche al loro interno.

L'attuale produzione d'ardesia da parte di tutte le aziende della Val Fontanabuona porta ad un quantitativo totale di scarti pari a 7.000 t/anno di fanghi, 28.000 t/anno di scarti da laboratorio e 58.000 t/anno di scarti da cava. Gli scarti suddetti vengono attualmente raccolti e trasportati nei luoghi di stoccaggio direttamente dalle singole aziende del settore con mezzi propri e, per quanto riguarda i fanghi, ciascuna azienda è dotata di filtropresse per un pretrattamento che consente di ridurre il contenuto di acqua. Sia i fanghi che gli scarti da taglio vengono quindi trasferiti all'area di stoccaggio: per alcuni anni è stata in funzione una discarica comune per la raccolta di tali materiali, ma attualmente essa è chiusa e gli scarti vengono stoccati nelle cave esaurite. Le imprese che operano nel campo dell'estrazione e della lavorazione dell'ardesia si trovano a far fronte alle problematiche di stoccaggio degli scarti e sono accomunate dall'esigenza di avviare iniziative pilota nel campo del recupero in cui si abbiano sia benefici economici, sia effetti positivi a livello ambientale, evitando impatti significativi sul territorio. In questo contesto si è inserito il progetto "Possibilità di riutilizzo degli scarti del processo di estrazione e lavorazione dell'ardesia in grado di determinare condizioni di sviluppo competitivo nel contesto produttivo locale del settore ardesiaco" realizzato dalle Università di Genova e Sassari per conto del Consorzio Interuniversitario Nazionale per la Scienza e Tecnologia dei Materiali (INSTM) e dalla Società Consortile di Servizi Avanzati (CONSAV), con il finanziamento del Parco Scientifico e Tecnologico della Liguria. L'idea del progetto è stata quella di impiegare gli scarti di ardesia per produrre una pietra agglomerata a matrice polimerica, ottenuta attraverso una tecnologia altamente innovativa: la polimerizzazione frontale di monomeri o di prepolimeri in miscela con gli scarti. Gli agglomerati ottenuti con questa tecnologia sono esteticamente simili all'ardesia, pur non possedendo alcune delle proprietà tipiche di questa pietra. Il prodotto così ottenuto non deve essere competitivo con il materiale originale, onde evitare di erodere quote di mercato già acquisite, ma deve trovare applicazioni in altri settori alternativi e deve essere comunque caratterizzato da un alto valore aggiunto.

La polimerizzazione frontale

La polimerizzazione frontale si basa sul fatto che la reazione di sintesi di un polimero è una reazione esotermica: il calore rilasciato dalla reazione determina la formazione di un fronte caldo di polimerizzazione che si propaga da un estremo all'altro del sistema reagente. In particolare, riscaldando un'estremità di un contenitore riempito con una miscela di monomero e di iniziatore di polimerizzazione, si avvia la rea-

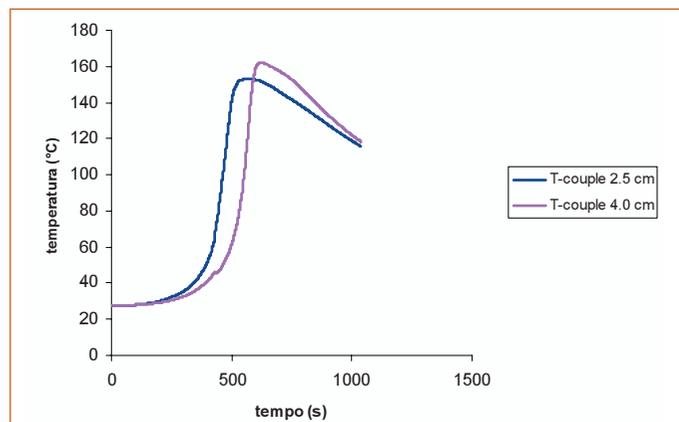


Fig. 1 - Andamenti delle temperature in funzione del tempo di reazione

zione di formazione del polimero; essa sviluppa calore e induce a sua volta la reazione del monomero situato negli strati confinanti. Si innescia così un processo a catena che genera un fronte d'onda caldo, che si propaga dal punto in cui la sorgente di calore è stata applicata fino all'intera massa del sistema.

