

**UNIVERSITA' DEGLI
STUDI DI PADOVA**
Facoltà di Scienze MM.FF.NN
Facoltà di Ingegneria

**ISTITUTO NAZIONALE
DI FISICA NUCLEARE**
Laboratori Nazionali di Legnaro

In collaborazione con la Federazione Regionale degli Industriali Veneti

**Tesi di MASTER in
“Trattamenti di Superficie per l’Industria”**

**MODIFICAZIONE DELLA MACCHIABILITÀ DI
PIASTRELLE CERAMICHE E PIETRA
NATURALE MEDIANTE SOL-GEL**

Relatori: **Ing. Cesare Pagura**

Dr.ssa Monica Fabrizio

Candidato: **Ing. Enrico Miorin**

N° Matr.: **886706 - CM**

Anno Accademico 2005/06

Indice

Indice	III
Introduzione	V
Capitolo 1: Le piastrelle in grès porcellanato e le pietre naturali	1
1.1 Il grès porcellanato	1
1.1.1 Materie prime e Composizione.....	3
1.1.2 Semilavorati.....	5
1.1.3 Parametri tecnologici fondamentali.....	6
1.1.4 Problematiche tecniche.....	9
1.2 La pietra naturale	11
1.2.1 Il marmo.....	13
1.2.1.1 Carrara.....	14
1.2.1.2 Botticino.....	15
1.2.2 Il limestone.....	16
1.2.3 Il granito.....	17
Capitolo 2: La tecnica sol-gel	21
2.1 Introduzione	21
2.2 Stadi del processo	22
2.2.1 Preparazione della soluzione.....	23
2.2.2 Formatura.....	23
2.2.3 Gelificazione e Fenomenologia Chimica.....	23
2.2.3.1 Idrolisi.....	25
2.2.3.2 Rapporto molare $r = H_2O / Si$	27
2.2.3.3 Condensazione.....	28
2.2.3.4 Effetti del solvente.....	31
2.2.4 Invecchiamento.....	32
2.2.5 Essiccazione.....	33
2.2.6 Stabilizzazione e Densificazione.....	37
2.3 Deposizione	37
2.4 Materiali ibridi organico-inorganici	41
2.4.1 Classi di composti.....	42
Capitolo 3: Messa a punto di trattamenti sol-gel su pietra naturale	47
3.1 Trattamento su limestone	48

3.1.1	Procedura sperimentale.....	48
3.1.1.1	<i>Materiali impiegati.....</i>	48
3.1.1.2	<i>Sintesi dei rivestimenti.....</i>	49
3.1.1.2	<i>Caratterizzazione.....</i>	51
3.1.2	Risultati e discussione.....	51
3.2	Tattamento su marmo.....	53
3.2.1	Carrara.....	54
3.2.1.1	<i>Procedura sperimentale.....</i>	54
3.2.1.2	<i>Risultati e discussione.....</i>	55
3.2.2	Botticino.....	56
3.2.2.1	<i>Procedura sperimentale.....</i>	57
3.2.2.2	<i>Risultati e discussione.....</i>	57
3.3	Tattamento su granito.....	58
3.3.1	Procedura sperimentale.....	58
3.3.2	Risultati e discussione.....	58
Capitolo 4: Messa a punto di trattamenti sol-gel su grès porcellanato.....		61
4.2	Tattamento su piastrelle crude.....	61
4.2.1	Procedura sperimentale.....	62
4.2.1.1	<i>Materiali impiegati.....</i>	62
4.2.1.2	<i>Sintesi dei rivestimenti.....</i>	62
4.2.1.3	<i>Caratterizzazione.....</i>	64
4.2.2	Risultati e discussione.....	65
Conclusioni.....		87
Appendice.....		91

Introduzione

L'obiettivo di questa tesi è stato il miglioramento delle proprietà estetiche di piastrelle commerciali in grès porcellanato e di varie tipologie di pietra naturale, con particolare attenzione all'incremento della resistenza alle macchie.

Piastrelle ceramiche e pietre naturali vengono impiegate come materiale per rivestimenti di carattere estetico e funzionale in ambito edilizio. L'industria che le produce è in continua evoluzione e, nonostante in Italia si stia verificando una contrazione del distretto ceramico, il mercato mondiale è in continua espansione.

All'interno del settore delle piastrelle ceramiche, il grès porcellanato va assumendo un'importanza sempre crescente. Il suo utilizzo si sta progressivamente estendendo da segmenti di mercato estremamente ridotti, per quantità e specializzazione applicativa, a segmenti sempre più diversificati. Infatti, mentre nel passato il prodotto era essenzialmente impiegato in ambiente industriale per le sue eccezionali caratteristiche tecniche, oggi, è utilizzato con volumi sempre crescenti anche in ambiente commerciale e domestico. Questo grazie al recente raggiungimento di notevoli potenzialità estetiche che ne consentono la penetrazione verso utenze più sofisticate. Il suo attuale sviluppo è da attribuirsi alla formulazione di nuove composizioni chimico-mineralogiche associata all'applicazione di più moderne metodologie produttive.

La pietra naturale, invece, è apprezzata soprattutto nel settore architettonico e decorativo dove la valenza estetica è un valore aggiunto fondamentale. Infatti, nonostante i progressi fatti dall'industria ceramica sotto questo aspetto, le peculiari caratteristiche estetiche del prodotto naturale restano ancora insuperate.

Per aumentarne ulteriormente la competitività e rafforzarne la penetrazione in nuovi mercati è fondamentale però migliorare ulteriormente le già eccezionali caratteristiche di questi prodotti andando soprattutto ad aumentarne la resistenza a macchiatura. Infatti il problema della macchiabilità è particolarmente sentito per entrambe le tipologie di materiale e la sua origine è la stessa: la presenza di una porosità aperta in superficie che funge da centro di accumulo dello sporco, la cui rimozione risulta estremamente difficile.

Pertanto, nel corso dell'attività sperimentale la soluzione a questa specifica richiesta è stata individuata nell'occlusione della porosità superficiale e perseguita mediante trattamento dei materiali presi in esame utilizzando la tecnica sol – gel.

La ricerca si è articolata in varie fasi, seguendo due diverse strategie d'intervento per le due diverse tipologie di materiale: con la prima si è andati a lavorare sulle pietre naturali, con la seconda si è intervenuti sulle piastrelle ceramiche al verde.

Nel primo caso si è cercato preliminarmente di eliminare, o quantomeno limitare, la porosità di alcune varietà di pietre naturali mediante deposizione di film inorganici sottili a base di silice ottenuti via sol-gel, che non andassero ad alterare l'aspetto estetico del substrato ceramico. In un secondo momento, partendo dalla considerazione che i liquidi sporcanti sono a base acquosa o oleosa, si è proceduto alla funzionalizzazione dei film mediante utilizzo di precursori ibridi contenenti catene fluorurate idro- e oleorepellenti.

In questa fase sono state sfruttate le competenze acquisite in passato dal gruppo di ricerca dell'Istituto per l'Energetica e le Interfasi del Consiglio Nazionale delle Ricerche presso cui è stato effettuato questo lavoro di tesi. Infatti, lo IENI - CNR era stato coinvolto all'interno del Progetto Finalizzato "Materiali Speciali per Tecnologie Avanzate II" (PF – MSTA II) del CNR, in una unità operativa che si è occupata del miglioramento estetico e funzionale di piastrelle in grès porcellanato levigate. Il lavoro svolto in quella occasione ha fornito un'utile base di partenza per lo sviluppo dei trattamenti sulla pietra naturale.

Nel secondo caso si è cercato di ridurre la porosità aperta in superficie aumentando la vetrificazione dello strato superficiale mediante l'applicazione di soluzioni impregnanti a base di tetraetilortosilicato direttamente sulle piastrelle crude. In questa fase ci si è avvalsi della collaborazione di una industria ceramica che ha fornito gli impasti base e presso cui sono state effettuate le cotture su forno impiegato in produzione.

Per la valutazione della riduzione della sporcabilità sono stati condotti dei test utilizzando come agente macchiante dell'inchiostro di pennarello indelebile seguendo una procedura non normata, ma di comune impiego in ambiente ceramico. Nel caso delle piastrelle ceramiche è stata fatta una quantificazione oggettiva dei risultati ottenuti mediante analisi al colorimetro.

Capitolo 1

Le piastrelle in grès porcellanato e le pietre naturali

1.1 Il grès porcellanato

I materiali lapidei artificiali hanno avuto ed hanno grande importanza nel campo dei materiali da costruzione e per la fabbricazione di manufatti per i più svariati usi. In questa definizione rientrano tutti quei materiali fabbricati a partire da materie prime minerali naturali.

La commissione Beni Culturali-NORMAL ha pubblicato, nel 1998, la Norma UNI 10739 riguardante i termini e le definizioni relativi ai materiali ceramici ed alle tecnologie connesse alla loro preparazione.

Per *ceramica* si intende un "materiale inorganico, non metallico, ottenuto da materie prime minerali, foggiate a freddo e consolidato in modo irreversibile mediante cottura".

Con il termine grès porcellanato si indica sinteticamente una classe di materiali ceramici greificati a superficie non smaltata, ottenuti per pressatura e caratterizzati da una porosità inferiore allo 0,5%, che sono da ritenersi pressoché completamente vetrificati [1,2]. Nella terminologia ceramica grès indica un materiale dalla massa molto compatta, costituito da un insieme di fasi cristalline immerse all'interno di una matrice vetrosa. L'aggettivo porcellanato si rifà al termine porcellana con cui viene indicato il più nobile tra i materiali ceramici.

All'interno dell'industria delle piastrelle ceramiche il grès porcellanato è andato assumendo un'importanza sempre crescente ed è andato espandendosi da segmenti di mercato estremamente ridotti per quantità e specializzazione applicativa ad altri sempre più diversificati e con volumi produttivi in continuo aumento. Infatti, fino a

qualche decennio or sono era conosciuto ed utilizzato solamente in ambienti non domestici per le eccezionali caratteristiche tecniche e in formati piuttosto ridotti. In seguito ha fatto registrare notevoli progressi estetici, divenendo un prodotto dalle possibilità cromatiche e decorative straordinarie.

Tale prodotto non è nuovo, ma trae origine da tecnologie produttive già in uso nel passato, benché oggi superate. Il suo attuale successo su scala mondiale è da attribuirsi all'introduzione di composizioni chimico-mineralogiche innovative, cui è associata l'applicazione di moderne tecnologie che permettono la produzione anche di grandi formati. Tra queste hanno sicuramente avuto un peso rilevante:

- ✓ i progressi nella fase di macinazione, che hanno permesso di miscelare ed omogeneizzare polveri diverse e granulati colorati;
- ✓ le innovazioni nella fase di formatura ad alta pressione, dove grazie alla tecnica isostatica, si è riusciti ad ottenere un prodotto pressato in modo uniforme in tutte le direzioni;
- ✓ le tecniche di decorazione e distribuzione dell'impasto nello stampo, governate da computer;
- ✓ la monocottura rapida in forni continui che limita ritiri e distorsioni geometriche.

La classificazione e la definizione del grès porcellanato secondo le normative ISO 13006 e ASTM ANSI A 137.1 è riportata nelle sottostante tabella:

Assorbimento d'acqua E (%) per piastrelle pressate				
	E ≤ 0,5	0,5 ≤ E ≤ 3	3 ≤ E ≤ 7	7 ≤ E ≤ 18
Pavimento	Molto Vetrificato	Vetrificato	Semi Vetrificato	Non Vetrificato
Rivestimento			Semi Vetrificato	Non Vetrificato

Grazie alla rapida evoluzione della tecnologia produttiva, in realtà i prodotti industriali comunemente presenti sul mercato presentano una porosità media nettamente inferiore a quanto previsto dalla normativa. Infatti, in un prodotto di fascia media la porosità generalmente è inferiore allo 0,1%.

Mentre nei prodotti ceramici a superficie smaltata si riescono a distinguere, in sezione, il supporto, che determina le caratteristiche di resistenza meccanica della piastrella, e lo smalto, che ne determina l'aspetto estetico e le caratteristiche di

usura, nel grès porcellanato superficie e massa sono invece identiche. La piastrella in grès, dunque, presenta una continuità di composizione tra superficie e supporto, e l'usura riportata alla superficie è strato identico al precedente, senza rilevanti conseguenze sulle caratteristiche estetiche e funzionali del rivestimento. In ogni caso, il grès porcellanato tra tutti i materiali ceramici per pavimentazione è il più resistente ad ogni tipo di usura, grazie alla elevata durezza superficiale. Inoltre, ha ottime caratteristiche di ingelività, ottima resistenza meccanica sia a flessione sia a compressione, elevatissime qualità igieniche, buona resistenza all'attacco chimico e discreta resistenza alle macchie.

Nonostante questo insieme di proprietà eccezionali, negli ultimi anni si è andato diffondendo il prodotto smaltato soprattutto per rispondere alle sempre più elevate richieste di resistenza alla macchiabilità ed alla sporcabilità per usi nel settore domestico e commerciale.

1.1.1 Materie prime e Composizione

Gli impasti per le varie tipologie di grès porcellanato sono costituiti essenzialmente dall'insieme di alcuni tipi di minerali differenti, ciascuno dei quali esercita una sua funzione specifica. In particolare, le materie prime di tipo argilloso conferiscono plasticità all'impasto, mentre quelle complementari, non plastiche, conferiscono proprietà accessorie come ad esempio buona fusibilità, funzionalità smagranti o strutturali.

Alla prima tipologia appartengono minerali argillosi di tipo caolinitico, illitico o montmorillonitico, dalle caratteristiche plastiche più o meno rimarcate in relazione alla loro struttura mineralogica ed alla granulometria delle particelle. I minerali con funzione fondente sono rappresentati da feldspati e feldspatoidi, talco, ma anche euriti e pegmatiti. I minerali che apportano proprietà refrattarie a funzione strutturale sono le quarziti in genere ed il quarzo in particolare. Il corretto rapporto tra i vari componenti è funzione della natura mineralogica delle argille, della loro granulometria e della loro reattività nei confronti dei materiali fondenti.

Tutte le materie prime presentano la caratteristica di avere basse concentrazioni di ossidi cromofori come l'ematite (Fe_2O_3) o la titania (TiO_2), onde evitare che il materiale assuma tonalità giallastre o altre alterazioni cromatiche del colore naturale dell'impasto che interferirebbero con la colorazione da parte di pigmenti.

La seguente tabella fornisce dei tipici intervalli di composizione chimica espressa come percentuale in peso di alcune materie prime idonee all'ottenimento del grès porcellanato.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P.F.	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
Caolino	48/50	35/38	12/13	0,3/0,7	0,3/0,6	0,1/0,3	0,2/0,4	0,0/0,4	0,2/0,3
Argilla Plastica	62/66	23/27	6/7	1,3/1,6	0,5/0,8	0,2/0,4	0,3/0,5	0,5/0,8	0,3/0,6
Feldspato	69/71	18/20	0,5	1,0/1,5	6/7	0,2/0,4	0,2/0,4	0,1/0,3	0,0/0,5
Quarzo	97/98	0,5/1,0	0,2	-	0,1/0,3	-	0,2/0,4	0,1/0,2	0,1/0,2
Talco	51/52	8/9	7/8	0,1/0,3	-	0,2/0,4	0,5/0,7	0,2/0,4	29/31

L'argilla plastica fornisce le caratteristiche plastiche in verde (vale a dire prima della fase di cottura) come la lavorabilità alla pressa e la resistenza meccanica dopo l'essiccamento.

Il caolino è complementare all'argilla per quanto attiene le caratteristiche in crudo e serve per aumentare il contenuto di allumina. La decomposizione delle caoliniti in fase di cottura da origine ad una modesta quantità di mullite.

Il feldspato, oppure il talco in piccole quantità, funge da fondente alle tipiche temperature di cottura (1180 ÷ 1220 °C).

Il quarzo, quando partecipa alla fusione con i feldspati, serve ad equilibrare la viscosità ed i flussi viscosi; quando, al contrario, non partecipa alla fusione funge da matrice base della fase cristallina presente nel prodotto finito, insieme alla mullite.

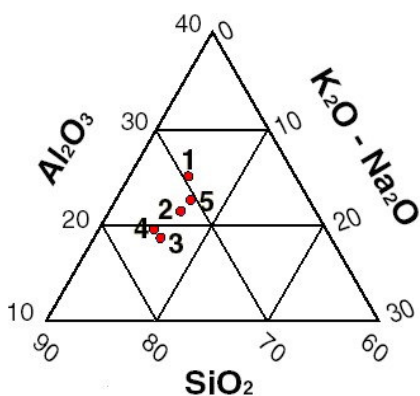
Il grès porcellanato nella sua concezione attuale deriva dal tradizionale grès chimico, che veniva cotto in forni a tunnel con cicli di 40 ÷ 50 ore. L'evoluzione nella formulazione chimica e nelle tecnologie produttive hanno accresciuto il contenuto tecnologico del prodotto permettendo anche cicli di cottura estremamente ridotti.

In tabella è riportata la composizione chimica di un tipico impasto, cosiddetto di base, idoneo per cicli di cottura di 50 ÷ 70 minuti a temperature di 1190 ÷ 1220 °C.

Componente	Percentuale in peso
Caolino	12 / 18
Argilla Plastica	27 / 32
Feldspato	42 / 48
Quarzo	5 / 10
Talco	0 / 3

Per la produzione di piastrelle decorate con sali solubili, invece, è preferibile disporre di supporti molto bianchi, detti superbianchi, per esaltare intensità e tonalità cromatiche. Per la produzione di questo tipo di materiale, all'impasto base vengono aggiunte materie prime quali ad esempio silicato di zirconio e allumina anidra. Tali materie prime, che hanno caratteristiche refrattarie, vengono generalmente inserite nella formulazione dell'impasto base in parziale sostituzione del quarzo.

Nel diagramma ternario e nella tabella sottostanti sono evidenziate alcune formulazioni tipiche per le tipologie di impasto menzionate.



Impasto	1	2	3	4	5
Componente					
SiO₂	65	67	71	68	64
Al₂O₃	24	21	18	18	21
K₂O	1,5	1,7	1,8	1,4	2,9
Na₂O	3,0	4,5	4,0	3,5	3,9
CaO + MgO	0,1	0,8	0,9	0,7	0,7
Fe₂O₃ + TiO₂	0,3	0,8	0,9	0,6	1,0
ZrO₂	-	-	-	4,4	3,1
I.L.	6,1	4,2	3,4	3,4	3,4

Impasti: 1) Grès chimico; 2-3) Grès porcellanato, impasti base; 4-5) Grès porcellanato, impasti superbianco.

1.1.2 Semilavorati

Le materie prime sono macinate e lavorate per ottenere impasti per la pressatura con caratteristiche desiderate. Le tipologie di semilavorati sono divise in:

1. Atomizzati:

La granulometria ideale per questa tipologia di polveri è del tutto analoga a quella impiegata comunemente per le altre produzioni di piastrelle. Una tipica

distribuzione granulometrica di un comune impasto è riportata nella tabella sottostante.

Intervallo dimensionale (μm)	Frazione % ritenuta sul setaccio
> 600	1
600 ÷ 425	9
425 ÷ 300	10
300 ÷ 250	42
250 ÷ 180	17
180 ÷ 125	14
< 125	7

2. Rigranulati

Il processo di rigranulazione permette l'aumento delle dimensioni dei grani, da quelle iniziali caratteristiche dell'atomizzato (0,1 ÷ 0,8 mm) fino ad arrivare a dimensioni di 2 ÷ 8 mm, in funzione del tipo di processo impiegato.

Esistono due diversi sistemi di rigranulazione: *a secco (scaglie)*, con cui si ottengono granuli molto compatti, contenenti pressoché la stessa umidità delle polveri atomizzate di partenza, costituiti da scaglie a spigoli vivi (peso specifico di 1,2 ÷ 1,4 g/cm³); oppure un sistema *ad umido*, che permette di ottenere granuli con forme rotondeggianti (dimensioni 1 ÷ 8 mm) con peso specifico generalmente superiore rispetto a quello dell'atomizzato (1,15 ÷ 1,30 g/cm³). Per non incorrere in problemi in fase di pressatura, per entrambe queste tipologie la percentuale che può essere miscelata con l'atomizzato di base non supera il 25 ÷ 30%.

3. Micronizzati

Per la realizzazione di particolari tipi di prodotti, è utile adoperare polveri superfini (micronizzati), ottenute per frantumazione di atomizzati tramite appositi dispositivi. In genere, i micronizzati presentano una granulometria inferiore a 125 μm .

1.1.3 Parametri tecnologici fondamentali

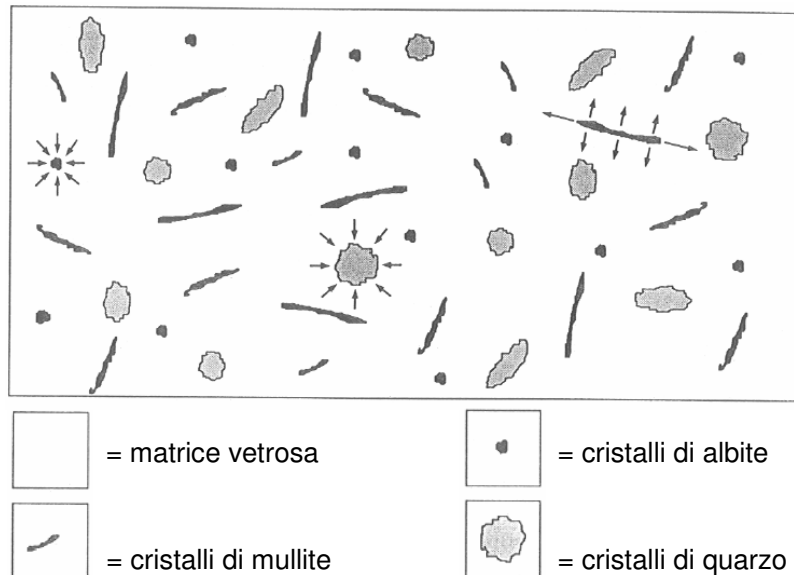
I principali parametri tecnologici che svolgono un ruolo fondamentale nel corso del processo sono:

✓ *Il grado di macinazione:* per ottenere dopo cottura un materiale completamente vetrificato e denso il valore del residuo della barbotina dopo macinazione deve essere molto contenuto (0,5 ÷ 1% a cui corrispondono diametri medi delle particelle di 15 ÷ 20 µm). Infatti, la ridotta granulometria aumenta la reattività delle particelle in quanto aumenta la loro superficie specifica.

✓ *La densità in crudo:* in fase di pressatura è opportuno raggiungere il massimo grado possibile di compattazione in crudo delle polveri. In genere, dopo pressatura, si ottengono valori di densità di 1,95 ÷ 2,00 g/cm³.