La reazione è caratterizzata da rese molto elevate ed avviene in tempi molto brevi, legati alla velocità di propagazione del fronte. È di grandissima importanza il fatto che questa tecnica è sicuramente da annoverarsi tra quelle che garantiscono il minimo impatto ambientale e la massima economicità. Infatti:

- è possibile operare in assenza di solventi;
- le rese elevate garantiscono che le quantità dei monomeri che non hanno reagito siano trascurabili o addirittura nulle. Vengono quindi eliminati i problemi legati al recupero e allo smaltimento dei prodotti potenzialmente nocivi rimasti inglobati nel prodotto finito, che è già pronto per il successivo utilizzo;
- il processo non consuma energia esterna e questo è uno dei principali vantaggi della polimerizzazione frontale: infatti, se si esclude l'innesco iniziale, la reazione di trasformazione del monomero in polimero avviene poi grazie al solo calore generato dalla reazione stessa. La polimerizzazione frontale è stata messa a punto da J.A. Pojman [1-6], ma è stata da noi applicata a miscele monomero/inerte [7, 8]; anche in queste condizioni la reazione può aver luogo, nonostante la presenza di un componente che non partecipa alla reazione ed assorbe parte dell'energia termica sviluppata dal monomero durante la sua polimerizzazione. Sono state, infatti, condotte alcune prove preliminari focalizzate allo studio dell'andamento termico all'interno dei provini durante il processo di polimerizzazione nella preparazione di compositi a base epossidica. In Fig. 1 sono riportati gli andamenti delle temperature in funzione del tempo di reazione; essi si riferiscono a misure compiute con delle termocoppie posizionate sull'asse verticale dello stampo rispettivamente a 2,5 e 4,0 cm di altezza rispetto alla superficie di innesco, per miscele di composizione 49 wt% di scaglie,

21 wt% di fanghi e 30 wt% di reagenti epossidici. Come si vede le temperature massime sono di 153 °C a 2,5 cm e 162 °C a 4,0 cm; la velocità di propagazione del fronte risulta essere di 1,5 cm/min.

Si può quindi affermare che, anche su campioni contenenti alte percentuali di inerti, la polimerizzazione frontale è in grado di autosostenersi per spessori relativamente elevati. Si sono eseguite altresì alcune esperienze al fine di determinare quale fosse la quantità massima d'acqua presente nei fanghi, che permettesse comunque la propagazione della polimerizzazione, senza che il fronte si bloccasse. Anche in questo caso i reagenti erano epossidici e la miscela conteneva il 70% in peso di fanghi. Di questo 70% in realtà faceva parte una certa quantità d'acqua; sono state condotte misure con tenori in acqua del 7, 14, 21 e 28% in peso riferendosi alla quantità totale della miscela e ciò corrisponde a percentuali del 10, 20, 30, 40% in peso, rispettivamente, se ci si riferisce ai solo fanghi. Le prime tre prove hanno dimostrato che la polimerizzazione va a termine, mentre la quarta prova, con il 28% di acqua, era caratterizzata da una polimerizzazione fron-

tale che avveniva per qualche centimetro e poi si bloccava.

Alla luce di questi risultati si può affermare che non occorrono fanghi perfettamente anidri per ottenere la polimerizzazione frontale.

I leganti

I prodotti polimerici più promettenti individuati per la tecnologia proposta sono i seguenti:

- resina acrilica: 1,6 esandioldiacrilato (HDDA), monomero bifunzionale polimerizzato in presenza di un iniziatore (2,2'-azobisisobutironitrile, AIBN, 3% wt), che genera un polimero reticolato;

- resina epossidica: epossido bifunzionale derivante dalla reazione tra bisfenolo A e diglicidil etero, reticolato mediante dietilentriammina. La resina acrilica è stata sperimentata in diverse percentuali, a partire da un quantitativo minimo del 7,4 wt%; la miscela reattiva ottimale è stata ottenuta con il 16,6% di legante.

La resina epossidica è caratterizzata da una viscosità maggiore rispetto all'HDDA in quanto si tratta di un prepolimero e deve essere utilizzata in quantità maggiore per ottenere un impasto adeguato. Il quantitativo ottimale nella miscela legante/inerte risulta essere pari al 30% in peso. Ovviamente è necessario mantenere il quantitativo di legante su valori bassi rispetto al quantitativo dell'inerte in quanto il legante è più costoso dell'inerte. Si osservi che la resina epossidica, pur essendo utilizzata in quantità maggiori, è più economica della resina acrilica.

Gli inerti

Per l'ottenimento di aggregati polimerici si sono sperimentate numerose tipologie di inerti. Si sono utilizzati i fanghi, sia umidi che essiccati, i quali hanno però dimostrato una scarsa adesione con l'HDDA per la presenza di un agente flocculante all'interno dei fanghi stessi.