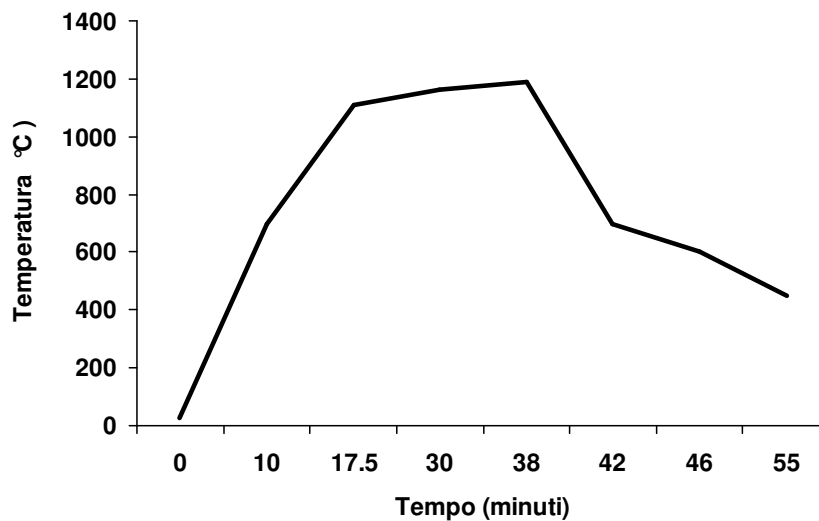
✓ *Ciclo e temperatura di cottura:* la cottura è la fase che porta a compimento il processo. Per ottenere materiali vetrificati a bassissima porosità con la cottura rapida sono impiegati cicli di 50 ÷ 70 min e temperature di cottura di circa 1200 ÷ 1230 °C.

Prendendo in considerazione un tipico impasto base, durante la cottura si assiste alla scomparsa dei minerali caolinitici (tra i 500 e i 600 °C) e dei feldspati (a T > 1150 °C), mentre aumenta la fase amorfa. Raggiunti i 1200 °C, si registra la presenza di una nuova fase cristallina, la mullite. La struttura finale sarà sostanzialmente rappresentata da grani residuali di quarzo e da piccoli cristalli di mullite inclusi in una fase amorfa vetrosa. Il grado di sinterizzazione ottimale per le piastrelle completamente greificate è funzione della reattività dei componenti argillosi e dell'azione sinergica di vetrificazione sviluppata dai feldspati e dalla fase vetrosa che si va gradualmente formando. Tale parametro può essere seguito misurando il ritiro lineare, l'assorbimento d'acqua e la porosità residua in funzione della temperatura di cottura.



Nella figura precedente è rappresentata l'evoluzione della microstruttura di un generico impasto base durante il consolidamento nel corso della cottura.

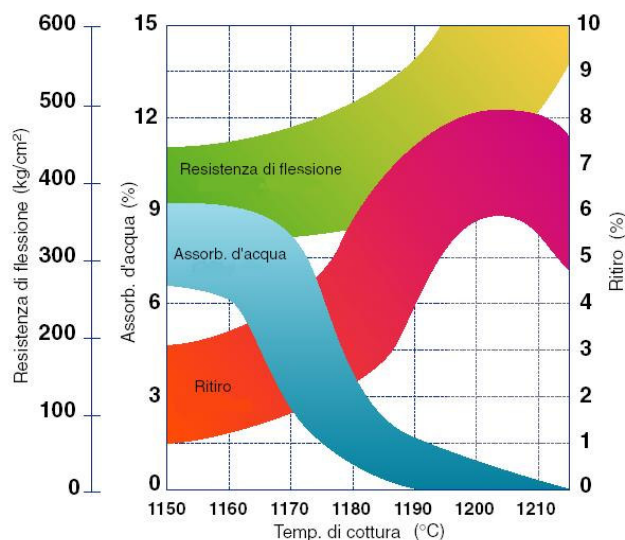
L'energia termica, responsabile delle reazioni tra i componenti, è definita dalla curva di cottura, di cui un esempio è riportato nella figura sottostante, che è disegnata in modo da fornire in ogni istante la quantità di energia sufficiente affinché le reazioni avvengano in modo graduale, in relazione anche alla geometria del pezzo.



I cicli di cottura attualmente in uso per il grès porcellanato variano dai 33 minuti richiesti per la cottura dei formati e degli spessori più ridotti (ad es. 20 x 20 cm, spessore 7 mm) ai circa 100 minuti necessari per i grandi formati a spessore elevato (ad es. 100 x 100 cm, spessore 15 mm).

A causa dell'abbondante presenza di fasi vetrose a bassa viscosità, la deformabilità delle piastrelle può essere critica a temperature maggiori di 1230 ÷ 1250°C, per cui le temperature massime di cottura variano tra 1180 e 1220°C in funzione delle caratteristiche di composizione dell'impasto, nonché del grado di macinazione della barbotina, della compattazione delle polveri pressate, ecc. I recenti forni a rulli studiati per le alte temperature permettono il mantenimento delle condizioni di cottura e quindi della temperatura prestabilita entro limiti molto rigidi. L'impiego del controllo computerizzato, abbinato all'utilizzo di software sofisticati permette di conoscere e di correggere in tempo reale i dati produttivi e le condizioni di cottura.

Il grafico riportato nella figura sottostante, invece, visualizza schematicamente la dinamica delle variazioni di resistenza a flessione, ritiro in cottura ed assorbimento d'acqua ottenibili per diverse temperature di cottura.



1.1.4 Problematiche tecniche

Tra tutte le tipologie di piastrelle ceramiche, il grès porcellanato è quella che presenta le migliori caratteristiche tecniche. Infatti, è costituito di fasi cristalline ad elevata durezza immerse in una matrice vetrosa. Una sua ulteriore evoluzione tecnica, intesa ad incrementarne ulteriormente le prestazioni estetiche e funzionali, può apparire, almeno sotto il profilo commerciale, superflua o non strettamente necessaria.

Dal punto di vista tecnico va invece sottolineato come essendo un materiale ceramico eterofasico presenti una microporosità intrinseca, dovuta all'impossibilità di colmare, anche nel caso di cottura prolungata, i vuoti esistenti tra le particelle solide cristalline e la fase vetrosa circostante. Anche se il grès porcellanato presenta una microporosità veramente ridotta, la presenza di vuoti può dare origine a fenomeni più o meno marcati di sporcabilità e macchiabilità del prodotto.

Generalmente i valori di porosità aperta sono molto contenuti (circa 0,1% in termini di acqua assorbita e 0,5% secondo la porosimetria a mercurio), la superficie delle piastrelle non manifesta quindi particolari problemi di macchiabilità nei confronti di un gran numero di agenti macchianti. Infatti, i prodotti presenti in commercio generalmente superano brillantemente i test prescritti dalla norma ISO 10545.14 sulla macchiabilità delle piastrelle commerciali. Tale norma prevede l'impiego di

agenti macchianti quali ossido di cromo (Cr_2O_3) e ematite (Fe_2O_3) dispersi in tributirina, nonché di liquidi come iodio e olio di oliva. Al contrario, difficilmente viene superato il test che prescrive la macchiatura della piastrella con inchiostro nero indelebile. Questo tipo di prova è comunemente impiegato nell'industria ceramica anche se non esiste una norma precisa che la regolamenti.

Il problema sussiste in particolar modo per la tipologia di piastrelle levigate. Infatti, nel corso della levigatura e della successiva lucidatura viene asportato uno strato superficiale di $0,5 \div 1,0$ mm a seconda del formato, senza modificarne in modo considerevole le caratteristiche meccaniche ed esaltando nel contempo notevolmente l'aspetto estetico delle piastrelle, incrementandone le possibilità di utilizzo. La brillantezza è molto apprezzata per determinate destinazioni d'uso, ma l'operazione di levigatura fa affiorare in superficie i pori chiusi, che prima erano presenti internamente al corpo ceramico, come altrettanti pori aperti. La percentuale volumetrica della porosità interna tipicamente può arrivare fino al 6% e con dimensioni dei pori comprese tra 1 e 10 μm . L'energica azione di levigatura può inoltre portare alla formazione di microcricche all'interno della matrice vetrosa. Rispetto alle piastrelle non levigate, aumenta quindi il numero dei centri di accumulo di sporco di difficile rimozione e, pertanto, peggiorano la resistenza alla macchiabilità e la pulibilità. Per questo motivo il grès porcellanato lucidato necessita di trattamenti protettivi sia prima sia dopo la posa.

Esistono numerose possibilità di intervento, alcune delle quali correntemente adottate, per ridurre gli effetti o l'incidenza stessa delle microporosità residue sulle prestazioni del prodotto in condizioni di esercizio. È stato dimostrato che la penetrazione di agenti macchianti e la rimozione degli stessi è strettamente correlata alla forma e al diametro dei pori. Infatti, pori aperti di dimensioni relativamente elevate favoriscano una facile pulizia del prodotto, determinando però un decadimento visivo della superficie. Al contrario, pori di dimensioni estremamente ridotte possono risolvere il problema, ostacolando o in alcuni casi impedendo l'intrusione di sostanze estranee. Pertanto, una delle possibili soluzioni per migliorare le caratteristiche del prodotto è perseguire questa seconda strada.

Per incrementare il grado di densificazione del materiale è possibile agire sulla formulazione dell'impasto e sulla regolazione dei parametri di lavorazione, ad esempio mediante:

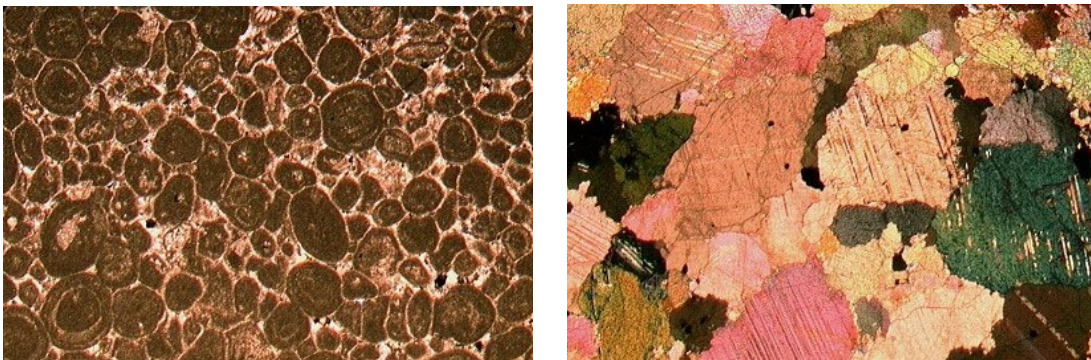
- ✓ un aumento della superficie specifica dei componenti l'impasto, agendo sul grado di macinazione specie dei materiali duri (quarzo e feldspati);
- ✓ un aumento della compattazione delle polveri, con l'impiego di alte pressioni di formatura;
- ✓ l'utilizzo di fondenti più energici, compatibilmente con la stabilità chimico-fisica degli impasti e la loro tendenza alla deformazione piroplastica;
- ✓ un aumento dei tempi e delle temperature di cottura.

Questo tipo di soluzioni comporta però un non trascurabile aumento dei costi di produzione e ciò può determinare una perdita di concorrenzialità del prodotto all'interno di un mercato mondiale in cui la competizione con i Paesi in via di sviluppo si fa ogni giorno più agguerrita.

1.2 La pietra naturale

La determinazione della composizione mineralogica di una pietra naturale è molto importante per la sua conoscenza e la sua classificazione, ma non è sufficiente a determinarne le caratteristiche strutturali, estetiche e funzionali.

La struttura, vale a dire la forma dei singoli minerali componenti una roccia, le loro dimensioni ed il modo di aggregarsi, è caratteristica di ogni tipo di pietra. Rocce con eguale associazione mineralogica ed eguale composizione chimica possono avere strutture diverse come risulta evidente considerando ad esempio la struttura di un calcare di Viggiù e di un marmo di Carrara nella seguente figura.



Nelle immagini sono evidenziate le strutture di un calcare di Viggiù, a sinistra, e di un marmo di Carrara, a destra.

Entrambe le pietre sono costituite per la quasi totalità da calcite e la loro composizione chimica è quasi esclusivamente rappresentata da carbonato di calcio. La loro struttura risulta tuttavia completamente diversa: nel calcare si nota una

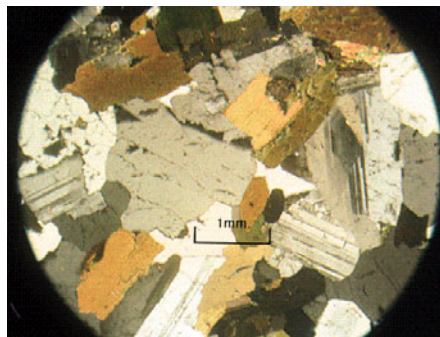
struttura oolitica (presenza di ooliti, corpuscoli sferici e subsferici), nel marmo si osserva una struttura granoblastica in cui i cristalli di calcite sono disposti a mosaico.

Le rocce possono essere classificate secondo vari sistemi [3, 4]:

- ✓ in base alle proprietà fisico-meccaniche: rocce coerenti, compatte, incoerenti, sciolte;
- ✓ in base alla composizione: rocce monomineraliche, polimineraliche;
- ✓ in base all'origine: rocce endogene cioè formatesi all'interno della Terra, rocce esogene cioè formatesi sulla superficie terrestre;
- ✓ in base alla genesi: **1. rocce magmatiche o ignee** (formatesi per cristallizzazione di un magma); **2. rocce sedimentarie** (formatesi in seguito al deposito di materiale proveniente dalla degradazione di altre rocce); **3. rocce metamorfiche** (formatesi in seguito alla trasformazione di altre rocce sotto l'azione di agenti esterni quali pressione e temperatura).

1. Le *rocce magmatiche* sono costituite essenzialmente da: quarzo, ortose, plagioclasio, miche, anfiboli, pirosseni, olivina, feldspatoidi. Si distinguono le rocce plutoniche (o intrusive) e le rocce vulcaniche (o effusive).

Le rocce plutoniche, grazie alla lentezza con cui procede la cristallizzazione, sono caratterizzate da strutture granulari (vedi figura sottostante).



Le pietre vulcaniche, invece, per la rapidità con cui si raffredda il magma hanno struttura porfirica, caratterizzata da una massa di fondo composta da minutissimi cristalli in cui sono inclusi pochi grandi cristalli ben formati (fenocristalli).

2. Le *rocce sedimentarie* sono costituite da quasi tutti i minerali presenti nella precedente classe con aggiunta di calcite, dolomite e gesso.

Si distinguono due gruppi: le rocce detritiche e le rocce di precipitazione chimica e biochimica. A loro volta le rocce detritiche o clastiche si suddividono in quattro gruppi: conglomerati, arenarie, argille, tufi. Le rocce di sedimentazione chimica e biochimica, invece, si suddividono in: calcari (costituite quasi esclusivamente da

calcite, vale a dire carbonato di calcio), dolomie (che contengono invece, in quantità preponderante, il minerale dolomite), evaporiti (rappresentate in gran parte dal gesso e dalla salgemma) e, infine, marne (che contengono una percentuale preponderante di argilla).

3. Le *rocce metamorfiche* sono costituite da tutti i precedenti minerali con aggiunta di altri minerali caratteristici (granato, serpentino, ecc.).

Tutte le rocce possono essere soggette al metamorfismo. Nelle pietre metamorfiche, a differenza di quanto avviene nelle rocce magmatiche, i minerali cristallizzano contemporaneamente, assumendo quindi una forma irregolare (alotriomorfi) e una struttura cristalloblastica. Una tessitura tipica delle rocce metamorfiche è la *scistosità*, vale a dire la possibilità di una roccia di dividersi in lastre sottili secondo piani subparalleli. Altre tessiture caratteristiche sono: *massiccia* (granuli senza orientazione), *zonata* (bande parallele differenti per struttura e colore), *occhiadina* (grossi noduli chiari circondati da sottili bande scure).

A differenza della classificazione petrografia, la **Classificazione Commerciale** considera invece criteri diversi quali la lucidabilità, la lavorabilità, ecc. Secondo tali criteri le pietre naturali si dividono in:

- ✓ *Graniti*, che sono pietre resistenti di natura silicatica, lucidabili (granito, diorite, gabbro, sienite; porfido, andesite; gneiss, granulite);

- ✓ *Pietre* propriamente dette, che sono pietre compatte o porose, non lucidabili (basalto, trachite; conglomerato, arenaria, argilla, tufo, calcare tenero, dolomia; fillade, micascisto, quarzite, serpentinite, anfibolite);

- ✓ *Marmi*, che sono pietre compatte di natura carbonatica, lucidabili (marmo, calcescisto; calcare compatto);

- ✓ *Travertini*, che sono pietre ricche di cavità, compatte, lucidabili (travertino).

1.2.1 Il marmo

Il marmo, vocabolo che deriva dal greco *marmaros* e significa pietra splendente, è una roccia metamorfica composta prevalentemente di carbonato di calcio (CaCO_3).

È stato impiegato sin dall'antichità sia come materiale per la scultura sia per scopi edilizi ed architettonici. Il termine marmo viene genericamente utilizzato anche per indicare altre pietre "lucidabili", ossia pietre le cui superfici possono essere rese riflettenti attraverso le operazioni meccaniche di levigatura e lucidatura.

Il marmo si forma attraverso un processo metamorfico da rocce sedimentarie, quali il calcare o la dolomite, che provoca una completa ricristallizzazione del carbonato di calcio di cui sono in prevalenza composte e danno luogo ad un mosaico di cristalli di calcite o di dolomite. L'azione combinata di temperatura e pressione, durante la trasformazione della pietra sedimentaria in marmo, porta alla progressiva cancellazione delle strutture e tessiture originariamente in essa presenti, con la conseguente distruzione di qualsiasi fossile o stratificazione sedimentaria presenti nella roccia originaria.

Il basso indice di rifrazione della calcite, che permette alla luce di "penetrare" nella superficie della pietra prima di essere riflessa, dà a questo materiale (in particolare ai marmi bianchi) una speciale luminosità. Il suo colore dipende dalla presenza o meno di impurità minerali (ad esempio argilla, limo, sabbia, ossidi di ferro, noduli di selce, ecc.), che possono trovarsi all'interno della roccia sedimentaria originaria sotto forma di granuli o in strati. Nel corso del processo metamorfico tali impurità possono spostarsi all'interno del materiale e ricristallizzare a causa della pressione e del calore. I marmi bianchi, ad esempio, derivano dalla metamorfizzazione di rocce calcaree prive di impurità.

Il marmo, dopo estrazione dalle cave per mezzo di seghe diamantate, oppure utilizzando la tecnologia dell'acqua pressurizzata, può essere lavorato a forma di lastre piane. Queste generalmente hanno spessori che variano da un minimo di 1 cm, fino ad un massimo di circa 30 cm. Infatti, lastre con spessore inferiore al centimetro risulterebbero eccessivamente fragili, scarsamente resistenti a sforzi di flessione e taglio.

Il principale utilizzo delle lastre di marmo è l'impiego come materiale per finiture pregiate, ad esempio per rivestire pavimentazioni e talvolta pareti. Una delle principali problematiche relative ad un suo utilizzo in questo campo è dovuta al fatto che, trattandosi di un materiale poroso tende ad assorbire sostanze e liquidi macchianti, ecco perché è particolarmente importante eseguire dei trattamenti protettivi specifici prima e dopo la messa in opera.

1.2.1.1 Carrara

Il marmo di Carrara (per i Romani *marmor lunensis*, "marmo lunense") è un tipo di marmo estratto dalle cave delle Alpi Apuane nel territorio di Carrara ed è universalmente noto come uno dei marmi più pregiati.

Il marmo delle Apuane, in particolare, è composto di rocce carbonatiche con una tipica struttura saccaroide, dovuta a ricristallizzazione in seguito al metamorfismo. Il colore è normalmente bianco ma in talune tipologie può essere tendente all'avorio oppure può contenere diverse tonalità di grigio. Il marmo detto "statuario" è quello con la maggiore purezza ed è il più famoso. Altre tipologie possono presentare venature di vario aspetto ed intensità oppure rade e tenui sfumature.

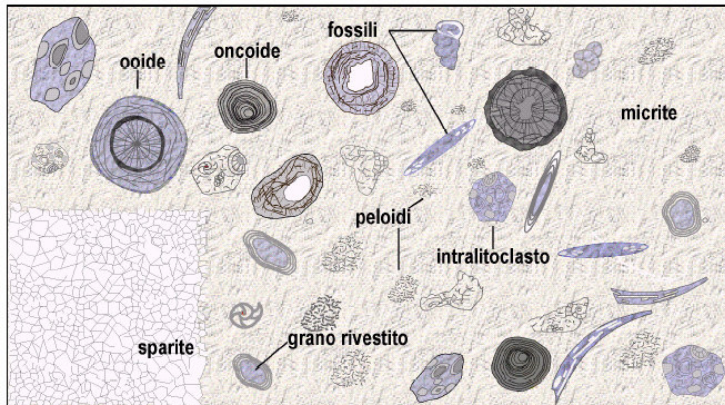
Questo tipo di pietra è molto compatta e poco porosa, infatti i tipici coefficienti di imbibizione di questo materiale variano da 0,1 a 0,2% in peso.



A sinistra Bianco Carrara; a destra Carrara Statuario

1.2.1.2 Botticino

Il Botticino è un marmo che viene estratto da una formazione calcarea nota con il nome di Corna, nel Bresciano. Le tipologie commerciali sono riconducibili a "Botticino Classico", estratto nel Comune di Botticino, e "Semiclassico" e "Fiorito", estratti tra Nuvolera e Serle. La roccia è costituita prevalentemente da fango carbonatico (CaCO_3) con diversi gradi di dolomitizzazione ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) nei vari banchi estratti lungo la successione stratigrafica. In particolare, il maggior grado di dolomitizzazione si riscontra nella varietà "Botticino Fiorito". Si tratta di una pietra micritica (calcere microcristallino), contenente inclusioni quali intraclasti, ooidi, pellets ed anche fossili di varia natura (vedi immagine sottostante). L'aspetto e la varietà cromatica del marmo variano in funzione sia della composizione chimica sia della concentrazione delle inclusioni. Il colore può variare dal bianco-avorio al beige, e frequentemente si notano suture stilolitiche che danno al marmo una peculiare e molto apprezzata caratteristica ornamentale.



Dal punto di vista strutturale presenta ottime caratteristiche meccaniche per quanto riguarda la resistenza a compressione, a flessione e ad usura. Inoltre è resistente al gelo ed impiegabile anche in ambienti esterni poiché è una roccia molto compatta, non molto porosa e con un limitato assorbimento d'acqua (generalmente compresa nell'intervallo 0,5 ÷ 1,7 % in peso, in funzione della varietà). La presenza di una non trascurabile porosità, però, la rende macchiabile.



A destra Botticino Classico; a sinistra Botticino Fiorito

1.2.2 Il limestone

Il limestone è una roccia sedimentaria formatasi per accumulo di materiale organogeno o materiale di precipitazione chimica e biochimica, composta principalmente da calcite (CaCO_3). La sua struttura è simile al travertino, ma a porosità più elevata. Grazie alla sua facilità di lavorazione è un materiale comunemente impiegato con funzioni architettoniche soprattutto in zone umide.

Al suo interno possono essere presenti quantità variabili di silice sotto forma di selce o silice microcristallina. Inoltre contiene quantità variabili di argilla, limo e sabbia, dispersi omogeneamente oppure in noduli o, ancora, stratificati.