Sono state utilizzate scaglie tal quali e scaglie setacciate, le cui dimensioni massime erano di 3,5 mm, 1 mm e 0,7 mm. Infine si sono utilizzate scaglie del tipo sopraccitato in miscela con fanghi secondo diversi rapporti ponderali (90/10, 80/20, 70/30, 60/40), in modo che le polveri si sistemassero negli interstizi delle scaglie e riducessero la porosità finale del prodotto. Si è concluso che, al fine di ottenere manufatti esteticamente gradevoli, è necessaria la macinazione e la vagliatura delle scaglie, fino ad ottenere granulometrie inferiori al millimetro; esse sono state impiegate in miscela con i fanghi, con un rapporto ottimale scaglie/fanghi uguale a 70/30. D'altra parte i fanghi possono essere utilizzati da soli, senza la presenza di scaglie, con resine dotate di un'adesività maggiore di quella dell'HDDA, come le resine epossidiche.

Le condizioni operative

La produzione dei manufatti prevede la miscelazione del legante con l'inerte e la sistemazione della miscela in uno stampo.

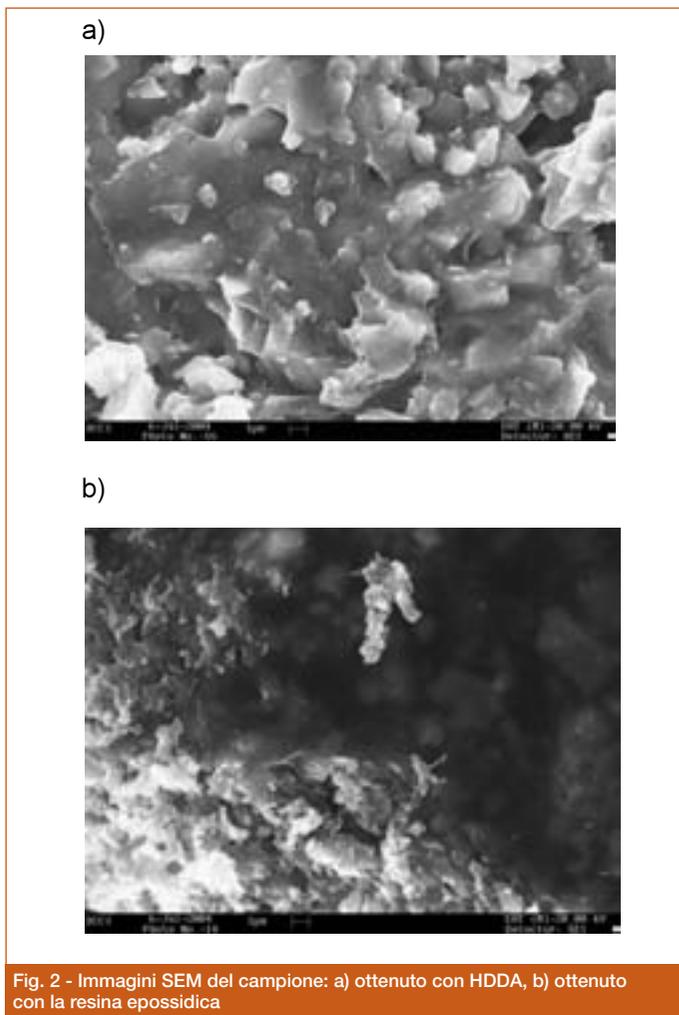


Fig. 2 - Immagini SEM del campione: a) ottenuto con HDDA, b) ottenuto con la resina epossidica

Un aspetto critico delle resine epossidiche è la loro elevata viscosità, che crea alcuni problemi nella miscelazione e nel riempimento dello stampo. Per quanto riguarda la polimerizzazione, essa viene condotta in cinque/dieci minuti, con una temperatura d'innesco di circa 150 °C. La base dello stampo, a contatto con la fonte di calore, deve essere necessariamente conduttrice per permettere al calore di propagarsi verso la miscela reagente, mentre il materiale delle pareti laterali deve essere non conduttore; ciò al fine di garantire che la polimerizzazione avvenga frontalmente, in quanto, se le pareti fossero in metallo, si scalderebbero anch'esse durante la fase di innesco e indurrebbero una polimerizzazione in prossimità delle pareti stesse che potrebbe non essere frontale. Inoltre è necessario evitare la dissipazione di una parte del calore di polimerizzazione rilasciato dal fronte autosostenente e facilitare il distacco dallo stampo del manufatto ottenuto. Un materiale adatto allo scopo è risultato essere il teflon. Infine si ricordi la necessità di coibentare il sistema per ottenere una migliore riuscita della polimerizzazione frontale e la possibilità di utilizzare stampi sovrapposti per l'ottenimento di più lastre, così che sia sufficiente un'unica superficie di innesco della reazione di polimerizzazione [8].