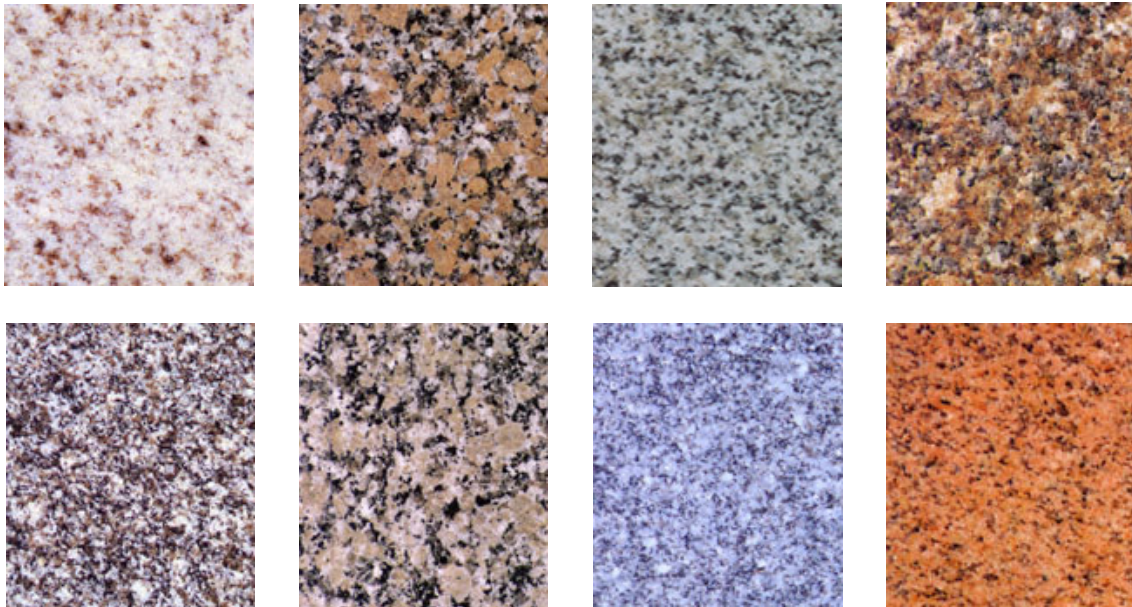
L'elevata porosità lo rende completamente permeabile all'acqua.



1.2.3 Il granito

Il vocabolo granito deriva dal latino *granum*, in relazione alla struttura granulare tipica di questa tipologia di pietre.

È una roccia plutonica acida (quindi con contenuto in silice > 66% [4]) costituita principalmente da quarzo, feldspati alcalini come ortoclasio e plagioclasio (albite - oligoclasio), biotite e minerali accessori quali magnetite, granato, zircone e apatite. In particolare il quarzo costituisce il componente fondamentale. Una tipica composizione in peso, ad esempio, potrebbe essere la seguente: SiO₂ 72%, Al₂O₃ 14%, K₂O 4%, Na₂O 3,7%, CaO 1,9%, FeO 1,7%, Fe₂O₃ 1,2%, MgO 0,8%, TiO₂ 0,4%, P₂O₅ 0,2%, MnO 0,1%.



Ha una tipica struttura granulare idiomorfa caratterizzata dalla presenza di minerali ben visibili a occhio nudo, con dimensioni della grana che possono andare da media a grossa. Il colore dipende generalmente da quello dell'ortoclasio presente

ed è variabile da bianco, a rosa, a rosso, ad azzurro. La punteggiatura nera che spesso si riscontra è dovuta alla biotite che è una mica contenente ossidi di ferro e magnesio.

Il granito è un materiale duro e tenace e per queste sue caratteristiche è molto diffuso come pietra da costruzione.

Bibliografia

- 1 SACMI, Tecnologia ceramica applicata, vol. I e vol. II.
- 2 Pagina web dell'industria SACMI:
<http://www.sacmi.com/FilePdf/1/2/0.632134904867656250.pdf>.
- 3 Bugini R., Folli L., "Lezioni di petrografia applicata", dal sito web dell'Istituto per la Conservazione e la Valorizzazione dei Beni Culturali del CNR:
http://www.icvbc.cnr.it/didattica/petrografia/lezioni_petrografia.htm.
- 4 Lustrino M., "Corso di Petrografia con elementi di Mineralogia", dal sito web della Società Italiana di Mineralogia e Petrologia: <http://simp.dst.unipi.it/>

Capitolo 2

Il Processo Sol - Gel

2.1 Introduzione

La tecnica sol-gel [1] permette di realizzare dei materiali le cui proprietà chimiche, fisiche e meccaniche possono essere modulate a livello molecolare per ottenere prodotti con caratteristiche di composizione, microstruttura e topologia mirate.

Tradizionalmente per fabbricare del vetro si riscalda una miscela di polveri fino a fusione, tipicamente tra 1300 e 1500 °C secondo la composizione della miscela. La tecnica sol - gel può ugualmente condurre alla produzione di vetro, ma attraverso una via completamente diversa e a temperature enormemente inferiori. Infatti, materiali allo stato amorfo vetroso o policristallino sono prodotti attraverso una serie di reazioni di polimerizzazione che avvengono a temperature al di sotto dei 100 °C. Il solido poroso che si ottiene alla fine del processo può essere convertito in un materiale denso mediante trattamento termico.

È possibile sintetizzare una vasta gamma di materiali che comprende ossidi, singoli o multicomponente, materiali ceramici quali nitruri e carburi, materiali a base di fluoruri e calcogenuri, nonché materiali compositi. Inoltre, poiché le reazioni avvengono esattamente nelle stesse condizioni di “chimica dolce” in cui avvengono numerosissime reazioni della chimica organica, la tecnica ha reso possibile lo sviluppo di un intero nuovo ambito di ricerca come quello dei materiali compositi ibridi organico-inorganici.

La presenza di componenti organiche permette di allargare lo spettro di materiali accessibili, di modificare le proprietà meccaniche, morfologiche, contribuire

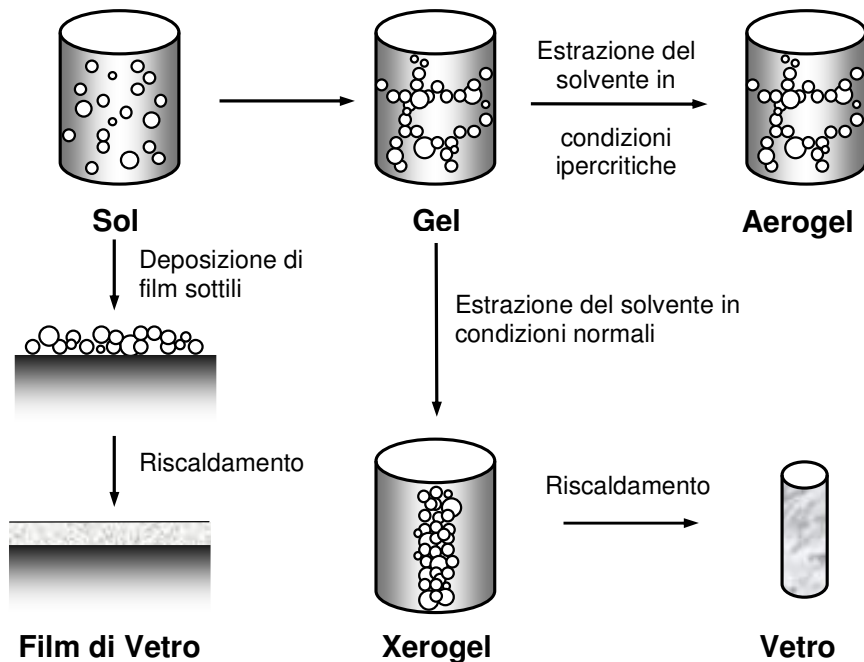
a proprietà chimiche o fisiche particolari, come ad esempio modulare il bilancio idrofilico / idrofobo del materiale, modificare la reattività chimica o biochimica.

2.2 Stadi del processo

Il processo sol - gel può essere descritto in maniera schematica con una serie di stadi generici [1, 2] che comprendono:

1. Preparazione della soluzione;
2. Formatura;
3. Gelificazione;
4. Invecchiamento;
5. Essiccazione;
6. Stabilizzazione chimica.

Il metodo prevede, pertanto, la simultanea presenza di fenomeni chimici (preparazione della soluzione, gelificazione) e operazioni fisiche (deposizione, formatura, essiccazione e densificazione). Il controllo del processo può essere piuttosto complesso in quanto i vari parametri in gioco si influenzano vicendevolmente.



Schematizzazione del processo sol - gel.

2.2.1 Preparazione della soluzione

La procedura di sintesi consiste nella preparazione di una soluzione di precursori che richiede l'utilizzo di vari reagenti: uno o più precursori, un solvente, acqua e, eventualmente, un catalizzatore. Il catalizzatore può essere necessario per innescare una serie di reazioni di idrolisi e policondensazione. I precursori più comunemente usati sono alcossidi di metalli, ma sono anche comunemente utilizzati sali di natura sia organica, sia inorganica. Le reazioni di idrolisi e condensazione avvengono simultaneamente e portano alla formazione di oligomeri e polimeri di ossido metallico che possiedono gruppi idrossilici e/o alcossidici residui.

La soluzione in cui sono disperse le strutture polimerizzate che vanno formandosi costituisce un sol, vale a dire una sospensione colloidale di particelle solide in un liquido.

2.2.2 Formatura

Col metodo sol - gel è possibile produrre oggetti della forma desiderata poiché il processo di gelificazione può essere fatto avvenire dopo che il sol è stato versato in uno stampo. Alternativamente, grazie alla sua viscosità, il sol può essere depositato sotto forma di film; la gelificazione in questo caso viene ottenuta per rapida evaporazione del solvente. Si possono produrre anche polveri di elevata purezza ed omogeneità su scala molecolare, controllandone anche la forma e le dimensioni, nonché fibre per applicazioni specifiche, ad esempio nel campo della fotoelettronica.

2.2.3 Gelificazione e Fenomenologia Chimica

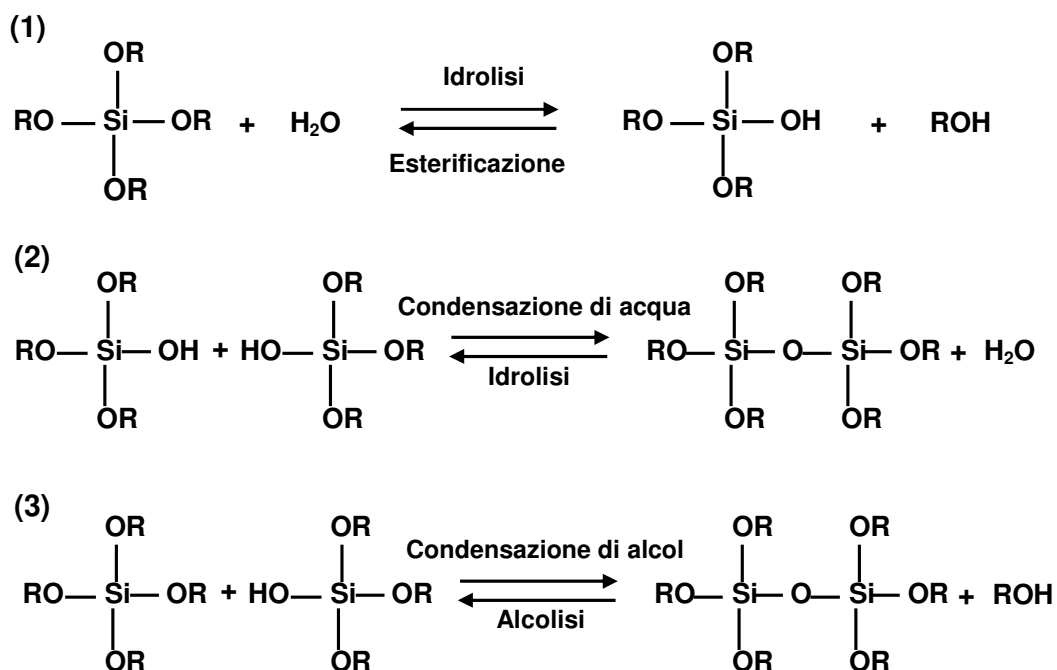
Il processo di gelificazione inizia con la formazione di aggregati frattali che crescono singolarmente in soluzione fino a diventare un gel quando si collegano tra loro a formare un unico aggregato, chiamato "*spanning cluster*", che occupa l'intero volume formando un reticolo tridimensionale. Con il procedere delle reazioni, gli aggregati residui si connettono progressivamente al reticolo principale aumentando la rigidità del gel. Hench e West hanno ulteriormente perfezionato tale concetto dicendo che un sol diventa gel quando la sua risposta ad uno stress applicato si trasforma da viscosa ad elastica [2].

Un gel è costituito di due fasi continue, una solida e una liquida, di dimensioni colloidali. Pertanto, è possibile compiere un percorso all'interno del gel passando da

un qualsiasi punto solido del campione ad un altro restando sempre nel solido, ossia senza il bisogno di attraversare la fase liquida; analogamente è possibile fare la stessa cosa nel caso del liquido.

Esaminiamo più in dettaglio la fenomenologia chimica delle reazioni di idrolisi e condensazione di alcossidi metallici, facendo principalmente riferimento al caso del tetraetilortosilicato (TEOS, $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$).

Gli alcossidi sono composti del tipo $\text{M}(\text{OR})_z$ dove M è un metallo o metalloide ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Al}, \text{Sn}, \text{Ce}, \dots$), R è un gruppo alchilico ($\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$) e z è lo stato di ossidazione del metallo. Le reazioni di idrolisi e condensazione di tetra-alcossidi di silicio si possono schematizzare come segue:



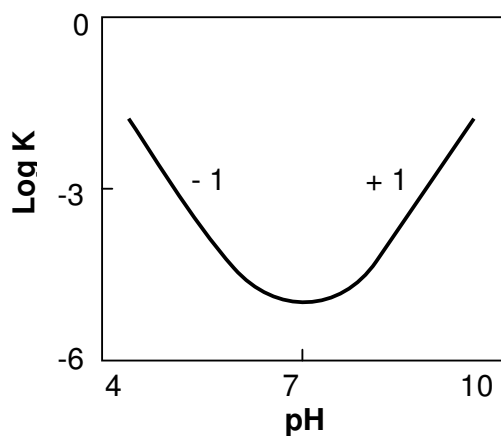
Poiché i precursori e l'acqua sono immiscibili, normalmente le reazioni avvengono in soluzione in presenza di un opportuno solvente comune a tutti i componenti al fine di evitare separazioni di fase. È comunque possibile preparare soluzioni senza l'aggiunta di alcol [3], in quanto l'omogeneizzazione del sistema è resa possibile dal fatto che questo è uno dei prodotti delle reazioni ed inizia a formarsi non appena viene aggiunta l'acqua. Inoltre, alla formazione di alcol corrisponde una parziale idrolisi dell'alcossido.

In assenza di fenomeni di separazione di fase, la struttura dei silicati sol - gel è il prodotto di successive reazioni di idrolisi e condensazione. Quindi, le differenti

strutture osservabili sono funzione della sequenza con cui queste avvengono che, a sua volta, è determinata dei parametri chimico - fisici nelle varie condizioni di processo.

2.2.3.1 Idrolisi

Nel caso di precursori silicatici, l'idrolisi avviene per attacco dell'atomo di silicio da parte dell'ossigeno dell'acqua o dello ione ossidrile, in funzione del pH della soluzione. Velocità di reazione apprezzabili si possono ottenere aggiungendo alla soluzione una base o un acido che fungono da catalizzatori, aumentando la velocità dell'idrolisi e mandandola a maggiore completamento.

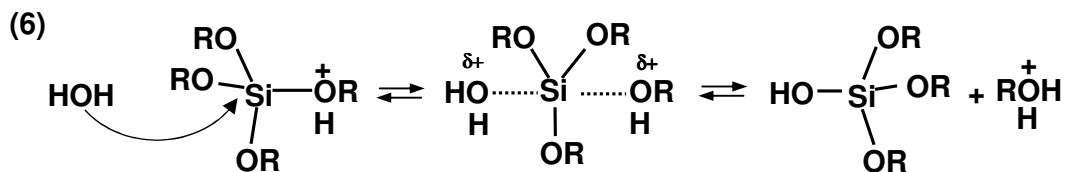


Profilo della velocità di reazione di idrolisi $\text{RSi(OR)}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{RSi(OR)}_2\text{OH} + \text{ROH}$ in funzione del pH per il γ - glicidossipropiltrimetossilano in soluzioni a base acquosa.

Catalisi acida e catalisi basica avvengono entrambe per sostituzione nucleofila, ma con due meccanismi diversi.

Catalisi acida

La catalisi acida prevede che il gruppo alcossido venga protonato in un primo step veloce; in questo modo diminuisce la densità elettronica sul silicio che diventa più elettrofilico e suscettibile di attacco da parte dell'acqua.

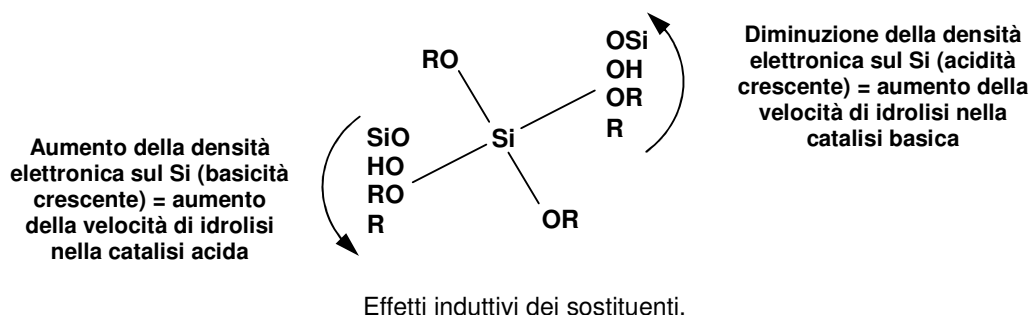


Il meccanismo proposto prevede una reazione di sostituzione con carattere

molto simile ad una sostituzione nucleofila S_N2 ; la molecola di acqua attacca il silicio da dietro e si forma un intermedio carico positivamente che evolve dando luogo a un silanolo e a una molecola con funzionalità alcolica. Dal meccanismo secondo cui avviene la reazione in condizioni di catalisi acida si può ricavare che la velocità di idrolisi aumenta nel caso di:

- presenza di sostituenti che riducono l'ingombro sterico attorno al silicio;
- presenza di sostituenti elettrondonatori che stabilizzano la formazione di intermedi carichi positivamente durante lo stato di transizione (è ad esempio il caso di gruppi alchile).

La sostituzione di OH al posto di OR decresce la densità elettronica sul Si rallentando il procedere dell'idrolisi, viceversa la sostituzione di gruppi OR con gruppi R la aumenta perché aumenta la densità elettronica. Il criterio risulta invertito nel caso di catalisi basica, in cui gli stati di transizione sono carichi negativamente.



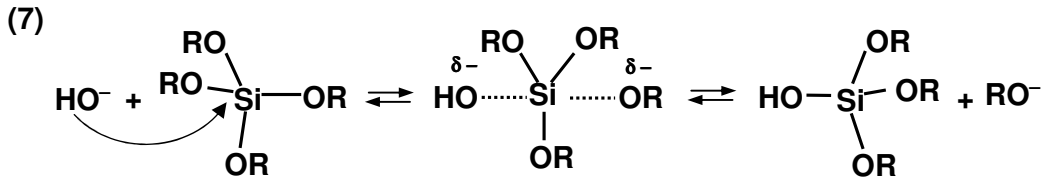
Quindi, nel caso di catalisi acida, la velocità di reazione diminuisce con l'avanzare della reazione stessa; al contrario, nel caso di catalisi basica, la velocità aumenta al progredire della reazione. In ogni caso, l'effetto di stabilizzazione della carica risulta meno rilevante rispetto a fattori sterici, in quanto il Si è in grado di acquistare soltanto una piccola carica durante lo stato di transizione.

Catalisi basica

Nel caso invece di catalisi basica il meccanismo prevede l'attacco dell'atomo di Si da parte dell'anione ossidrilico con formazione di un intermedio carico negativamente che, quindi, evolve portando alla formazione di un silanolo e di un gruppo OR^- .

Si può anche per questo caso notare che la velocità di idrolisi è influenzata da fattori sterici ed induttivi: sostituenti meno ingombranti favoriscono l'attacco dello ione

ossidrilie e/o sostituenti che diminuiscono la densità elettronica sul silicio, accelerano l'idrolisi basica.



2.2.3.2 Rapporto molare $r = H_2O / Si$

La quantità d'acqua è comunemente espressa attraverso il rapporto molare $r = H_2O / Si$ che può essere fatto variare all'interno di un ampio intervallo compreso tra $r < 1$ e $r > 50$. Il valore stechiometrico di r necessario per ottenere una completa idrolisi del TEOS e la sua successiva trasformazione in ossido è pari a 2; infatti, durante la fase di condensazione per ogni mole di precursore si liberano 2 moli di acqua. La reazione complessiva si può scrivere:



Tuttavia, anche nel caso in cui si impieghi un eccesso di acqua la reazione non va a completamento e sono generate tutta una serie di specie intermedie $[SiO_x(OH)_y(OR)_z]_n$, dove $2x + y + z = 4$.

Le reazioni di idrolisi e condensazione avvengono simultaneamente e la loro velocità è fortemente influenzata non solo da r ma anche da numerosi altri fattori, tra cui i principali sono: il tipo di alcossido precursore, la temperatura, la natura e la concentrazione dell'elettrolita (acido o base, che determina il valore del pH della soluzione), la natura e il contenuto di solvente.

Nel caso di catalisi basica il valore di r non influenza la cinetica di reazione, mentre in condizioni di catalisi acida in generale un elevato valore di r accelera la reazione di idrolisi. Il rapporto r è importante anche per la reazione successiva di condensazione giacché se r assume un valore sottostechiometrico ($r < 2$) è favorita la condensazione di alcol, mentre valori maggiori di 2 favoriscono la condensazione di acqua. Aumentando ulteriormente r si va infine a favorire l'idrolisi dei legami silossanici. Oltre un certo valore, l'aumento di r porta ad una diluizione del sistema che può determinare una diminuzione della velocità dell'intero processo di idrolisi - condensazione.

2.2.3.3 Condensazione

Le reazioni di condensazione sono descritte dalle reazioni (2) e (3) riportate all'inizio del presente paragrafo. Le reazioni inverse di depolimerizzazione sono trascurabili quando avvengono in soluzioni alcoliche, mentre possono diventare rilevanti se si è in soluzioni acquose [4] o molto basiche.

Analogamente a quanto detto nel caso delle reazioni di idrolisi, le reazioni sono fatte avvenire in presenza di catalizzatori acidi o basici.

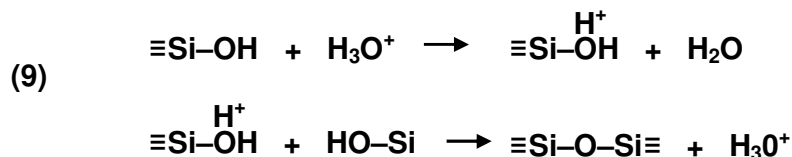
La velocità media di condensazione è minima per valori di $\text{pH} \approx 1.5 \div 2$, aumenta per valori maggiori o minori ed è massima a valori intermedi ($\text{pH} \approx 7$). Il fatto che il valore minimo di velocità non si trovi in corrispondenza al valore $\text{pH} = 7$ è dovuto al fatto che le soluzioni impiegate non sono acquose bensì alcoliche, pertanto si dovrà valutare il pH come il *punto isoelettrico* e di carica nulla delle particelle di silice. Per soluzioni alcoliche contenenti TEOS come precursore il punto isoelettrico è situato nell'intervallo di pH compreso tra 1 e 3; in questa zona la mobilità elettrica delle particelle di silice è nulla così come la loro carica superficiale. Il punto isoelettrico risulta spostato, rispetto ai valori appena indicati, in presenza di sostituenti organici che modificano l'acidità dei silanoli. Come già sottolineato, la sostituzione di gruppi alcossido con gruppi elettrondonatori (ad esempio gruppi alchile) diminuisce l'acidità del silanolo ed il punto isoelettrico si sposta verso valori di pH maggiori. Pertanto, nel caso di precursori silanici organicamente sostituiti ($\text{R}_x\text{Si}(\text{OR})_{4-x}$) il meccanismo di condensazione dipende non solo dal grado di idrolisi e condensazione, ma anche dal valore di x , vale a dire dal grado di sostituzione.

In generale, quindi, si considera condensazione basica quella che avviene a $\text{pH} = 2 \div 7$ e condensazione acida quella che ha luogo a $\text{pH} < 2$. Questa distinzione è giustificata dal fatto che a seconda del pH della soluzione cambia anche il meccanismo di reazione. A valori di pH maggiori di 7 la velocità di condensazione torna ad aumentare, dal momento che le dimensioni delle particelle raggiungono una grandezza critica e le reazioni di gelificazione sono ostacolate dall'instaurarsi di fenomeni di repulsione elettrostatica.

Condensazione acida

Nel caso di condensazione acida il meccanismo di reazione prevede la protonazione dei silanoli. Come per l'idrolisi, la reazione avviene per attacco nucleofilo favorito dall'aumento dell'elettrofilicità del Si dovuto alla protonazione dei

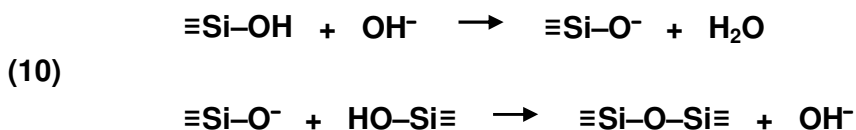
silanoli. Le reazioni si possono schematizzare come segue:



Le specie basiche vengono protonate con più facilità, giacché permettono una maggiore stabilità degli stati di transizione positivi, ossia silanoli contenuti in monomeri o in oligomeri debolmente ramificati. Pertanto, la reazione avviene preferenzialmente tra specie neutre e silanoli protonati appartenenti a monomeri, gruppi terminali di catene e così via. Analogamente a quanto osservato per l'idrolisi, nel caso di catalisi acida la sostituzione dei gruppi OR con gruppi progressivamente più elettroattrattori OH e OSi diminuisce la velocità di condensazione. Infatti, come sottolineato in precedenza, la diminuzione della densità elettronica del Si va contro la stabilità degli stati di transizione positivi la cui formazione costituisce lo stadio critico del processo.

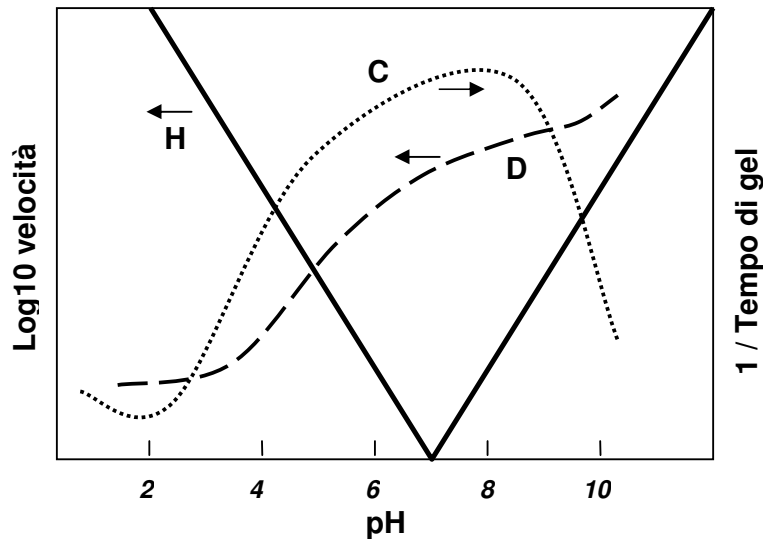
Condensazione basica

A partire dal punto isoelettrico, la velocità di condensazione aumenta all'aumentare del pH. Il meccanismo ipotizzato nel caso della condensazione basica prevede l'attacco nucleofilo di una specie silicatica neutra da parte di un silanolo deprotonato nucleofilo:



I silanoli che vengono deprotonati con maggiore facilità sono quelli più acidi, ossia quelli contenuti nelle specie più condensate.

Gli stati di transizione più stabili saranno quindi quelli che presentano un impoverimento elettronico sull'atomo di silicio. Contrariamente alla condensazione acida, le specie più condensate vengono deprotonate più velocemente; la sostituzione di OR con OH e OSi stabilizza l'anione deprotonato e quindi la velocità della reazione aumenta col suo procedere. La velocità di condensazione raggiunge il suo massimo a pH = 7, in cui si ha una concentrazione apprezzabile sia di specie protonate, sia di specie neutre.

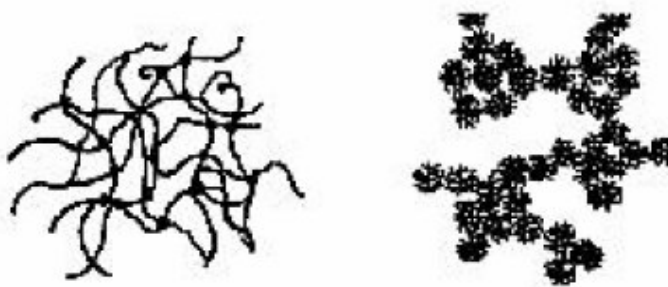


Rappresentazione schematica della dipendenza dal valore di pH delle velocità di reazione di idrolisi (H), condensazione (C) e dissoluzione (D) per un arbitrario valore di r .

Riassumendo quanto detto finora, è possibile schematizzare alcuni andamenti di carattere generale che portano all'ottenimento di gel con microstrutture molto diverse, malgrado le reazioni di idrolisi e condensazione dipendano da tutta questa serie di parametri che si influenzano reciprocamente e di cui è difficile isolare il singolo effetto.

In genere una idrolisi acida con bassi valori di r produce catene debolmente ramificate; al contrario una idrolisi in condizioni di catalisi basica e con maggiori valori di r porta alla formazione di sol colloidali. Condizioni di sintesi intermedie producono strutture intermedie rispetto a questi due estremi.

Infatti, in condizioni di *catalisi basica* la velocità di reazione di idrolisi, inizialmente piuttosto lenta, aumenta con la sostituzione dei gruppi silanolo con gruppi OH^- ; la reazione tende ad andare a completamento ed è pressoché irreversibile. Viceversa la condensazione in condizioni di catalisi basica è più veloce e procede per addizione di monomero del precursore ai gruppi SiO^- del cluster in crescita, portando alla formazione di particelle. In condizioni di *catalisi acida*, al contrario, la reazione di idrolisi procede più velocemente, ma è favorita anche la reazione inversa di riesterificazione. La velocità di condensazione rallenta con l'avanzare del grado di sostituzione e procede principalmente per reazione di specie neutre con gruppi SiOH protonati, portando così alla formazione di lunghe catene poco ramificate.



A sinistra schematizzazione di una struttura ottenuta in condizioni di reazione acide;
a destra in condizioni basiche.

Accenniamo brevemente anche al fatto che la struttura può essere fortemente influenzata da fenomeni di separazione di fase, competitivi con le reazioni sol-gel, che si possono ingenerare quando una soluzione entra in condizioni termodinamiche di immiscibilità fra i suoi componenti. Condizioni di questo tipo si possono ad esempio ingenerare a causa di una veloce evaporazione del solvente nel caso in cui in soluzione si abbia la contemporanea presenza di specie polari e specie apolari.

2.2.3.4 Effetti del solvente

Abbiamo già evidenziato come le funzioni a cui assolve il solvente sono essenzialmente di due tipi:

- a. evitare la separazione di fase tra i precursori liquidi e l'acqua;
- b. variare la concentrazione di questi ultimi con conseguenze sulla cinetica delle reazioni.

In un sistema in cui avvengono una serie di reazioni così complesse, però, le caratteristiche dei vari solventi possono anche influenzare la chimica del processo.

Una caratteristica importante dei solventi è la loro *polarità*. Se in soluzione sono presenti sia specie polari sia specie non polari, è opportuno ricorrere a solventi che presentano caratteristiche intermedie (metossietanolo, etossietanolo).

Un'altra caratteristica importante dei solventi è la loro capacità o meno di fornire *protoni labili* influenzando l'aggressività dell'ambiente di reazione.

Nel caso di idrolisi catalizzata da ioni ossidrilici (quindi a $\text{pH} > 7$) un solvente protico agirà riducendo la velocità di reazione, in quanto i protoni liberi vanno ad unirsi agli ossidrilici; al contrario un solvente aprotico velocizza l'idrolisi rendendo lo ione ossidrilico più nucleofilo. Nel caso di idrolisi catalizzata da ioni idronio ($\text{pH} < 7$) e solventi di tipo aprotico si ha l'analogo fenomeno di rallentamento della reazione,

mentre un solvente protico la accelera ulteriormente poiché fronde altri protoni.

Dal punto di vista della condensazione, i solventi protici possono formare un ponte idrogeno con eventuali silanoli deprotonati nucleofili e quelli aprotici con i silanoli protonati elettrofili; i primi, quindi, ritardano la condensazione basica e favoriscono quella acida, mentre i secondi producono l'effetto opposto. Questi effetti possono venire poi esaltati o meno dalla polarità che può, ad esempio, stabilizzare specie cariche rispetto ai complessi attivati, con un conseguente effetto ritardante nella condensazione [5].

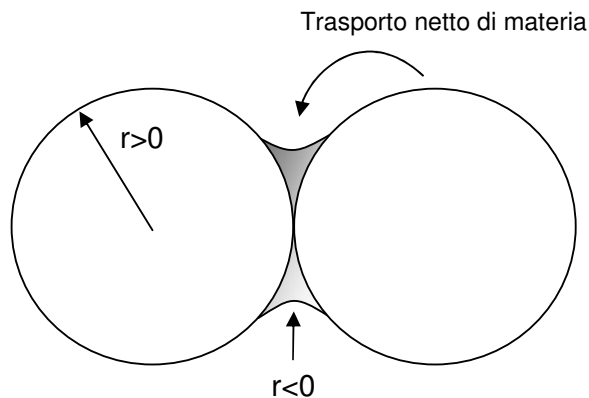
Infine, il solvente potrebbe essere reattivo nei confronti di qualche componente o influenzare positivamente l'essiccazione, contribuendo ad evitare l'insorgere di tensioni troppo elevate o a permettere una rapida estrazione del liquido.

2.2.4 Invecchiamento

Tale processo segue lo stadio di gelificazione e consiste nel far procedere le reazioni di idrolisi e condensazione (polimerizzazione) ad una temperatura e per un tempo prefissati. In questa fase possono essere coinvolte reazioni di dissoluzione e riprecipitazione di oligomeri che portano alla formazione di particelle più grandi ("*coarsening*" o "*ripening*") o trasformazioni di fase all'interno del liquido o del solido. La prosecuzione delle reazioni di polimerizzazione crea nuovi legami pontanti che irrigidiscono e rinforzano il gel causando il fenomeno della *sineresi*, ossia una spontanea contrazione del reticolo con conseguente espulsione di liquido dai pori. I processi di dissoluzione e riprecipitazione sono guidati dalla differenza di solubilità, s , esistente tra superfici con differente raggio di curvatura, r :

$$(11) \quad s = s_0 \cdot \exp[(2 \cdot \gamma_{SL} \cdot V_m) / (R \cdot T \cdot r)] ,$$

dove s_0 è la solubilità di una superficie piana della fase solida, γ_{SL} è l'energia interfacciale solido liquido, V_m è il volume molare del solido, R è la costante dei gas ideali e T la temperatura assoluta. Le particelle che hanno raggio di curvatura $r > 0$ sono più solubili di una porzione piana dello stesso materiale; pertanto più piccola è la particella maggiore è la sua solubilità. Quindi, le particelle più piccole tendono a dissolversi per riprecipitare sotto forma di particelle più grandi. Interstizi e menischi tra particelle hanno raggio di curvatura negativo ($r < 0$) e, quindi, hanno solubilità molto bassa; perciò il materiale tende ad accumularsi in queste zone.



Schematizzazione del processo di trasporto di materia nel corso dell'invecchiamento.

Il risultato tende a ridurre il raggio di curvatura netto della fase solida: le particelle di piccole dimensioni tendono a scomparire e i piccoli pori ad essere riempiti, con riduzione dell'area interfacciale ed aumento della dimensione media della porosità.

2.2.5 Essiccazione

Durante lo stadio di essiccazione si ha la rimozione del liquido residuo (solvente, acqua e prodotti della condensazione) ancora presente all'interno del reticolo del gel ed una parziale densificazione. Generalmente l'essiccazione viene effettuata a pressione atmosferica ed a una temperatura inferiore ai 100 °C. Al termine di questa fase si ottiene un materiale compatto detto "xerogel" (o gel denso), con un'area superficiale solitamente compresa tra 400 e 800 m²/g.

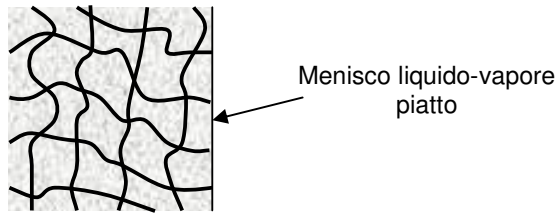
L'essiccamento del gel avviene in diversi stadi al procedere del processo di evaporazione. Nello stato iniziale il liquido ricopre interamente la fase solida. Poiché il liquido inizia ad evaporare, il reticolo tende a diventare esposto con formazione di un'interfaccia solido-vapore dove prima c'era un'interfaccia solido-liquido. Questo fa aumentare l'energia del sistema poiché $\gamma_{SV} > \gamma_{SL}$, cosicché il liquido tende a fluire dall'interno del gel per ricoprire le parti esposte all'aria. Essendo richiamato verso l'esterno il liquido va in tensione e, in accordo con la legge di Darcy¹, tende a fluire dall'interno verso l'esterno lungo il gradiente di pressione generato.

¹ La legge di Darcy descrive il flusso di liquido che si genera in presenza di un gradiente di pressione:

$$J = -\frac{D}{\eta_L} \nabla P ,$$

dove J è il flusso di liquido, D è la permeabilità, η_L è la viscosità del liquido e ∇P è il gradiente di pressione nel liquido.

1) Condizione iniziale



2) Periodo a velocità costante



3) Periodo a velocità decrescente

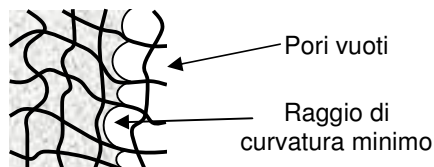


Illustrazione schematica del processo di essiccamento. La tensione capillare sviluppa un flusso della fase liquida per prevenire l'esposizione della fase solida a causa dell'evaporazione ed il reticolo messo in compressione si ritrae all'interno del liquido. Inizialmente sono sufficienti piccoli sforzi per deformare il reticolo e mantenerlo sommerso, così la tensione nel liquido è bassa e il raggio del menisco r è grande (2). All'aumentare della rigidità del reticolo la tensione cresce e r decresce. Al punto critico il raggio del menisco diventa uguale al raggio del poro, pertanto, termina la fase a velocità costante e il fronte liquido recede all'interno del gel (3).

Minore è la permeabilità del gel, più difficoltoso è il flusso del liquido dall'interno verso l'esterno e, perciò, più grande è il gradiente di pressione che si sviluppa. La continua riduzione del volume di liquido determina la formazione di menischi alla superficie e quindi si ingenerano sforzi di trazione direttamente proporzionali alla tensione superficiale liquido-vapore ed inversamente proporzionale al raggio di curvatura del menisco:

$$(12) \quad P = -2 \cdot \gamma_{LV} / r ,$$

dove γ_{LV} è la tensione superficiale liquido-vapore.

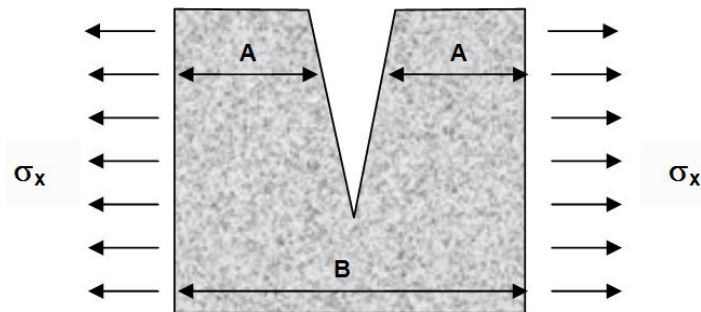
La tensione nel liquido è supportata dalla fase solida che pertanto va in compressione e, quindi, si contrae espellendo verso l'esterno il liquido in eccesso che continua a ricoprire la superficie esterna del gel. All'aumentare del gradiente di pressione la superficie tende a contrarsi più velocemente dell'interno. Finché il

reticolo si può contrarre liberamente, sono sufficienti piccoli sforzi per mantenere sommersa la fase solida, così la forza capillare è bassa ed il raggio del menisco della fase liquido-vapore è più largo del poro. Quando, invece, la contrazione del reticolo ne provoca un irrigidimento, grazie al fatto che si formano nuovi legami, la tensione nel liquido cresce in corrispondenza.

Al proseguire dell'evaporazione il menisco dell'interfaccia aria - liquido si spinge all'interno dei pori con conseguente diminuzione del raggio di curvatura, finché la contrazione si blocca e r diventa pari al raggio dei pori. Il punto in cui si blocca la contrazione è detto "*punto critico*" e con il suo raggiungimento termina la prima fase, detta *fase a velocità costante* poiché il ritiro del gel è uguale al volume di liquido evaporato e r decresce continuamente.

Oltre il punto critico, la tensione nel liquido supera la rigidità del reticolo, cosicché il menisco recede all'interno dei pori lasciando penetrare dell'aria e si succedono due ulteriori fasi, dette *a velocità decrescente*, in cui la velocità di evaporazione decresce progressivamente.

Il gel è definito secco quando l'acqua fisicamente assorbita è completamente evacuata e questo avviene a una temperatura compresa tra 100 e 180 °C.

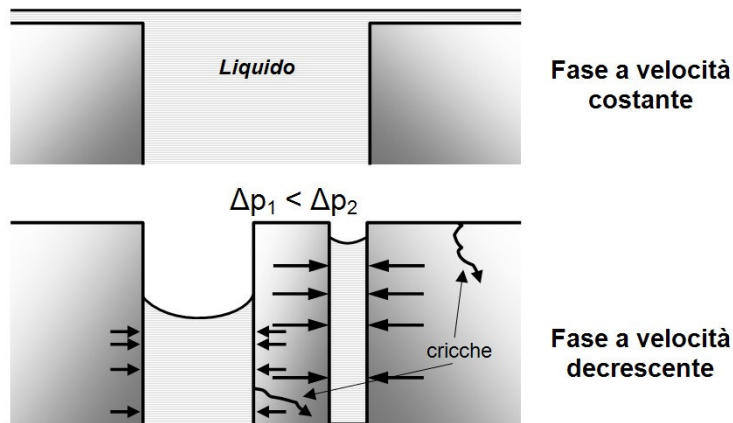


Il reticolo nella zona A è libero di rilassarsi liberamente (contrazione) in risposta alla compressione applicata dal liquido, ma il reticolo davanti alla cricca nella regione B è vincolato. Lo stress σ_x risultante dal gradiente in P è relativamente uniforme lontano dalla cricca.

A causa del gradiente di pressione capillare attraverso il gel, si instaurano delle tensioni differenziali e gli strati più esterni tendono a contrarsi più velocemente e in misura maggiore rispetto a quelli interni. Questo fa sì che si instaurino degli sforzi di trazione negli strati più esterni che possono portare alla formazione di cricche nel gel. Il materiale da entrambi i lati della cricca può contrarsi più liberamente, pertanto da un punto di vista energetico la sua crescita, al procedere dell'evaporazione, risulta

conveniente in direzione dell'interno della fase che si va essiccando.

La frattura è causata dalla compressione del reticolo da parte del liquido. Infatti, se la pressione nel liquido fosse uniforme, il reticolo dovrebbe essere compresso isotropicamente ed il gel si dovrebbe ritirare senza rischio di rottura. Tuttavia, si osserva una maggiore contrazione del reticolo nella parte esterna del gel a causa della maggior tensione che si produce nel liquido in questa regione. La contrazione esterna è contrastata da una minore contrazione delle parti interne (dove la tensione del liquido è inferiore), quindi il reticolo esterno si ritrova posto in trazione e ciò promuove la formazione di cricche. La frattura avviene quando lo sforzo di trazione a cui è sottoposto il reticolo eccede la sua resistenza meccanica.



Schema che illustra la formazione di cricche determinata dall'instaurarsi di tensioni diverse tra le pareti di pori di differente dimensione adiacenti.

Alla formazione di cricche concorre anche il fatto che i pori non sono mai tutti della stessa dimensione ma vi è sempre una loro distribuzione di grandezza. Infatti, il più rapido svuotamento dei pori di maggiore dimensione determina l'instaurarsi di tensioni di entità differente tra pori adiacenti che possono portare a frattura. È stato osservato che è possibile prevenire la formazione di cricche con un'evaporazione lenta, anche se basse velocità di evaporazione rendono più irregolare il fronte di essiccazione sulla scala di dimensione dei pori.

Poiché una porosità di grandi dimensioni diminuisce la pressione capillare, il modo più semplice per evitare le fratture potrebbe essere quello di produrre materiali con grandi pori. Un'altra possibilità potrebbe essere quella di far precedere una fase di invecchiamento prima dell'essiccazione in quanto l'invecchiamento contribuisce al rafforzamento del reticolo e riduce la probabilità di formazione di cricche di dimensioni critiche. I gel possono essere essiccati anche in condizioni supercritiche,

in un'autoclave, per ottenere un materiale particolarmente poroso detto "aerogel".

Aggiungendo alla soluzione dei surfattanti, che abbassano la tensione superficiale, si possono ridurre gli stress interfacciali. In tal modo si riduce il ritiro al punto critico, quindi i pori hanno dimensione maggiore, ossia aumenta la permeabilità e quindi si riducono le tensioni. L'utilizzo di surfattanti, quindi, fornisce anche la possibilità di controllare la dimensione della porosità in uno xerogel. Un altro gruppo di additivi chimici è costituito dai DCCA (*drying control chemical additives*) [6], che permettono un'essiccazione più veloce dei gel.

2.2.6 Stabilizzazione e Densificazione

All'essiccazione possono essere fatti seguire trattamenti di stabilizzazione chimica e/o trattamenti termici ad elevate temperature che comportano modifiche chimiche e strutturali del gel. Mediante trattamento termico è possibile ottenere un materiale ad alta densità a struttura controllata, che può essere amorfa, policristallina o nanostrutturata secondo le condizioni adottate. Durante la fase di densificazione si verificano una serie di trasformazioni chimiche e strutturali irreversibili come la contrazione capillare, il rilassamento strutturale, la sinterizzazione viscosa e il completamento della reazione di polimerizzazione per condensazione. Queste trasformazioni portano al desorbimento dei liquidi residui, a contrazione di volume, a diminuzione dell'area superficiale e della porosità, all'eventuale ossidazione o riduzione dei residui organici e al loro conseguente allontanamento. Le differenze chimiche e microstrutturali tra gel ottenuti per mezzo di catalisi acida e gel ottenuti per catalisi basica si riflette anche nel loro comportamento durante la densificazione, che avviene seguendo cinetiche differenti. Infatti, i gel ottenuti per catalisi acida sinterizzano a temperature minori.