La caratterizzazione

L'analisi morfologica è stata condotta sui campioni sia a base acrilica che a base epossidica con un microscopio elettronico a scansione Stereoscan 440 della Leica-Cambridge.

I risultati delle osservazioni sono riportati nelle Fig. 2a e 2b; si nota nel campione prodotto con HDDA una maggiore filmabilità, tipica delle resine acriliche, mentre nel campione prodotto con epossidica è presente una maggiore adesione.

L'assorbimento d'acqua per capillarità è stato valutato seguendo la normativa UNI EN ISO 10545-3:2000 ed è stato osservato un assorbimento d'acqua dell'1,1% per i campioni a base acrilica e dello 0,15% per quelli a base epossidica. La densità apparente, determina-



Fig. 3 - Strumento usato per il test di abrasione

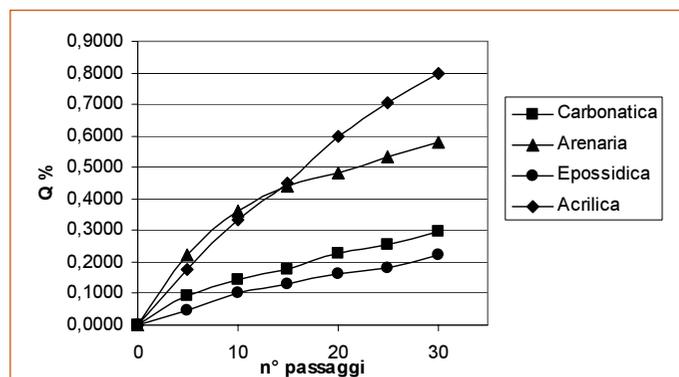


Fig. 4 - Curve ottenute da test di abrasione

ta seguendo la stessa normativa, è data dal rapporto tra la massa secca del campione e il suo volume esterno, fori compresi. I valori medi per i diversi tipi d'impasto sono di 1,6-2,0 g/cm³; come previsto, gli agglomerati risultano più leggeri dell'ardesia, che ha un valore medio di 2,5-3,0 g/cm³. La misura della resistenza agli sbalzi termici, condotta secondo la normativa UNI EN ISO 10545-9:2000, ha dimostrato che non ci sono differenze nell'aspetto visivo dei campioni considerati prima e dopo la prova, anche se i coefficienti di dilatazione termica delle pietre e dei polimeri sono notevolmente diversi e differiscono di circa due ordini di grandezza. Analogamente la prova di resistenza al gelo, condotta secondo la normativa UNI EN ISO 10545-12:2000, ha dimostrato che non ci sono differenze visibili ad occhio nudo nell'aspetto dei campioni considerati prima e dopo la prova.

La prova di resistenza chimica è stata condotta secondo la normativa UNI EN ISO 10545-13:2000; i campioni sono stati sottoposti all'azione di diverse soluzioni appartenenti alle classi U, UL ed UH.

In particolare:

U: prodotti chimici ad uso domestico

A: soluzione di cloruro d'ammonio 100 g/l;

B: soluzione di ipoclorito di sodio 20 mg/l (sali per piscina).

UL: acidi e basi a bassa concentrazione

A: soluzione di acido cloridrico 3% v/v;

B: soluzione di acido citrico 100 g/l;

C: soluzione di idrossido di potassio 30 g/l.

UH: acidi e basi ad alta concentrazione

A: soluzione di acido cloridrico 18% v/v;

B: soluzione di idrossido di potassio 100 g/l.

Non sono state rilevate differenze nell'aspetto dei campioni considerati prima e dopo la prova, se non una leggera migrazione di sali in un campione a base acrilica immerso nelle soluzioni UH.

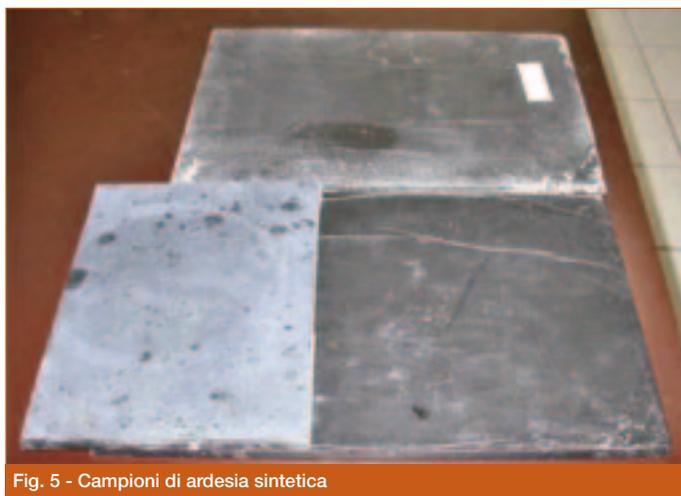


Fig. 5 - Campioni di ardesia sintetica

La resistenza alle macchie è stata valutata seguendo la normativa UNI EN ISO 10545-14:2000 secondo la quale il campione di prova viene sottoposto all'azione di macchianti e smacchianti e la determinazione dell'attacco avviene mediante esame visivo. I prodotti applicati sono stati:

- A: acqua calda a 55 °C;
- B: agente pulente commerciale debole, a pH 6,5-7,5;
- C: agente pulente commerciale forte a pH 9-10;
- D: soluzione di acido cloridrico 3% v/v;
- E: soluzione di idrossido di potassio 200 g/l;
- F: acetone;
- G: olio d'oliva.

Non sono state rilevate differenze sostanziali nell'aspetto dei campioni considerati prima e dopo la prova. È stato altresì condotto un test di abrasione, realizzato con una apparecchiatura di nostra progettazione e costruzione (Fig. 3) [9]; i risultati sono mostrati in Fig. 4, in cui sono riportate le quantità percentuali Q% di materiale asportato in funzione del numero dei trattamenti: è evidente che la quantità di materiale asportato dal provino è funzione del suo grado di coesione superficiale. Nello stesso grafico sono riportate a titolo di confronto le curve relative a due rocce, rispettivamente una carbonatica e un'are-

naia, per avere dei riferimenti utili nell'interpretazione dei dati.

Si può osservare che gli agglomerati da noi preparati mostrano una resistenza all'abrasione molto elevata e superiore rispetto a quella delle pietre naturali; i campioni ottenuti con la resina epossidica sono più resistenti di quelli ottenuti con la resina acrilica, in quanto la curva relativa all'eossidica ha una pendenza minore.

Infine sono state condotte prove di resistenza all'urto Charpy (senza intaglio) seguendo la normativa UNI ISO 179 e tutte le prove condotte hanno dato risultati positivi: i materiali a base acrilica mostrano una resistenza di 1,67 kJ/m², mentre quelli a base epossidica di 1,45 kJ/m².

Conclusioni

La presente ricerca ha permesso di realizzare campioni a base acrilica ed epossidica contenenti scarti derivanti dall'estrazione e dalla lavorazione dell'ardesia. Si sono prodotti inizialmente masselli di dimensione 5x5x2 cm e successivamente lastre sottili di vario lato, come mostrato in Fig. 5.

Si sono ottimizzate le condizioni operative soprattutto per quanto riguarda il rapporto legante/inerte e il rapporto fanghi/scaglie da utilizzare come inerte, al fine di ottenere le caratteristiche desiderate. I leganti scelti sono stati utilizzati in miscela al 17% per quanto riguarda le resine acriliche ed al 30% per quanto riguarda le resine epossidiche. Per gli inerti si sono utilizzate scaglie a granulometria fissa (dell'ordine del millimetro) in miscela con i fanghi ed il rapporto ottimale è risultato essere scaglie/fanghi 70/30% in peso. I fanghi possono essere utilizzati con le resine epossidiche senza la presenza di scaglie. Nel complesso i risultati di questa ricerca consentono di affermare che il processo proposto può essere realizzato con successo; la Società Consortile di Servizi Avanzati (CONSAV) ha progettato un impianto per la sua realizzazione e steso un bilancio economico, da cui emerge la remuneratività del processo stesso.

Ringraziamenti: Gli autori ringraziano il Parco Scientifico e Tecnologico della Liguria per il finanziamento del progetto e l'INSTM per la gestione amministrativa.

Bibliografia essenziale

- [1] J.A. Pojman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 6284.
- [2] J.A. Pojman *et al.*, *J. Phys. Chem.*, 1992, **69**, 7466.
- [3] J.A. Pojman *et al.*, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, 1992, **33**, 1188.
- [4] J. A. Pojman *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 1044.
- [5] P.M. Goldfeder *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 3474.
- [6] J.A. Pojman *et al.*, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1996, **92**, 2825.

- [7] S. Vicini *et al.*, *Polymers for Advanced Technologies*, 2005, **16**, 293.
- [8] E. Pedemonte *et al.*, "L'utilizzo degli scarti di lavorazione della pietra e del vetro per la produzione di aggregati sintetici mediante polimerizzazione in situ", Memorie del Convegno "La fruizione sostenibile del bene culturale", Firenze, 17 giugno 2005.
- [9] S. Vicini *et al.*, *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, **91**, 3202.