2.3 Deposizione

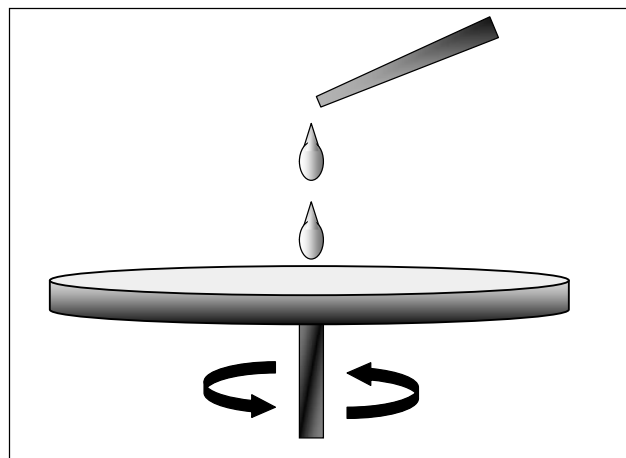
La deposizione di film costituisce una fase relativamente economica e semplice da attuare ma è anche uno degli aspetti tecnologicamente più importanti ed operativamente delicati dell'intero processo sol - gel.

Al di là del metodo utilizzato, è necessario preparare con cura il substrato che deve essere sgrassato ed eventualmente preparato chimicamente all'adesione del

gel^{II}. La microstruttura e le proprietà dei film dipendono fortemente dalla storia evolutiva del sol prima della deposizione (grado di reticolazione raggiunto in soluzione, meccanismo di crescita degli aggregati, ecc.), ma anche dalle condizioni ambientali (temperatura, umidità e pressione) al momento della deposizione nonché dalla velocità di evaporazione.

I metodi di deposizione utilizzati in questo lavoro di tesi sono stati:

1. Lo **spinning** [7, 8, 9] è un metodo veloce che permette il rivestimento di oggetti piani o leggermente curvi, aventi un asse di simmetria di rivoluzione, utilizzando una esigua quantità di soluzione.



Poche gocce di liquido vengono depositate sulla superficie del substrato posto in rotazione a velocità e per tempi controllati. Sotto l'azione della forza centrifuga, il liquido va a ricoprire tutta la superficie e quello in eccesso viene eliminato.

Nell'ipotesi che il fluido sia di tipo Newtoniano e che non evapori nel corso della deposizione, l'evoluzione dello spessore in funzione del tempo per date viscosità e densità, si può ottenere dall'espressione:

$$(18) \quad h(t) = \frac{h_0}{\sqrt{1 + 4Kh_0^2 t}}, \quad \text{con} \quad K = \frac{\rho \cdot \omega^2}{3 \cdot \eta}$$

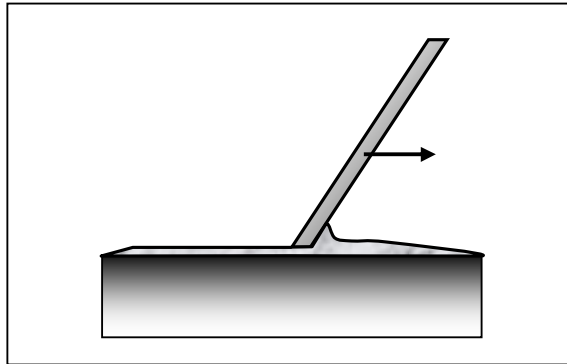
dove h_0 è lo spessore iniziale del deposito, ρ è la densità, η è la viscosità e ω è la velocità di rotazione. Come si può notare, lo spessore è inversamente proporzionale alla velocità di rotazione, ossia all'aumentare della velocità si ottengono film più

^{II} Ad esempio, per deporre un film di gel su un substrato vetroso, spesso si immerge preventivamente quest'ultimo in una soluzione di acqua e soda per avere sulla superficie del vetro gruppi ossidrilici liberi di reagire con i precursori idrolizzati.

sottili. Un notevole vantaggio è costituito dal fatto che la tensione superficiale del fluido utilizzato non interviene nell'espressione dello spessore finale e nemmeno nella qualità della distribuzione. Nella pratica si constata che l'espressione trovata non è rispettata rigorosamente a causa dei fenomeni di evaporazione che avvengono durante la fase di evaporazione.

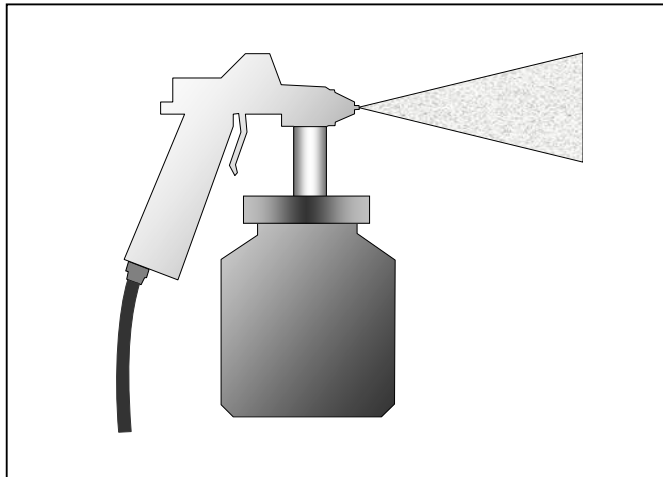
Questa tecnica è relativamente insensibile a piccoli cambiamenti di raggio di curvatura del substrato su cui viene effettuato il deposito. I film che si ottengono sono generalmente di grande qualità e gli spessori di eccellente uniformità e riproducibilità. Si può andare ad influire sulla struttura dei depositi anche facendo avvenire la deposizione in atmosfera controllata. Fenomeni di evaporazione del solvente dovute alle turbolenze che si formano al di sopra del film durante la rotazione del substrato possono indurre irregolarità locali rilevanti.

2. La deposizione “**goccia a goccia**” è un metodo per ottenere film in modo rapido, senza bisogno di macchinari; si tratta di versare qualche goccia di soluzione su un supporto, ad esempio un vetrino da microscopio, e di stenderla manualmente il più uniformemente possibile su tutta la superficie.



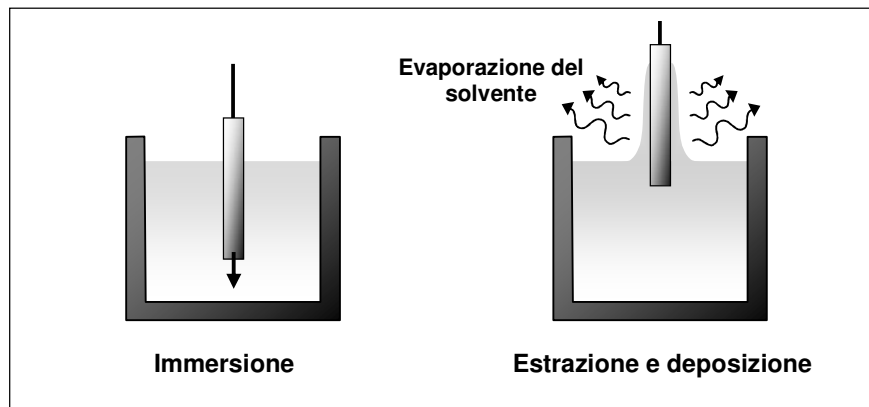
Con questa tecnica difficilmente si riescono ad ottenere film di qualità in quanto lo spessore non risulta omogeneo. La sua utilità è spesso limitata ad una stima qualitativa (difficilmente quantitativa) di alcune proprietà, ad esempio le proprietà ottiche.

3. La tecnica di deposizione per **spraying** [10] consiste nel creare una fine dispersione della soluzione contenente il sol in un fluido che trasporta le goccioline verso il substrato, che può anche essere preriscaldato. Sebbene questa tecnica non permetta buon controllo dello spessore e della qualità ottica, una fine atomizzazione permette di raggiungere una stesura sufficientemente uniforme.



Altri metodi di deposizione particolarmente utilizzati sia nel mondo della ricerca sia nell'industria sono:

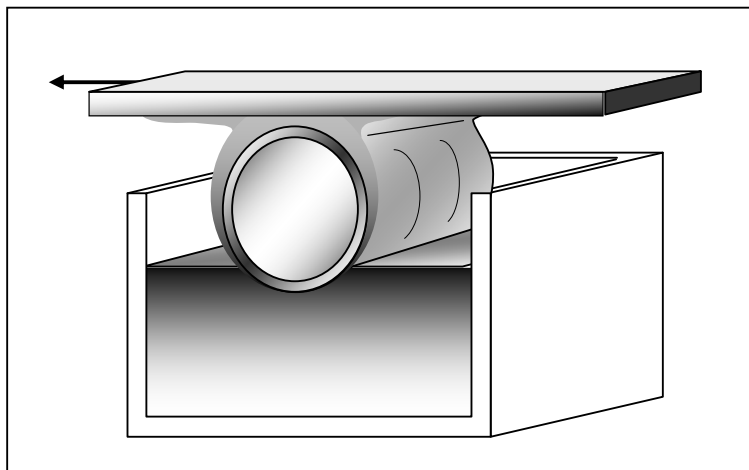
a) Il **dipping** [7, 9], che consiste nell'immergere il substrato nella soluzione e nell'estrarlo a velocità controllata.



La forza di gravità fa scorrere il liquido verso il basso e si forma uno strato sottile che ricopre il substrato. Il solvente evapora velocemente dalla superficie e le reazioni di condensazione progrediscono finché il film gelifica. Lo spessore del film depositato è influenzato da una serie di proprietà chimico-fisiche.

b) Il metodo del **film capillare** in cui la deposizione di film sottili è effettuata pompando la soluzione al centro di un cilindro poroso. Sulla superficie del cilindro si forma un film liquido continuo, il substrato è posto in contatto con il liquido in modo che si formi un piccolo menisco tra esso ed il tubo e, quindi viene fatto scorrere orizzontalmente rispetto al tubo così da essere "bagnato" dal sol. Il principio di

questo metodo è molto simile al dipping.



2.4 Materiali ibridi organico-inorganici

Alcuni dei primi e più conosciuti materiali organico - inorganici sono derivati sicuramente dai polimeri e dalle vernici industriali in cui pigmenti o riempitivi inorganici erano dispersi in componenti organici (ad esempio solventi, surfattanti, polimeri) per migliorare o generare nuove proprietà ottiche e meccaniche. Il concetto di materiale ibrido organico-inorganico è esploso, però, solo recentemente grazie allo sviluppo di nuovi processi della chimica inorganica in condizioni soft, che hanno spostato il fronte della ricerca in direzione di composti più sofisticati e strutture originali con maggiore valore aggiunto.

Il processo sol - gel, in particolare, ha permesso la preparazione di nuovi materiali ibridi organico - inorganici che sono diventati rapidamente un nuovo ed affascinante settore di ricerca all'interno della scienza dei materiali [11].

Riferendosi al processo sol - gel si parla spesso di chimica dolce perché implica reazioni di idrolisi e condensazione, a partire da composti metallo - organici, che avvengono a temperatura ambiente e in solventi organici. Tali condizioni sono compatibili con quelle utilizzate nella maggior parte delle reazioni della chimica organica o della chimica dei polimeri. In particolare, le basse temperature consentono di evitare la degradazione delle componenti organiche durante lo svolgersi delle reazioni.

Questa peculiare caratteristica fornisce, pertanto, opportunità uniche di produrre materiali ibridi organico - inorganici di composizione ben controllata, attraverso

l'incorporazione di componenti organici, oligomerici o polimerici all'interno di una matrice inorganica e / o viceversa.

Infatti, la contemporanea presenza di componenti di natura organica ed inorganica in una scelta quasi infinita di formulazioni, unita alla grande varietà di tecniche e di possibilità di sintesi, rende possibile lo sviluppo di vari tipi di legame primari e secondari dando vita ad un numero elevatissimo di materiali funzionali. È così possibile allargare enormemente lo spettro di materiali accessibili grazie a pressoché infinite combinazioni di tipiche proprietà molecolari.

Le varie metodologie di sintesi permettono non soltanto di aggiustare le proprietà meccaniche, ma anche di giungere alla realizzazione di materiali le cui proprietà elettriche, ottiche, catalitiche, fotochimiche, magnetiche, adesive, di resistenza chimica o alle radiazioni, ecc. possono essere completamente nuove rispetto ai materiali tradizionali, oppure una combinazione sinergica delle proprietà dei singoli costituenti. Inoltre, le diverse proprietà di interesse possono anche essere ottimizzate in maniera del tutto indipendente.

Si possono elaborare film, fibre, materiali massivi, materiali mesoporosi, ottenere per semplice colaggio delle strutture geometriche per l'ottica integrata, controllare la forma e la morfologia dei domini separati in fase o la struttura della porosità, aggiustare il bilancio idrofilo / idrofobo del reticolo.

2.4.1 Classi di composti

Vengono definiti **materiali ibridi** tutti i sistemi organominerali o biominerali in cui almeno uno dei componenti, organico o inorganico, è situato all'interno di un intervallo di dimensioni compreso tra 0,1 e 200 nanometri [12]. Tali componenti possono essere molecole, oligomeri o polimeri, degli aggregati o persino delle particelle. Gli ibridi, quindi, sono effettivamente dei **nanocompositi**, ossia dei materiali compositi su scala molecolare.

Sono stati proposti diversi criteri di classificazione per questo tipo di materiali. Alcuni si basano sulla composizione chimica relativa dei componenti organici e minerali, altri sulla comunità scientifica dove sono stati prodotti, altri ancora sul tipo di sistema in cui sono fatte avvenire le reazioni di sintesi (acquoso o non acquoso) [13], altri, infine, sulla natura delle interazioni o dei legami chimici che associano le diverse componenti [4].

La **composizione chimica** è un parametro fondamentale, poiché la sua variazione rende possibile l'ideazione e lo sviluppo di materiali ibridi le cui componenti fisico-chimiche possono essere profondamente differenti.

In base alla sola composizione chimica i diversi tipi di materiali ibridi possono essere suddivisi in due categorie:

1. sistemi organico - inorganici in cui una delle due componenti è nettamente maggioritaria. In virtù di questa loro caratteristica, questo tipo di sistemi sono detti *dopati*;
2. sistemi ibridi organico - inorganici in cui la frazione massiva dei componenti organici e minerali è sostanzialmente dello stesso ordine di grandezza.

La classificazione basata sulla distinzione tra **sistema acquoso** e **sistema non acquoso**, evidenzia il ruolo giocato dalla presenza di un solvente organico piuttosto che un solvente acquoso nell'indirizzare la morfologia finale.

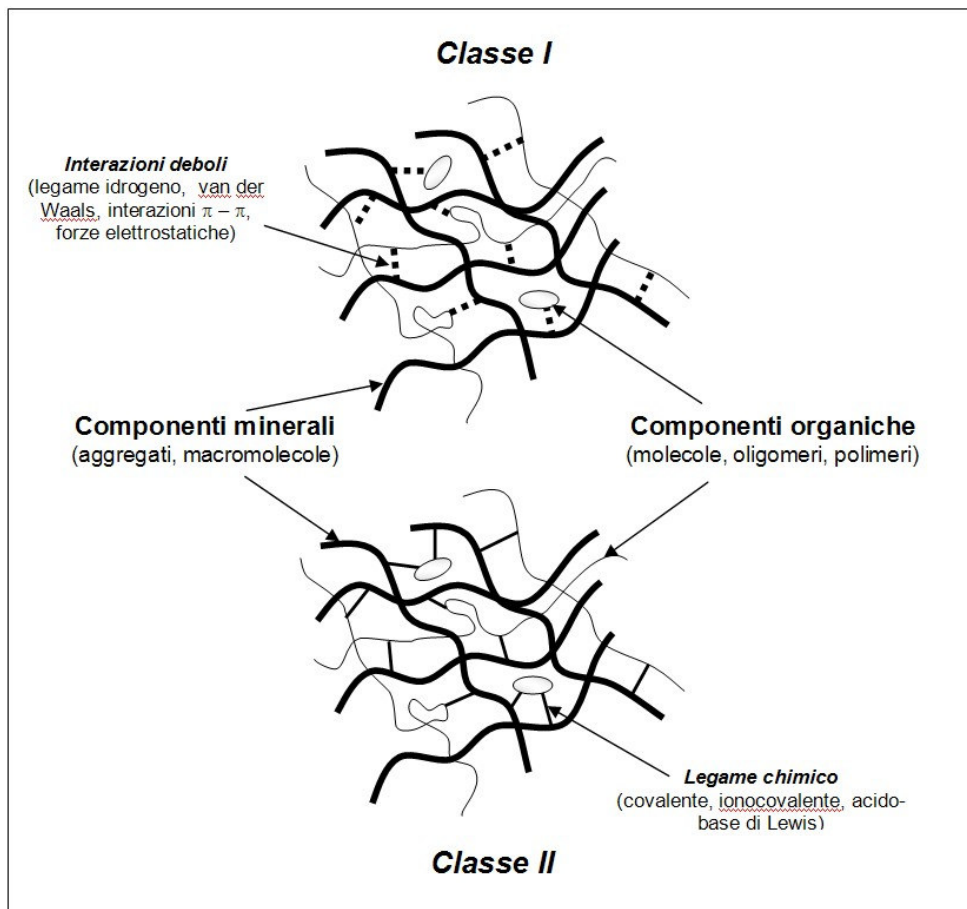
Il criterio che sembra essere più conveniente e significativo è fornito dalla natura dell'interfaccia, quindi, dal **tipo d'interazione o di legame** intercorrente tra le componenti organiche e quelle minerali. La nanostruttura, il grado di organizzazione e le proprietà che possono essere ottenute in tali materiali dipendono ovviamente dalla natura chimica dei suoi componenti, ma anche dalla sinergie che si sviluppano tra di loro. I differenti materiali organominerali possono essere così classificati in due grandi categorie:

1. **Classe I**: comprende tutti quei sistemi ibridi in cui una delle due componenti è semplicemente intrappolata all'interno dell'altra. Nel caso in cui il reticolo principale sia costituito dalla fase minerale, la componente intrappolata può essere costituita da una semplice molecola (organica ma anche biologica), oppure da un oligomero o un polimero. Nel caso in cui il reticolo principale sia organico, la componente inorganica è costituita generalmente da aggregati o particelle di ossidi. Le interazioni tra i componenti minerali e quelli organici sono, quindi, piuttosto deboli (almeno in termini di sovrapposizione di orbitali), essenzialmente costituite da legami idrogeno, forze di van der Waals, interazioni $\pi - \pi$ oppure legami di tipo elettrostatico. Nella maggior parte dei casi che rientrano in questa categoria è necessario che esista un solvente comune per la componente organica ed i precursori sol - gel. Da alcuni autori

questa classe di compositi costituita da due fasi distinte è anche chiamata bi-componente [14].

2. **Classe II:** comprende tutti quei materiali ibridi in cui almeno una frazione dei componenti organici e minerali è legata chimicamente attraverso un forte legame chimico, che può essere di natura covalente, ionocovalente o legami acido – base di Lewis. In opposizione ai bi-componente, questa particolare tipologia di ibridi è anche chiamata monocomponente. Infatti, secondo i criteri esposti da Gibbs questi solidi possono essere considerati costituiti da un'unica fase.

Ovviamente, all'interno di alcuni tipi di compositi ibridi i componenti organici e minerali possono interagire contemporaneamente sia attraverso legami chimici forti sia attraverso interazioni deboli.



Rappresentazione schematica delle due classi di compositi [4].

Bibliografia

- 1 Brinker C. J.; Scherer G. W., “*Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*”, Academic Press, San Diego (1990).
- 2 Hench L. L., West J. K., *Chem. Rev.* **90** (1990) 33.
- 3 Avnir D., Kaufman V. R., *J. Non-Cryst. Sol.*, **192** (1987) 180.
- 4 Iler R. K., “*The Chemistry of Silica*”, Wiley, New York (1979).
- 5 Artaki I., Zerda T. W., J. Jonas, *J. Non-Cryst. Sol.*, **81** (1986) 381.
- 6 Levy D., Esquivias L., *Advanced Materials*, **7(2)** (1995) 120.
- 7 Sanchez, C., Babonneau F., in “*Matériaux Hybrides*”, *Rapport de synthèse par l’Observatoire Français des Techniques Avancées (OFTA)*, Série Arago n°17, Masson Ed., Paris (1996).
- 8 Bornside D. E., Macosko C. W., Scriven L. E., *J. Imaging Tech.*, **13** (1987) 122.
- 9 Scriven L. E., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **121** (1988) 717A.
- 10 Kistler S.F., Schweizer P.M., “*Liquid Film Coating*”, Chapman and Hall, London, (1997).
- 11 Eckert H. and Ward M. Associate Ed., “*Nanostructured and Functional Materials*” (volume speciale), *Chem. Mater.* **13** (2001).
- 12 Sanchez C. and Babonneau F., in “*Matériaux Hybrides*”, *Rapport de synthèse par l’Observatoire Français des Techniques Avancées (OFTA)*, Série Arago, **17**, Masson Ed., Paris (1996).
- 13 Castelvetro V., De Vita C., *Advances in Colloid and Interfaces Science*, **108–109** (2004) 167.
- 14 Cerveau G., Corriou R. J. P., *Coordination Chemistry Reviews*, **178–180** (1998) 1051.

Capitolo 3

Messa a punto di trattamenti sol-gel su pietra naturale

La pietra naturale intesa come materiale edile, trova impiego come finitura di pregio principalmente nei settori architettonico, decorativo e di arredamento in tutte quelle applicazioni in cui la valenza estetica costituisce un irrinunciabile valore aggiunto.

A causa della loro natura eterofasica, praticamente tutte le varietà di pietre presentano una porosità intrinseca, la cui dimensione è variabile in un ampio intervallo che può andare dalla frazione di millimetro alla frazione di micron. Questa, quando viene portata in superficie, in presenza di agenti sporcanti funge da punto di accumulo e stagnazione dando origine a fenomeni più o meno marcati di macchiabilità del prodotto. Come primo passo per il miglioramento della resistenza a macchiatura è perciò necessario eliminare, o quantomeno ridurre, la naturale porosità sulla superficie di questi materiali.

In passato il gruppo di ricerca dell'Istituto per l'Energetica e le Interfasi del Consiglio Nazionale delle Ricerche, presso cui è stato effettuato questo lavoro di tesi, ha preso parte al Progetto Finalizzato "Materiali Speciali per Tecnologie Avanzate II" (PF – MST A II) del CNR in una unità operativa che si è occupata del miglioramento estetico e funzionale di piastrelle in grès porcellanato levigate.

L'attività sperimentale svolta nel corso della tesi ha preso spunto dai risultati raggiunti in quella occasione [1] per cercare di dare una risposta allo specifico problema evidenziato.

Come già evidenziato nel primo capitolo, la piastrella in grès porcellanato è costituita da una struttura multifasica, caratterizzata dalla presenza di una porosità in bulk che può arrivare al 6% volumetrico e con dimensione tipiche dei pori comprese

tra 1 e 10 μm . Pertanto, poiché l'asportazione dello strato superficiale nel corso della levigatura apre in superficie questa elevata porosità che prima era chiusa, le problematiche relative alla sporcabilità sono del tutto analoghe a quelle che si presentano per le pietre naturali.

Nel corso dell'attività sperimentale, quindi, un primo approccio è stato quello di rivestire le piastrelle levigate con film inorganici sottili trasparenti a base di silice ottenuti via sol-gel, in modo da evitare la permeazione della porosità da parte degli agenti macchianti, senza alterare l'aspetto estetico del substrato ceramico.

Successivamente, in considerazione del fatto che i liquidi sporcanti sono a base acquosa o oleosa, si è proceduto alla funzionalizzazione dei film con catene fluorurate idro- e oleorepellenti mediante l'utilizzo di precursori ibridi organicamente modificati.

Sono state prese in esame le principali tipologie di pietre: sedimentarie (limestone), metamorfiche (marmo di Carrara e marmo Botticino), infine, ignee (graniti). Ognuno di questi materiale ha composizione, struttura, tessitura e permeabilità caratteristici, pertanto per ogni tipologia si sono studiati trattamenti specifici.

3.1 Trattamento su limestone

Il limestone è una pietra di origine sedimentaria molto porosa e quindi completamente permeabile alle soluzioni sol-gel. Pertanto, poiché il trattamento depositato in superficie è penetrato all'interno della massa dei provini, più che di film superficiale in questo caso sarebbe corretto parlare di strato interessato dal trattamento.

La strategia seguita con questo tipo di materiale è stata simile a quanto fatto nel caso del grès levigato: si è cercato in un primo momento di limitare la porosità mediante apposizione di una soluzione contenente precursori inorganici ed in seguito si è proceduto alla deposizione di soluzioni ibride in modo da apportare anche caratteristiche idro- e oleorepellenti.

3.1.1 Procedura sperimentale

3.1.1.1 Materiali impiegati

Come precursori per la sintesi sol - gel sono stati usati:

- ✓ tetraetossisilano (TEOS, $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$);

✓ perfluorooctiltrietossisilano (FAS, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$).

I precursori sono stati acquistati da ditte specializzate ed utilizzati senza ulteriore purificazione.

Come solvente per le sintesi è stato adoperato alcol etilico (EtOH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$).

Per l'idrolisi dei precursori è stata impiegata acqua deionizzata con un sistema Millipore-Milli Q.

Come catalizzatore è stato utilizzato acido cloridrico 37% (HCl).

Come detergente nella preparazione dei substrati prima del deposito è stato impiegato alcol isopropilico ($i\text{-POH}$, $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$).

Come substrati ausiliari per la caratterizzazione dei film sono stati utilizzati wafer di silicio per elettronica lucidati o lappati.

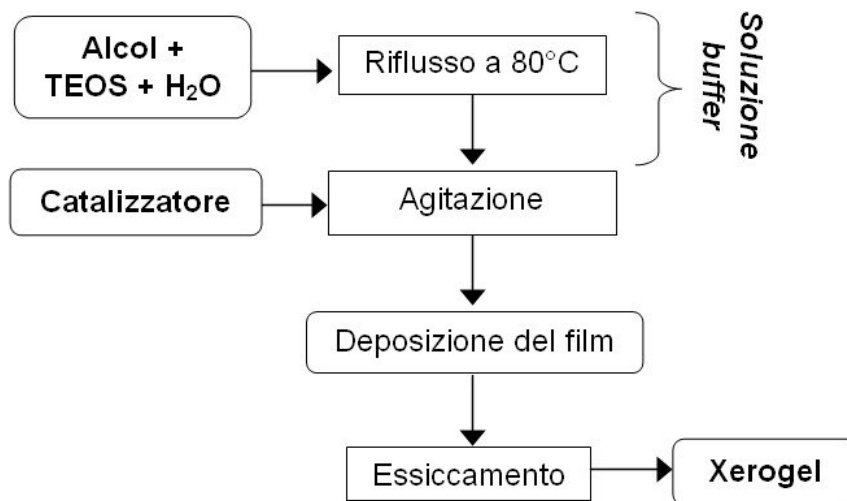
3.1.1.2 Sintesi dei rivestimenti

La tipologie di sintesi delle soluzioni impiegate per il trattamento di tutti i materiali di questa tesi erano già state messe a punto nei laboratori dello IENI in occasione di precedenti progetti [1, 2]. Durante la sperimentazione, però, sono stati variati sistematicamente tutti i parametri coinvolti nella preparazione delle soluzioni [3] e nella deposizione alla ricerca delle condizioni in grado di produrre il risultato ottimale per ogni specifico substrato.

La superficie dei campioni prima della deposizione è stata sgrassata con alcol isopropilico per migliorare l'aderenza dei depositi. Sono state adottate due diverse tecniche di deposizione: spin-coating e metodo "goccia a goccia". I risultati migliori sono stati ottenuti per le deposizioni via spinning in atmosfera ad umidità controllata mediante insufflazione d'azoto. Dopo la deposizione delle soluzioni i campioni sono stati trattati termicamente a 120°C per 30 minuti.

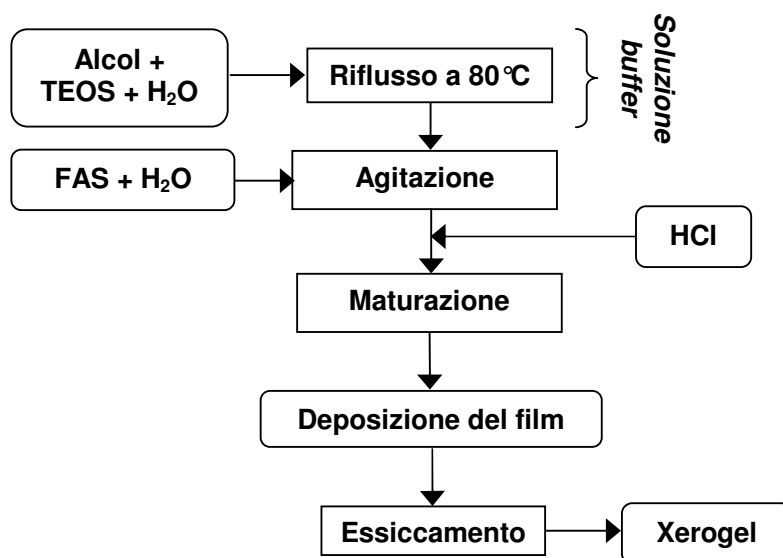
Depositi di tetraetilortosilicato (film T)

Questi depositi sono stati realizzati usando solo TEOS come precursore e la procedura generale di sintesi può essere semplicemente schematizzata secondo lo schema di flusso riportato nel seguito.



Depositi di tetraetilortosilicato e perfluorooctiltrietossisilano (film FT)

Nella realizzazione di questi depositi, il tetraetilortosilicato è stato coidrolizzato in varie proporzioni con un secondo precursore, il perfluorooctiltrietossisilano. Questo composto è un alcossido organicamente modificato, funzionalizzato con una catena fluorurata che si comporta da modificatore di reticolo. Il suo impiego porta alla formazione di materiali ibridi di classe II di tipo “Side - Chain”. La sua presenza è in grado di far assumere al materiale finale proprietà idrorepellenti. Tra tutte le sintesi sperimentate, quella che si è dimostrata più efficace può essere schematizzata secondo il seguente diagramma di flusso.



3.1.1.3 Caratterizzazione

I rivestimenti ibridi sono stati caratterizzati utilizzando la spettroscopia FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy).

Nel corso del progetto PF – MSTA II è stato appurato che, nel caso delle piastrelle in grès levigato, in generale, le macchie prodotte con gli agenti sporcanti previsti dalla specifica normativa per le piastrelle ceramiche ISO 10545.14 (ematite e ossidi di cromo in tributirina, cloruro di iodio, ecc.) possono essere rimosse con una certa facilità anche dalle piastrelle non trattate. Diversamente, l'eliminazione delle macchie prodotte da inchiostro indelebile è risultata molto più difficile nelle piastrelle trattate se non addirittura impossibile in quelle non trattate. Le prove con inchiostro, benché non normative, hanno di conseguenza dimostrato di essere un test ben più severo e probante rispetto a quelli previsti dalle normative vigenti e sono quelle più frequentemente adottate in industria. Pertanto, anche la valutazione dell'efficacia del trattamento sol-gel nella riduzione della macchiabilità delle pietre è stata effettuata ricorrendo al test con inchiostro indelebile. La macchiatura è stata eseguita interessando una piccola porzione della pietra da esaminare, lasciando asciugare l'inchiostro per circa due minuti e pulendo quindi con l'alcol etilico sfregando la superficie con una spugnetta abrasiva. Tale procedura è stata ripetuta due volte, risciacquando con acqua corrente ed asciugando i campioni tra una volta e l'altra.

Le pietre macchiate e lavate sono state poi osservate in maniera qualitativa ad occhio nudo.

3.1.2 Risultati e discussione

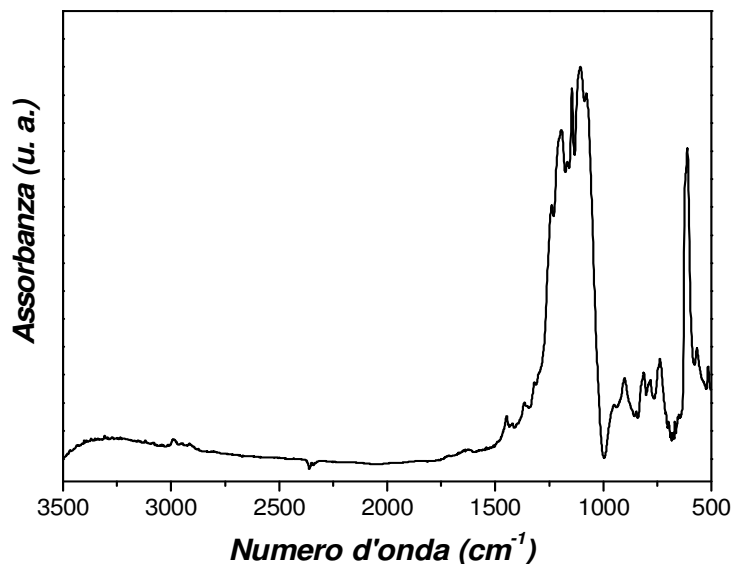
Il trattamento sol – gel ha reso la superficie più lucida e riflettente e ha prodotto una leggera alterazione della colorazione. Non è stata osservata alcuna variazione di colore tra pietre trattate con soluzioni T o FT. Malgrado le basse temperature raggiunte nel corso del trattamento termico, i depositi si sono dimostrati resistenti meccanicamente ed aderenti al substrato

Una metà della piastrella è stata spazzolata con una spazzola metallica dopo trattamento. Infatti, appurata la facilità di penetrazione della soluzione sol-gel all'interno del materiale, si è proceduto all'asportazione meccanica del film e dello strato superficiale del campione per simulare l'usura per calpestio e, quindi, valutarne l'impiego per pavimentazione.

L'altra metà della piastrella è stata lasciata tal quale, come appariva dopo trattamento. La metà spazzolata è risultata leggermente più opaca della piastrella originale probabilmente a causa del diverso grado di finitura superficiale ottenuto rispetto alla lucidatura.



Poiché le pietre sono un substrato sfavorevole per qualsiasi tipo di analisi superficiale, a causa di spessore, rugosità, mancanza di conducibilità, ecc., per la valutazione della composizione dei rivestimenti ibridi sono stati depositati dei film su wafer di silicio seguendo lo stesso protocollo impiegato nel caso dei campioni lapidei. L'analisi FTIR di un film FT funzionalizzato depresso su wafer di silicio ha confermato la formazione di un gel di silice con la presenza di una funzionalizzazione organica.



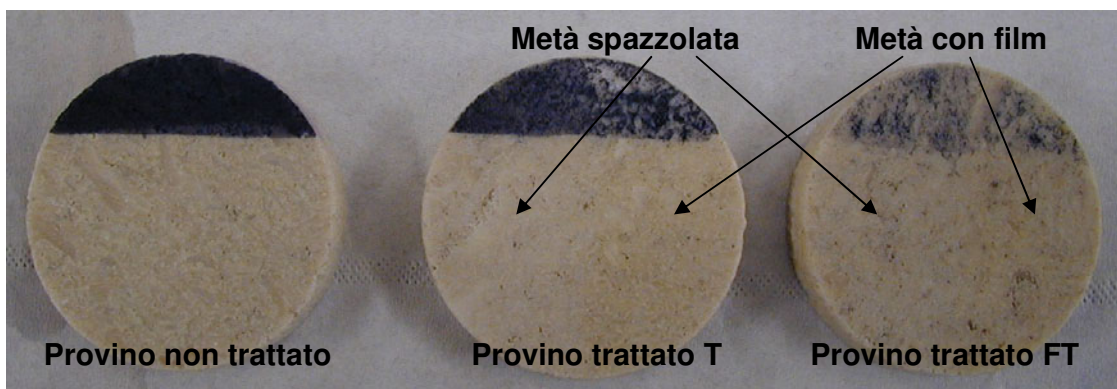
Spettro FTIR di un film FT depresso su wafer di silicio.

Nello spettro riportato è infatti possibile individuare:

- ✓ un picco a circa 1077 cm^{-1} attribuibile allo stretching asimmetrico del legame Si-O-Si;

- ✓ un'ampia banda compresa fra circa 3500 e 3000 cm^{-1} corrispondente alla sovrapposizione degli stretching degli O-H dell'acqua e Si-OH;
- ✓ diversi picchi compresi all'incirca tra 1120 e 1300 cm^{-1} attribuibili alla vibrazione di stretching C-F dei gruppi CF_2 e CF_3 , in particolare è possibile notare un picco netto a 1144 cm^{-1} che è stato preso come riferimento per l'analisi successiva;
- ✓ alcuni deboli picchi tra 2900 e 3000 cm^{-1} , i più evidenti dei quali intorno a 2815 e 2986 cm^{-1} , attribuibili allo stretching asimmetrico e simmetrico dei gruppi CH_2 presenti nella catena organica del fluoroalchilsilano e nei gruppi non idrolizzati di entrambi i precursori;
 - ✓ un intenso picco a circa 610 cm^{-1} tipico del wafer di silicio.

Nella fotografia sottostante è possibile osservare dopo macchiatura un campione non trattato e due campioni con differenti trattamenti. Il provino centrale è quello trattato con la soluzione T puramente inorganica; il provino a destra è quello trattato con la soluzione FT ibrida. La sporcabilità significativamente ridotta anche nella metà spazzolata indica un'ottima penetrazione del trattamento all'interno della massa della piastrella



L'abrasione con spazzola metallica ha creato numerosi siti di stagnazione dello sporco, pertanto l'effettivo miglioramento ottenuto anche in questa zona nel caso del provino trattato T sembra meno evidente. Al contrario, la riduzione di sporcabilità nel caso del campione trattato con la soluzione FT fluorurata è particolarmente evidente ed interessante su tutta la superficie del provino.

3.2 Trattamento su marmo

Come visto nel primo capitolo, il marmo è una pietra compatta di natura prevalentemente carbonatica. Mentre, però, il marmo di Carrara ha una tessitura

uniforme essenzialmente costituita da carbonato di calcio, il Botticino presenta una struttura meno compatta con diversi gradi di dolomitizzazione e coefficienti di imbibizione molto maggiori. Inoltre, contiene anche intraclasti e suture stilolitiche che sono diversamente permeabili rispetto alla matrice.

3.2.1 Carrara

3.2.1.1 Procedura sperimentale

Materiali impiegati

Anche in questo caso la strategia seguita è stata quella di ridurre la permeabilità superficiale mediante l'apposizione di rivestimenti ibridi organico-inorganici funzionalizzati con gruppi idrorepellenti.

In particolare, come precursori per la sintesi sol - gel sono stati usati:

- ✓ tetraetilortosilicato (TEOS);
- ✓ perfluorooctiltrietossisilano (FAS);
- ✓ 3-glicidossipropiltrimetossisilano (GPTMS, $\text{H}_2\text{COCHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$).

I precursori sono stati utilizzati senza ulteriore purificazione.

Come solvente per le sintesi e per la pulizia dopo macchiatura è stato adoperato alcol etilico. Per l'idrolisi dei precursori è stata impiegata acqua deionizzata con un sistema Millipore-Milli Q.

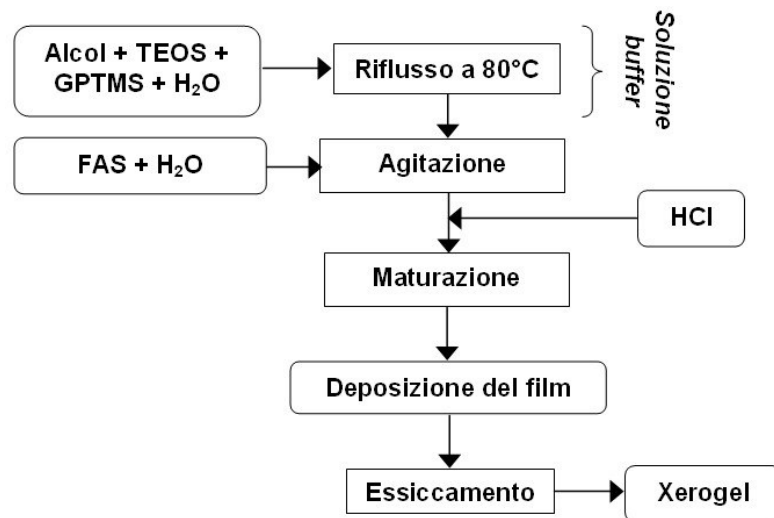
Come catalizzatore è stato utilizzato acido cloridrico 37%.

Per la pulizia dei substrati prima del deposito è stato impiegato alcol isopropilico.

Sintesi e caratterizzazione dei rivestimenti

Sono state sperimentate numerose soluzioni variando i diversi parametri di sintesi in quanto l'aderenza dei depositi al substrato carbonatico si è rivelata problematica. La procedura di sintesi che si è dimostrata più efficace ha comportato l'utilizzo di due precursori funzionalizzati: il FAS con una catena organica fluorurata, per fornire proprietà fortemente idrorepellenti e oleorepellenti, e il GPTMS contenente una funzionalizzazione organica terminante con un anello epossidico, per rendere più elastico il deposito e ridurre il ritiro nelle fasi di essiccazione e densificazione. Il GPTMS, grazie all'anello epossidico, può dare origine a materiali ibridi con reticolazione simultanea delle componenti inorganiche ed organiche.

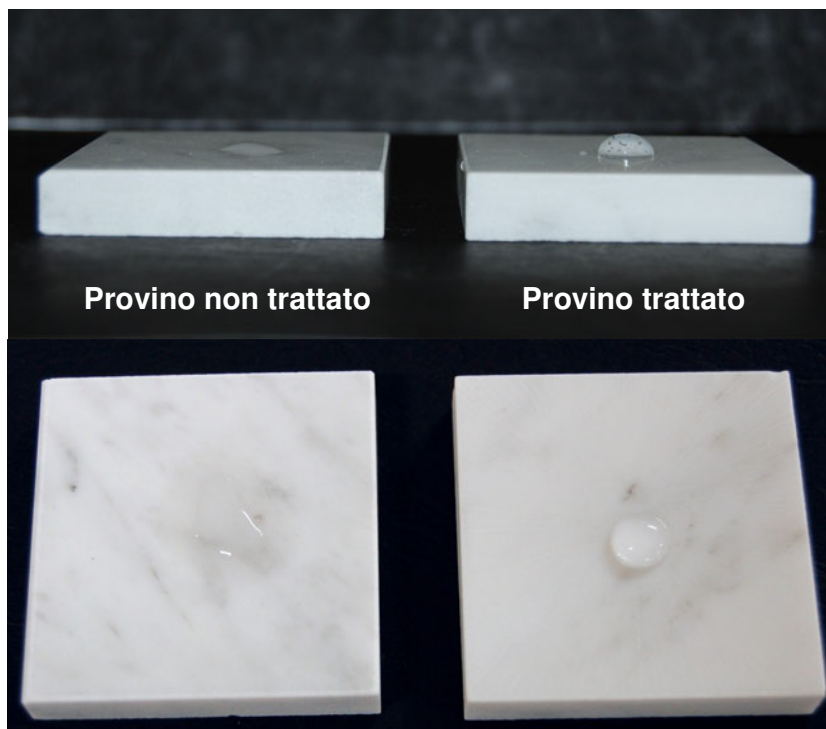
Il diagramma seguente riporta lo schema della procedura di sintesi tra quelle sperimentate che si è dimostrata più efficace.



Tutti i campioni ottenuti sono stati trattati in stufa a 120 °C per 30 minuti. Infatti, si è preferito evitare ogni tipo di stress al marmo, benché una temperatura di trattamento superiore (intorno ai 200 ÷ 250 °C) sarebbe potuta essere tollerata dalle componenti organiche del deposito, senza pericolo di degradazione.

Come nel caso precedente i campioni sono stati macchiati con pennarello indelebile, puliti con una analoga procedura e quindi osservati visivamente.

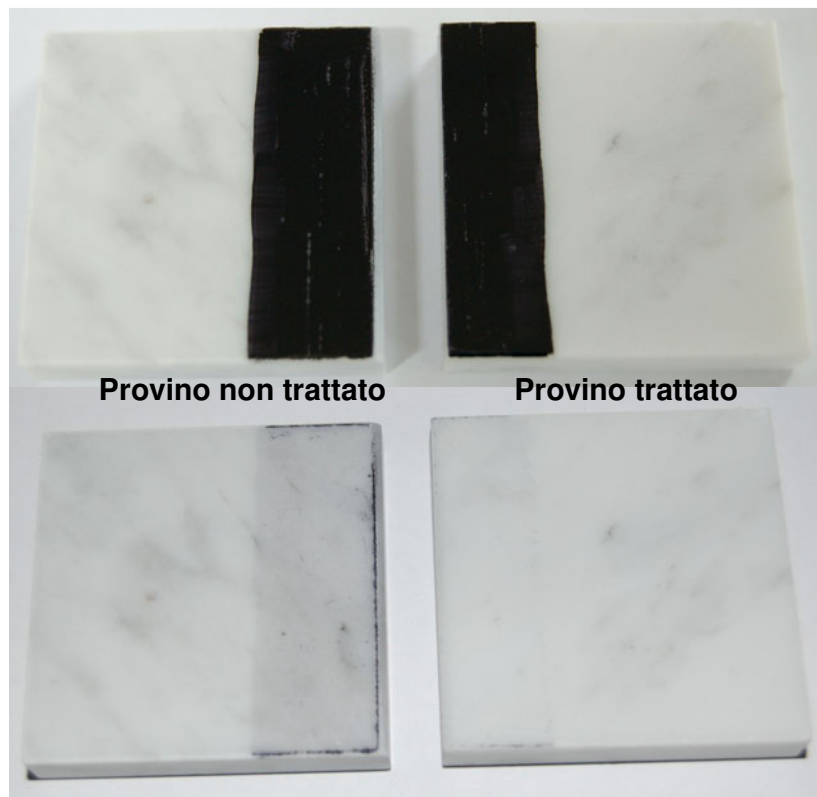
3.2.1.2 Risultati e discussione



Grazie all'utilizzo contemporaneo di FAS e GPTMS, sono stati ottenuti depositi trasparenti, omogenei, aderenti al substrato ed esenti da cricche che hanno dimostrato ottime proprietà idrorepellenti. L'assorbimento di liquidi da parte del substrato è stato notevolmente ridotto (come si può apprezzare dalle immagini sopra riportate) e ciò ha comportato un moderato aumento anche della resistenza agli acidi.

Come si può osservare nella figura riportata di seguito, anche la macchiabilità della superficie è stata notevolmente ridotta. Il sol non è penetrato in profondità nel materiale, pertanto il trattamento non è risultato efficace al di sotto della superficie.

Il fatto di aver utilizzato dei rivestimenti ibridi con un considerevole apporto di parte organica, e il non aver effettuato trattamenti termici ad elevata temperatura non ha permesso, però, di raggiungere valori di durezza dei depositi tali da poter impiegare il materiale rivestito per pavimentazioni. È invece ipotizzabile un loro valido utilizzo nel caso di superfici non calpestabili



3.2.2 Botticino

La tipologia di sintesi impiegata nel caso del Botticino è stata abbastanza simile al caso dei trattamenti ibridi applicati al limestone.

3.2.2.1 Procedura sperimentale

Materiali impiegati

Per la sintesi sol – gel, analogamente al caso del limestone sono stati usati: TEOS e FAS come precursori; alcol etilico come solvente; acqua demonizzata per l'idrolisi; acido cloridrico 37% come catalizzatore; alcol isopropilico come detergente per la pulizia dei substrati.

Sintesi e caratterizzazione dei rivestimenti

Anche in questo caso il FAS è stato impiegato per conferire le proprietà di idrorepellenza. La procedura di sintesi che si è dimostrata più efficace per questo tipo di materiale può essere schematizzata secondo un diagramma di flusso del tutto simile a quello visto nel caso del limestone. Allo stesso modo anche la caratterizzazione effettuata è stata identica a quella seguita per quella pietra.

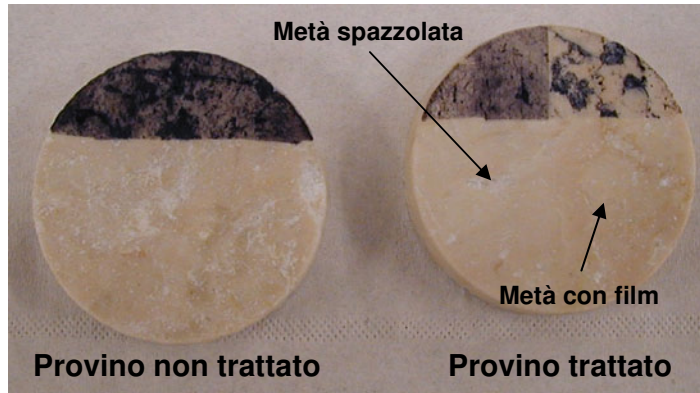
3.2.2.2 Risultati e discussione

Al contrario del marmo di Carrara, questo materiale si è dimostrato relativamente permeabile al trattamento sol-gel. I depositi hanno aderito senza particolari difficoltà al substrato rendendo la superficie più lucida e riflettente e modificandone leggermente la colorazione.



Un esempio dopo macchiatura e pulizia è riportato nella figura seguente insieme ad un campione non trattato via sol - gel.

È stata osservata una notevole differenza tra la sporcabilità della parte spazzolata rispetto a quella rivestita. Come si può notare dalle immagini, i trattamenti effettuati hanno significativamente migliorato la resistenza alla macchiabilità anche in profondità, benché il risultato ottenuto non possa ancora definirsi del tutto soddisfacente.



La macchiatura ha evidenziato la eterofasicità del supporto. La parte non spazzolata, infatti, dopo pulizia presenta una macchiatura a zone, con fasi sporcabili affiancate a fasi estremamente pulibili. Nella metà spazzolata tale struttura è meno evidente. La differenza di sporcabilità va probabilmente attribuita anche al diverso grado di finitura superficiale. Infatti, l'abrasione con spazzola metallica ha creato numerosi siti di stagnazione dello sporco anche nelle fasi che sono invece risultate pulibili nella metà non spazzolata.

3.3 Trattamento su granito

È stato infine preso in esame il granito che è una roccia di origine ignea costituita prevalentemente da quarzo.

3.3.1 Procedura sperimentale

Materiali impiegati

Sono stati impiegati gli stessi materiali visti nel caso del trattamento ibrido effettuato per il limestone (vedi paragrafo 3.1) e del marmo Botticino.

Sintesi e caratterizzazione dei rivestimenti

Anche la procedura di sintesi è schematizzabile con un diagramma a flusso equivalente a quello del limestone.

Analogamente a quanto fatto in precedenza, i campioni sono stati macchiati con pennarello indelebile, puliti con alcol etilico e valutati mediante osservazione visiva.

3.3.2 Risultati e discussione

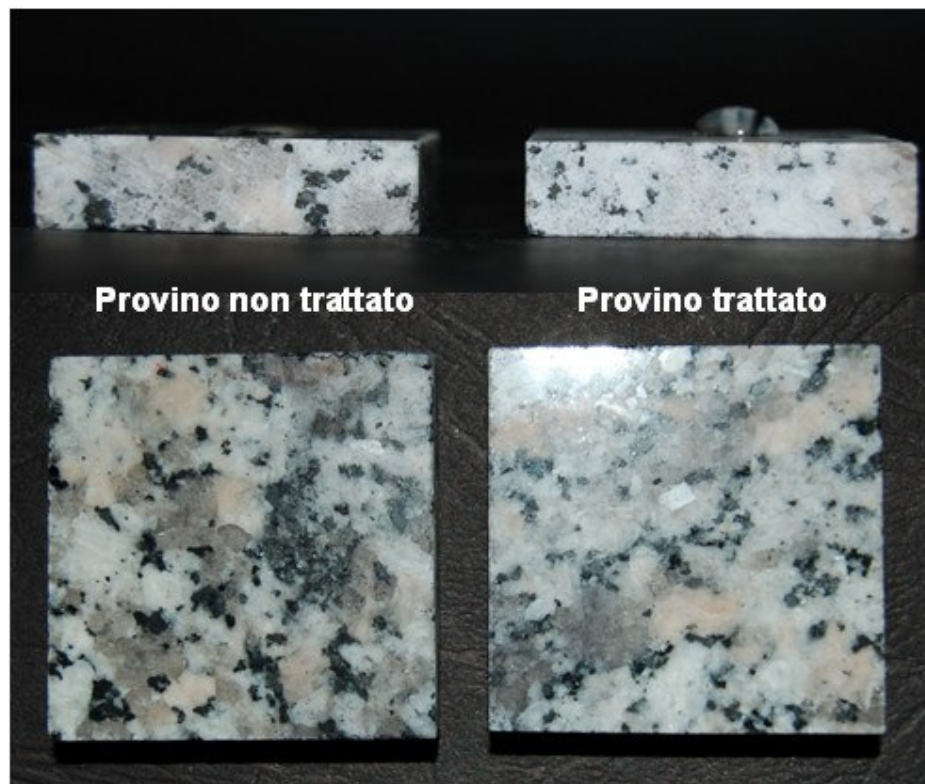
Il materiale è risultato del tutto impermeabile alla soluzione sol – gel.

Poiché la composizione del materiale è costituita essenzialmente da quarzo, l'adesione dei film è stata particolarmente buona ed i film sono risultati esenti da difettosità. Inoltre, è stato possibile effettuare trattamenti termici più prolungati e a

temperature maggiori (fino a 300°C), ottenendo rivestimenti con caratteristiche meccaniche di durezza maggiori rispetto a quanto ottenuto nel caso del marmo.

Oltre a ciò, nel caso di piastrelle levigate ma non lucidate l'apposizione dei film ha reso la superficie riflettente, molto simile a quella dei campioni lucidati.

Il materiale di partenza è risultato di per sé molto resistente alla sporcabilità, pertanto anche se il trattamento sol – gel ha effettivamente indotto un leggero miglioramento sotto questo aspetto, questo è risultato difficilmente apprezzabile a occhio nudo.



Pertanto, il principale beneficio apportato a questo tipo di materiale dal trattamento è consistito nel fatto che la superficie del campione è diventata idrorepellente, come si può osservare nella precedente fotografia.

Bibliografia

- 1 E. Miorin, C. Pagura, M. Battagliarin, M. Fabrizio, M. Guglielmi, P. Miselli., *American Ceramic Society Bulletin*, 2003, **82 (3)** 52A.
- 2 E. Miorin, tesi di Dottorato di Ricerca: "*Sintesi e caratterizzazione di materiali e superfici con proprietà chimiche e morfologiche controllate*"; Università degli Studi di Padova, Facoltà di Ingegneria, Dottorato di ricerca in Ingegneria dei Materiali, A.A: 2003-2004.
- 3 Brinker C. J.; Scherer G. W., "*Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*", Academic Press, San Diego (1990).

Capitolo 4

Messa a punto di trattamenti sol-gel su grès porcellanato

4.1 Trattamenti su piastrelle al crudo

Nel primo capitolo è stato evidenziato come il grès porcellanato possieda tutta una serie di caratteristiche meccaniche ed estetiche che ne fanno un prodotto di qualità superiore rispetto ai tradizionali prodotti smaltati per pavimentazione. È stato però sottolineato come, sebbene in misura meno rilevante che nel prodotto levigato, il problema della macchiabilità sia sentito anche dalla tipologia di piastrelle non levigate a causa della microporosità superficiale intrinseca dovuta alla sua natura eterofasica. Per quanto riguarda il prodotto non levigato, il problema è attualmente risolto non tanto agendo sulle variabili indicate nel primo capitolo (composizione impasto, pressatura, cicli termici), che comportano un notevole aggravio dei costi di produzione, quanto piuttosto grazie all'impiego di sali idrosolubili. Questi prodotti vengono applicati in soluzione acquosa al verde ma hanno scarsa penetrazione e il loro effetto decade velocemente nella piastrella in opera. Allo stato attuale quindi tutti i trattamenti che vengono normalmente applicati non sono definitivi, ma devono essere ripetuti regolarmente in quanto il loro effetto va attenuandosi con il passare del tempo. Pertanto, il mercato è alla continua ricerca di prodotti trattanti che migliorino continuamente la resistenza alle macchie e la cui efficacia risulti duratura nel tempo.

La strategia adottata con questa tipologia di piastrelle per la risoluzione dei problemi di sporcabilità è stata differente rispetto a quanto fatto per le pietre naturali (ed in passato per le piastrelle levigate). In questo caso, infatti, si è cercato di ridurre la porosità aperta aumentando la vetrificazione dello strato superficiale mediante

trattamento con una soluzione sol-gel di sola silice. Poiché questo tipo di piastrella viene commercializzata come uscita dal forno, si è deciso di intervenire prima della fase di sinterizzazione e di trattare la piastrella pressata al verde. La piastrella cruda non è altro che l'impasto atomizzato o micronizzato pressato ad elevatissime pressioni con un sistema idraulico di isopressatura. Anche in questo caso, per come risulta la piastrella finita, non si può parlare di deposizione di film superficiale. Infatti, dopo cottura il materiale apportato mediante trattamento sol-gel entra a far parte integrante della piastrella stessa ed è da essa indistinguibile. L'aspetto estetico della piastrella non ne risente, le proprietà meccaniche restano del tutto invariate, in particolare la durezza e la resistenza all'abrasione. Inoltre, poiché il trattamento penetra per qualche decimo di millimetro sotto la superficie, anche in caso di usura superficiale la piastrella mantiene le proprietà antimacchia acquisite.

L'obiettivo della sperimentazione è stato quello di ottenere per un impasto base commerciale di qualità media una resistenza alla macchiabilità paragonabile a quella di un impasto pregiato, utilizzando due diversi cicli di cottura normalmente impiegati in produzione.

4.2.1 Procedura sperimentale

4.2.1.1 Materiali impiegati

Come precursori per la sintesi sol - gel è stato utilizzato il solo tetraetilortosilicato (TEOS).

Come solvente per le sintesi è stato adoperato alcol etilico (EtOH).

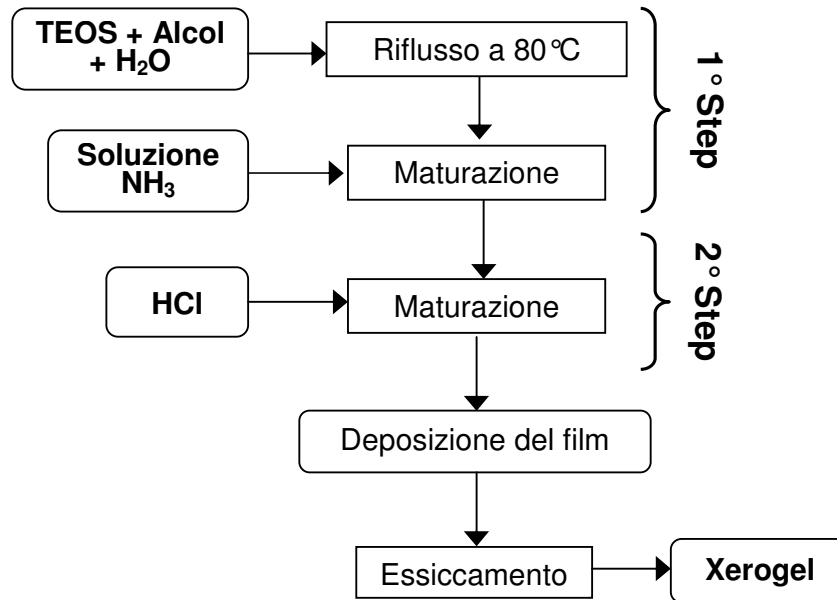
Per l'idrolisi dei precursori è stata impiegata acqua deionizzata con un sistema Millipore-Milli Q.

Come catalizzatore sono stati utilizzati:

- ✓ ammoniaca 33% (NH₃);
- ✓ acido cloridrico 37% (HCl).

4.2.1.2 Sintesi dei rivestimenti

Anche in questo caso sono state sperimentate numerose soluzioni, ottenute variando i diversi parametri di sintesi, con cui sono state prodotte diverse tipologie di campioni. La procedura di sintesi che si è dimostrata più efficace può essere schematizzata secondo il diagramma di flusso seguente:



Poiché i trattamenti sono stati effettuati sul crudo, il principale problema incontrato è stato il rigonfiamento dello strato superficiale dell'impasto pressato a causa dell'imbibimento con la soluzione. Nel caso di soluzioni ricche in acqua tale fenomeno ha portato alla perdita di coesione e alla dissoluzione dello strato superficiale. In condizioni di imbibimento meno critiche, invece, l'alterazione dello strato imbevuto ha portato al distacco per delaminazione dello strato interessato dalla massa della piastrella durante cottura. Per evitare questi fenomeni e mantenere al contempo una buona capacità di penetrazione del trattamento, nella sintesi delle soluzioni sono state ottimizzate la struttura del sol e la concentrazione della soluzione per ridurre al minimo il contenuto di acqua.

Le deposizioni sono avvenute disperdendo la soluzione sulla piastrella cruda utilizzando il metodo goccia a goccia o lo spraying. In particolare, nel passaggio dalla metodologia goccia a goccia, utilizzato nei primi test, alla deposizione per spraying, più adatta al trattamento di maggiori volumi di materiale, la composizione è stata ulteriormente ottimizzata. Questo è stato fatto per compensare l'evaporazione della frazione volatile della soluzione durante il processo di spruzzo, che comporta anche una diversa dinamica nell'evoluzione del sol e, quindi, un diverso risultato finale.

Dopo essere state trattate, le piastrelle al verde sono state lasciate essiccare a temperatura ambiente per un tempo di 12 ÷ 15 ore al fine di evitare che l'eventuale liquido ancora presente all'interno della massa le facesse esplodere durante la cottura.

Tutti i campioni sono stati prodotti a partire dallo stesso impasto. Inoltre, insieme ad ogni serie infornata è stata introdotta una piastrella non trattata da usare come standard di riferimento per la colorazione base, utilizzata come uscita dal forno.

Le cotture sono state effettuate in un forno industriale continuo a rulli presso la stessa azienda ceramica che ha fornito anche le piastrelle al verde. Sono stati adottati due diversi cicli di cottura: un primo ciclo (nel seguito indicato come Ciclo A) è stato effettuato a 1185°C per 60 minuti, un secondo (nel seguito indicato come ciclo B) a 1195°C per 50 minuti. Il primo ciclo pertanto è stato eseguito ad una temperatura massima minore di dieci gradi rispetto al secondo, ma la permanenza ad alta temperatura è stata maggiore.

4.2.1.3 Caratterizzazione

Per la valutazione dell'efficacia del trattamento sol-gel nella riduzione della macchiabilità sono state esaminate piastrelle che hanno seguito lo stesso ciclo di cottura, confrontando quelle trattate via sol-gel con quelle non trattate.

Inoltre, è stato deciso di ricorrere al più severo test con inchiostro indelebile, normalmente utilizzato anche in industria, piuttosto che al test previsto dalla norma ISO 10545.14. Per l'effettuazione del test è stato utilizzato come agente macchiante un pennarello ad inchiostro blu a base alcolica e come detergente dell'alcol denaturato. La macchiatura è stata eseguita interessando una piccola porzione della piastrella trattata, lasciando asciugare l'inchiostro per circa due minuti e pulendo quindi con l'alcol etilico sfregando la superficie con una spugnetta abrasiva; l'operazione di pulizia è stata ripetuta due volte.

La riduzione della sporcabilità è stata valutata mediante una prima verifica visiva, seguita nei casi più interessanti da una quantificazione oggettiva utilizzando un colorimetro a riflessione, eseguendo la lettura con riferimento all'illuminante D65 in notazione CIELab (vedi Appendice).

Le misure effettuate, in particolare, sono state rivolte alla verifica di due aspetti: ovviamente la valutazione dell'efficacia del trattamento nella riduzione della macchiabilità, ma anche la quantificazione del cambiamento della colorazione della piastrella in seguito al trattamento.

Sono state valutate le caratteristiche cromatiche del provino nella zona non macchiata ed in quella pulita dopo macchiatura sia per la piastrella di riferimento sia per le piastrelle trattate.

Le piastrelle delle diverse serie prodotte sono state denominate:

- ✓ piastrella usata come standard di riferimento non trattata e non macchiata: Non Trattato Bianco, o più brevemente NT Bianco;
- ✓ piastrella standard di riferimento non trattata, macchiata e ripulita: Non Trattato Macchiato, o più brevemente NT Macchiato;
- ✓ piastrelle trattate e non macchiate Trattato Bianco, o più brevemente T Bianco;
- ✓ piastrelle trattate e macchiate Trattato Macchiato, o più brevemente T Macchiato.

Per quanto riguarda la misura con il colorimetro, sono stati presi in considerazione i valori del parametro DE^* , che riassume in un unico numero le variazioni di colore rispetto allo standard misurato espresse come distanza euclidea tra le coordinate cromatiche.

Poiché è stato verificato che il trattamento induce una lieve variazione del colore della piastrella T Bianco rispetto al NT Bianco, il parametro DE^* valutato tra le parti macchiate e non macchiate della piastrella non trattata di riferimento (indicato come DE^*_{NT}) e, analogamente, tra le parti macchiate e non macchiate delle piastrelle trattate (indicato come DE^*_T). La diminuzione di sporcabilità è stata valutata facendo il rapporto tra questi due valori: DE^*_T/DE^*_{NT} .

4.2.2 Risultati e discussione

La variazione di colore indotta dal trattamento e registrata dal colorimetro in generale non è risultata percepibile ad occhio nudo e in ogni caso è perfettamente aggiustabile agendo a monte sulla composizione dell'impasto.

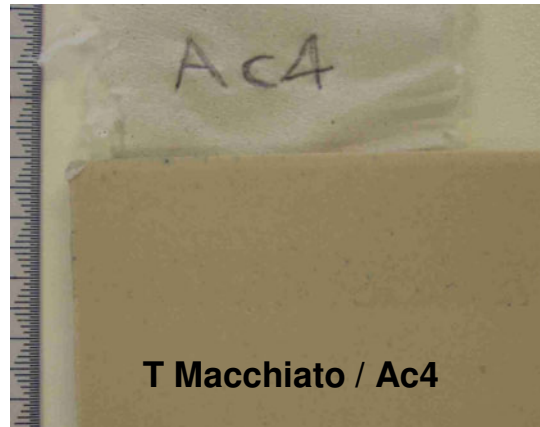
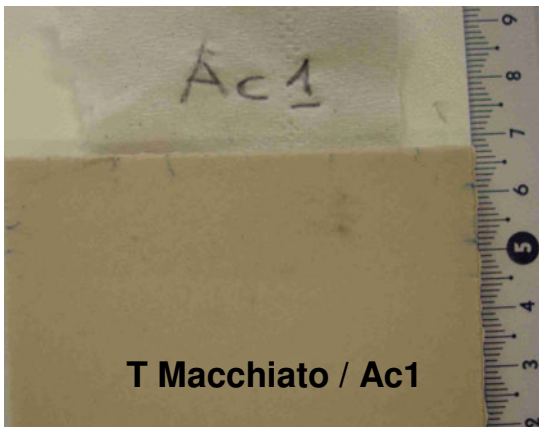
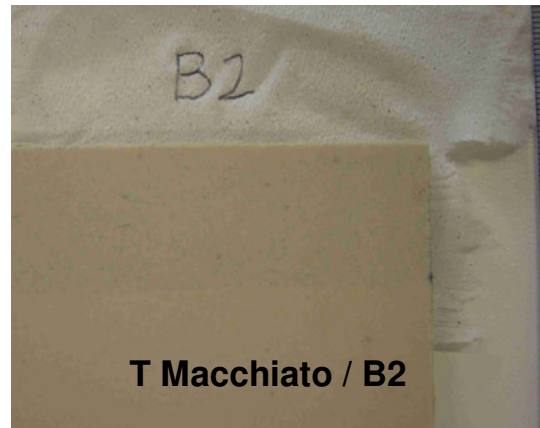
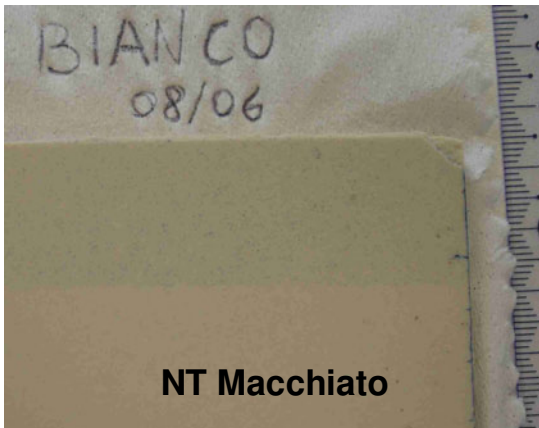
Le piastrelle cotte secondo il ciclo A (+ tempo, - temperatura) si sono dimostrate notevolmente meno sporcabili di quelle cotte secondo il ciclo B (- tempo, + temperatura).

I nomi attribuiti ai vari campioni prodotti con la stessa tipologia di soluzione terminano con un numero o una lettera diversa. A numero o lettera crescente corrisponde un quantitativo di soluzione applicata maggiore.

Campioni prodotti seguendo il Ciclo A di cottura (+ tempo, - temperatura)

Nelle immagini seguenti sono mostrati una prima serie di campioni ottenuti nello stesso ciclo di cottura: una piastrella di riferimento (NT Macchiata) e delle piastrelle trattate con due diverse tipologie di soluzione: B (T Macchiato / B2) e Ac (T Macchiato Ac1 e T Macchiato Ac4). I trattamenti sono stati effettuati in un unico stadio. La composizione della soluzione B differiva dalla Ac per una maggiore

concentrazione di precursore. Con soluzioni concentrate i volumi di soluzione impiegati sono stati molto inferiori per evitare la formazione di uno strato vetroso disomogeneo sulla superficie dei campioni.

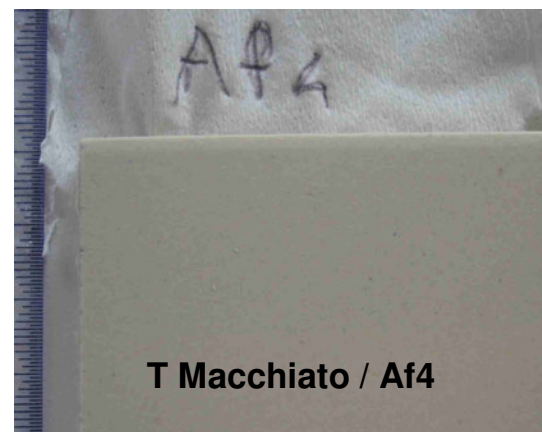
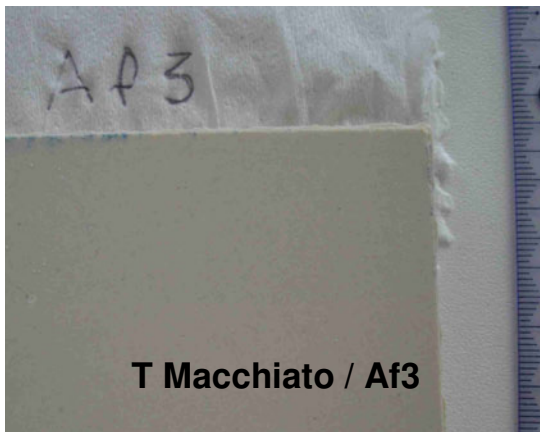
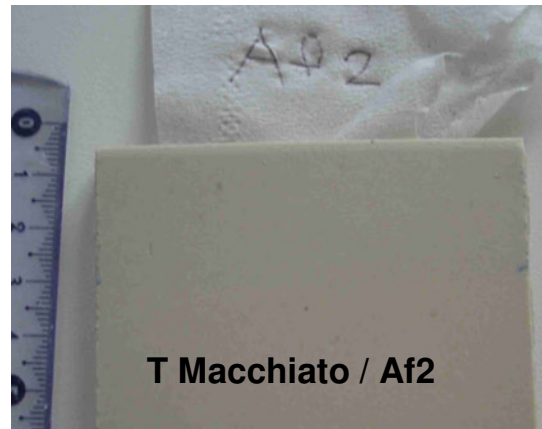
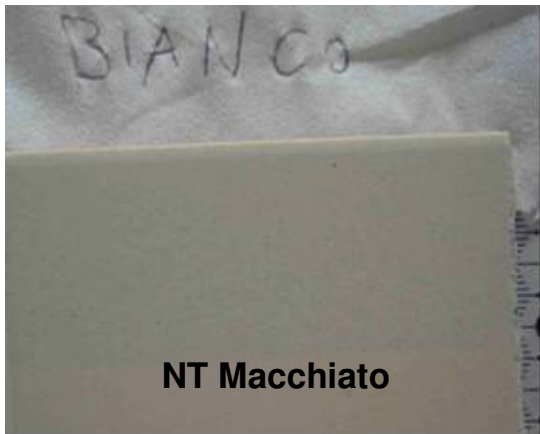


È possibile apprezzare un notevole miglioramento della macchiabilità in particolar modo per la tipologia Ac (che però non è stato quantificato al colorimetro).

Per la seconda qui sotto riportata è stata effettuata la caratterizzazione al colorimetro.

Nelle immagini seguenti è mostrata una seconda serie di campioni. In particolare, è possibile osservare una piastrella di riferimento (NT Macchiato) e delle piastrelle trattate con una soluzione denominata Af (T Macchiato / Af2, T Macchiato Af3 e T Macchiato Af4).

La soluzione Af ha avuto una composizione abbastanza simile alla Ac. Sono state variate, però, le condizioni di maturazione del sol prima della deposizione che è avvenuta in più stadi.



Le misure colorimetriche non hanno evidenziato una variazione significativa del colore delle piastrelle T Bianco rispetto a quella non trattata NT Bianco ($DE^* \leq 0.22$, quindi praticamente impercettibile ad occhio nudo).

I valori misurati sono riportati nella sottostante tabella e possono essere visualizzati nel successivo diagramma CIELab in cui sono riportati gli scostamenti delle coordinate colore rispetto allo standard di riferimento.

Equazione: CIE Lab
 CEXTH - XH0148
 STANDARD : BI4

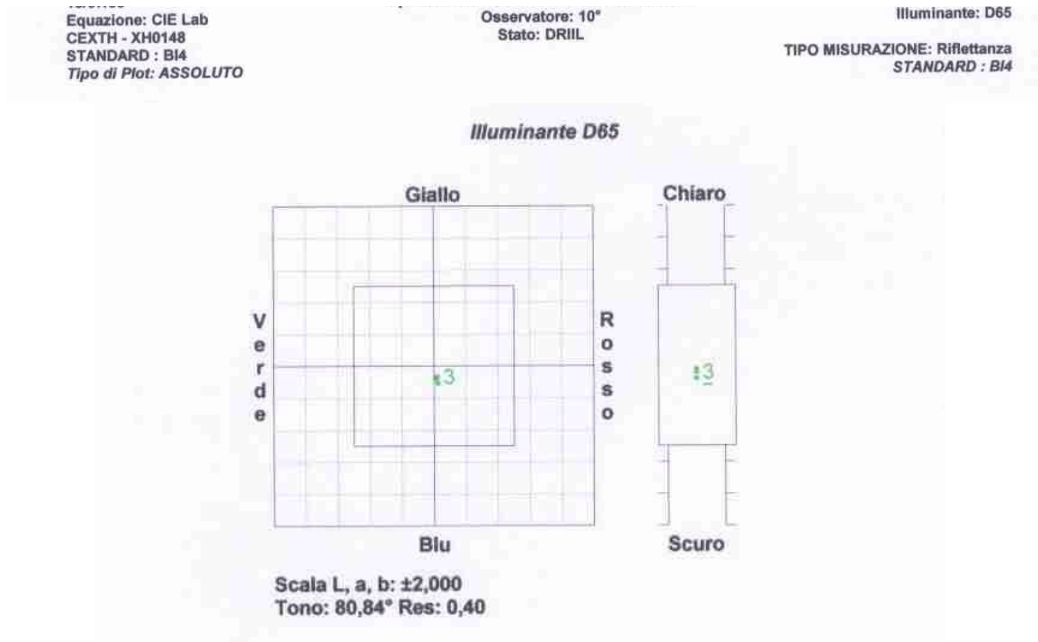
Osservatore: 10°
 Stato: DRILL

Illuminante: D65

TIPO MISURAZIONE: Riflettanza

Standard		illum	L*	a*	b*	Min	Max	Min	Max	Min	Max	
BI4		D65	74,775	2,042	12,661	-1,000	1,000	-1,000	1,000	-1,000	1,000	
		A	75,838	4,858	13,563	-1,000	1,000	-1,000	1,000	-1,000	1,000	
		CWF_2	75,488	1,354	14,418	-1,000	1,000	-1,000	1,000	-1,000	1,000	
ssa/NonPas		illum	L*	a*	b*	DL*	Da*	Db*	DE*			
1	AF2	Passa	D65	74,740	2,091	12,450	-0,036	0,049	-0,211	0,220		
			A	75,795	4,865	13,357	-0,043	0,007	-0,205	0,210		
			CWF_2	75,444	1,397	14,179	-0,044	0,043	-0,239	0,247		
2	AF3	Passa	D65	74,617	2,075	12,516	-0,158	0,033	-0,146	0,217		
			A	75,674	4,860	13,422	-0,163	0,002	-0,141	0,216		
			CWF_2	75,325	1,378	14,264	-0,163	0,025	-0,154	0,226		
3	AF4	Passa	D65	74,691	2,081	12,534	-0,084	0,039	-0,127	0,157		
			A	75,750	4,875	13,443	-0,088	0,017	-0,120	0,150		
			CWF_2	75,398	1,382	14,273	-0,090	0,028	-0,146	0,173		

In tabella sono riportate le coordinate colore dei campioni NT Bianco di riferimento, T Bianco Af2, T Bianco Af3, T Bianco Af4 e gli scostamenti rispetto al riferimento.



La macchiabilità delle piastrelle trattate è diminuita di circa il 50% rispetto a quella non trattata. Infatti, con riferimento alla sorgente D65 i rapporti DE^*_T/DE^*_{NT} sono risultati:

Campione T Macchiato / Af2: $DE^*_T / DE^*_{NT} = 1,071 / 1,908 = 0,56$

Campione T Macchiato / Af3: $DE^*_T / DE^*_{NT} = 0,847 / 1,908 = 0,44$

Campione T Macchiato / Af4: $DE^*_T / DE^*_{NT} = 1,057 / 1,908 = 0,55$

Il valore del parametro DE^* per il campione T Macchiato / Af3 è addirittura < 1 ($DE^* = 0,847$). Il valore $DE^* = 1$ in ambiente ceramico è considerato la soglia tra la macchiabilità e la non macchiabilità di una piastrella.

Nel seguito sono riportate le tabelle con i valori misurati e le relative visualizzazioni grafiche nel piano Lab

Equazione: CIE Lab
CEXTH - XH0148
STANDARD : BI4

Osservatore: 10°
Stato: DRILL

Illuminante: D65
TIPO MISURAZIONE: Riflettanza

Standard	Illum	L*	a*	b*	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Max	
BI4	D65	74,795	2,034	12,591	-1,000	1,000	-1,000	1,000	-1,000	1,000	1,000	
	A	75,851	4,838	13,487	-1,000	1,000	-1,000	1,000	-1,000	1,000	1,000	
	CWF_2	75,503	1,353	14,341	-1,000	1,000	-1,000	1,000	-1,000	1,000	1,000	
	ssa/NonPas				DL*		Da*		Db*		DE*	
1	BI4S	No	D65	73,491	1,399	11,351	-1,304		-0,635		-1,240	1,908
			A	74,403	4,127	12,020	-1,449		-0,711		-1,457	2,181
			CWF_2	74,070	0,919	12,860	-1,433		-0,434		-1,481	2,108

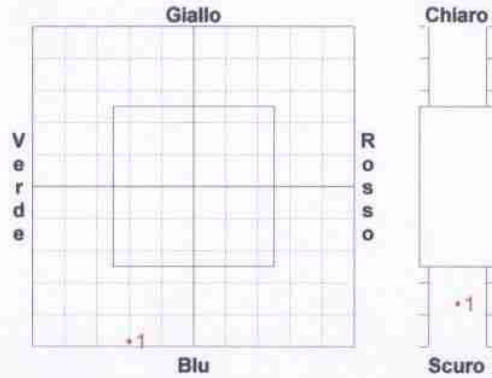
In tabella sono riportate le coordinate colore dei campioni NT Bianco di riferimento e NT Macchiato e lo scostamento relativo

Equazione: CIE Lab
 CEXTH - XH0148
 STANDARD : BI4
 Tipo di Plot: ASSOLUTO

Osservatore: 10°
 Stato: DRILL

Illuminante: D65
 TIPO MISURAZIONE: Riflettanza
 STANDARD : BI4

Illuminante D65



Scala L, a, b: ±2,000
 Tono: 80,81° Res: 0,40

Equazione: CIE Lab
 CEXTH - XH0148
 STANDARD : AF2

Osservatore: 10°
 Stato: DRILL

Illuminante: D65
 TIPO MISURAZIONE: Riflettanza

Standard		Illum	L*	a*	b*	Min	Max	Min	Max	Min	Max	
AF2		D65	74,810	2,048	12,513	-1,000	1,000	-1,000	1,000	-1,000	1,000	
		A	75,864	4,841	13,409	-1,000	1,000	-1,000	1,000	-1,000	1,000	
		CWF_2	75,515	1,361	14,257	-1,000	1,000	-1,000	1,000	-1,000	1,000	
ssa/NonPas		Illum	L*	a*	b*	DL*	Da*	Db*	DE*			
1	AF2S	No	D65	74,267	1,772	11,633	-0,543	-0,276	-0,880	1,071		
			A	75,238	4,455	12,430	-0,626	-0,387	-0,979	1,225		
			CWF_2	74,903	1,172	13,218	-0,612	-0,189	-1,038	1,220		

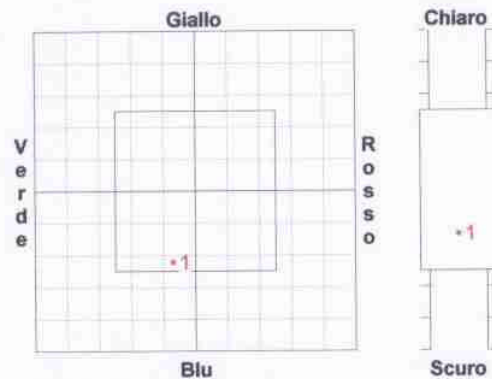
In tabella sono riportate le coordinate colore dei campioni T Bianco / Af2 e T Macchiato / Af2 e lo scostamento relativo

Equazione: CIE Lab
 CEXTH - XH0148
 STANDARD : AF2
 Tipo di Plot: ASSOLUTO

Osservatore: 10°
 Stato: DRILL

Illuminante: D65
 TIPO MISURAZIONE: Riflettanza
 STANDARD : AF2

Illuminante D65



Scala L, a, b: ±2,000
 Tono: 80,70° Res: 0,40

Equazione: CIE Lab
 CEXTH - XH0148
 STANDARD : AF3

Osservatore: 10°
 Stato: DRILL

Illuminante: D65

TIPO MISURAZIONE: Riflettanza

Standard	Illum	L*	a*	b*	Min Max	Min Max	Min Max	Max	
AF3	D65	74,650	2,049	12,487	-1,000 1,000	-1,000 1,000	-1,000 1,000	1,000	
	A	75,702	4,837	13,384	-1,000 1,000	-1,000 1,000	-1,000 1,000	1,000	
	CWF_2	75,353	1,364	14,222	-1,000 1,000	-1,000 1,000	-1,000 1,000	1,000	
ssa/NonPas		Illum	L*	a*	b*	DL*	Da*	Db*	DE*
1 AF3S	Passa	D65	74,196	1,734	11,845	-0,453	-0,315	-0,643	0,847
		A	75,176	4,465	12,639	-0,526	-0,372	-0,745	0,985
		CWF_2	74,837	1,135	13,455	-0,517	-0,228	-0,767	0,953

In tabella sono riportate le coordinate colore e dei campioni T Bianco / Af3 e T Macchiato / Af3 e lo scostamento relativo

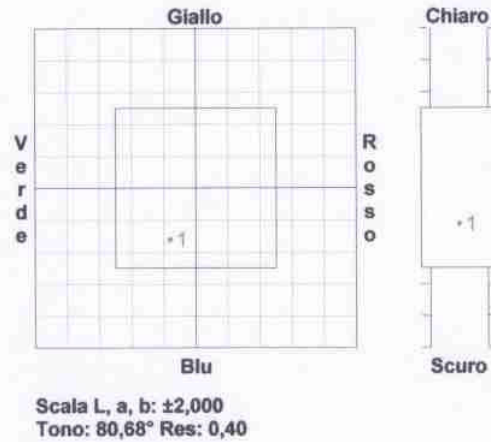
Equazione: CIE Lab
 CEXTH - XH0148
 STANDARD : AF3
 Tipo di Plot: ASSOLUTO

Osservatore: 10°
 Stato: DRILL

Illuminante: D65

TIPO MISURAZIONE: Riflettanza
 STANDARD : AF3

Illuminante D65



Equazione: CIE Lab
 CEXTH - XH0148
 STANDARD : AF4

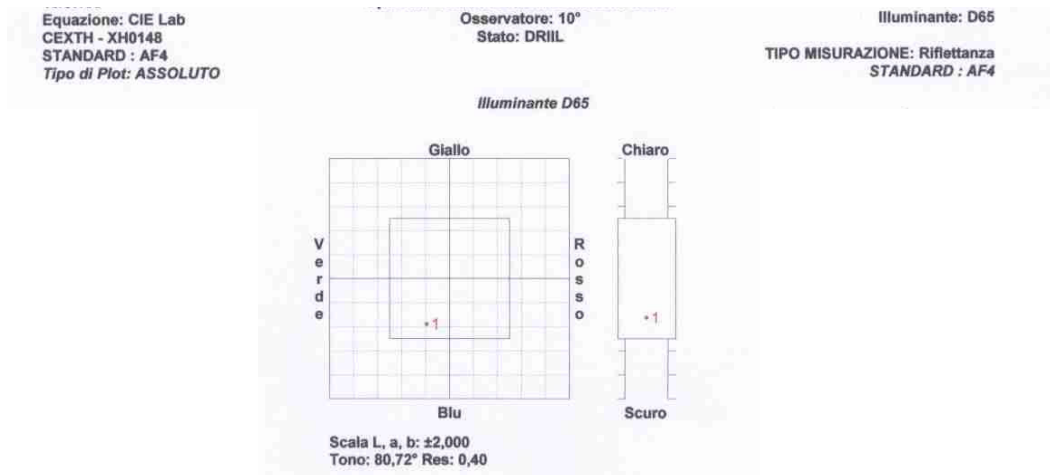
Osservatore: 10°
 Stato: DRILL

Illuminante: D65

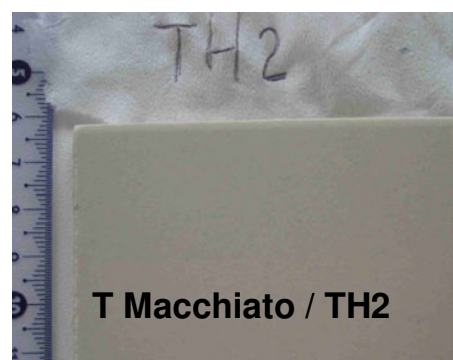
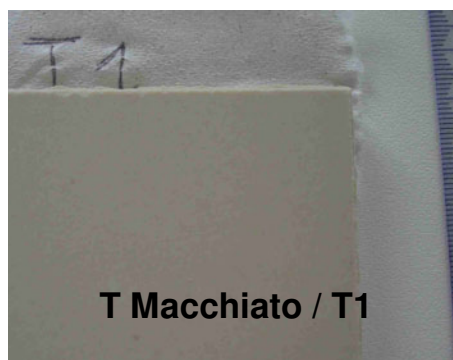
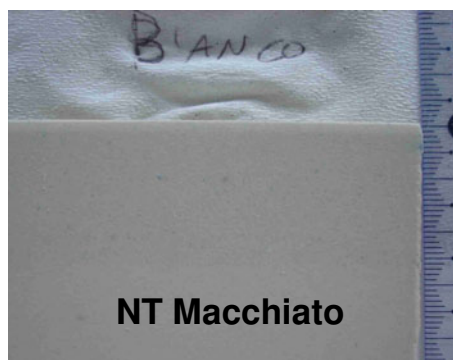
TIPO MISURAZIONE: Riflettanza

Standard	Illum	L*	a*	b*	Min Max	Min Max	Min Max	Max	
AF4	D65	74,739	2,053	12,562	-1,000 1,000	-1,000 1,000	-1,000 1,000	1,000	
	A	75,796	4,856	13,464	-1,000 1,000	-1,000 1,000	-1,000 1,000	1,000	
	CWF_2	75,444	1,366	14,300	-1,000 1,000	-1,000 1,000	-1,000 1,000	1,000	
ssa/NonPas		Illum	L*	a*	b*	DL*	Da*	Db*	DE*
1 AF4S	No	D65	74,092	1,676	11,816	-0,647	-0,377	-0,746	1,057
		A	75,063	4,421	12,586	-0,733	-0,434	-0,878	1,224
		CWF_2	74,723	1,102	13,421	-0,721	-0,264	-0,879	1,167

Tabella che riporta le coordinate colore dei campioni T Bianco / Af4 e T Macchiato / Af4 e lo scostamento relativo



Anche la terza serie di campioni qui sotto riportata è stata caratterizzata per mezzo di analisi colorimetrica.



Nelle immagini sono mostrate una piastrella di riferimento (NT Macchiato) e delle piastrelle trattate con due diverse soluzioni denominate T (T Macchiato / T1) e TH (T Macchiato / TH2). In questa tipologia di trattamenti è stato eliminato quasi completamente il solvente e la sintesi è stata effettuata con il solo step di catalisi acida. Le due soluzioni differiscono per il rapporto $r = H_2O / SiO_2$.

Dalle misure colorimetriche si nota come anche queste due tipologie di trattamento non abbiano prodotto una significativa variazione del colore rispetto alla piastrella non trattata ($DE^* < 0,19$, quindi al di sotto della soglia di percezione visiva).

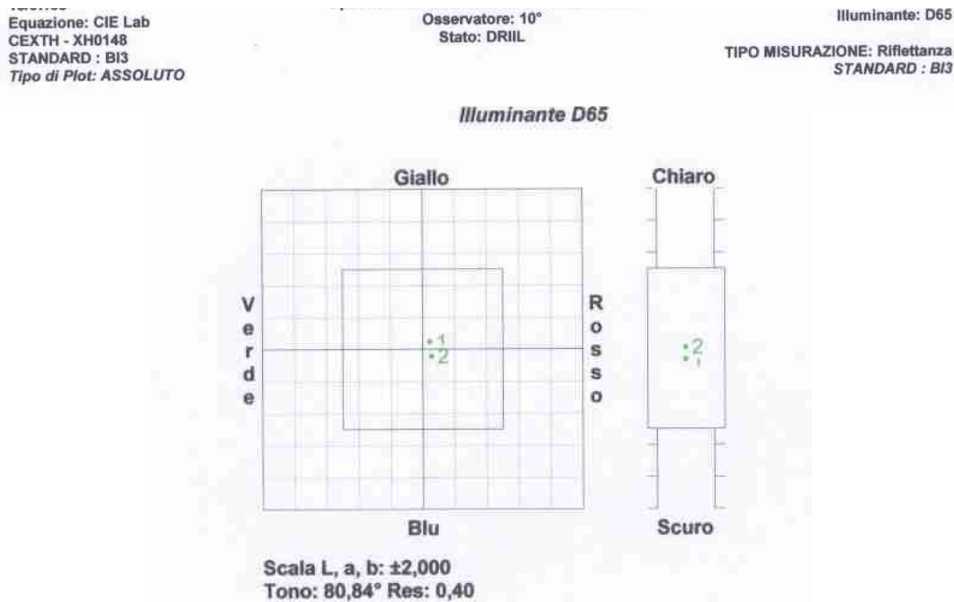
Equazione: CIE Lab
CEXTH - XH0148
STANDARD : BI3

Osservatore: 10°
Stato: DRILL

Illuminante: D65
TIPO MISURAZIONE: Riflettanza

Standard	illum	L*	a*	b*	Min Max	Min Max	Min Max	Max		
BI3	D65	74,541	2,012	12,478	-1,000 1,000	-1,000 1,000	-1,000 1,000	1,000		
	A	75,589	4,799	13,365	-1,000 1,000	-1,000 1,000	-1,000 1,000	1,000		
	CWF_2	75,241	1,336	14,209	-1,000 1,000	-1,000 1,000	-1,000 1,000	1,000		
ssa/NonPas		illum	L*	a*	b*	DL*	Da*	Db*	DE*	
1	TH2	Passa	D65	74,409	2,102	12,576	-0,132	0,090	0,098	0,187
			A	75,473	4,901	13,486	-0,116	0,102	0,121	0,196
			CWF_2	75,119	1,404	14,330	-0,122	0,068	0,121	0,185
2	T1	Passa	D65	74,559	2,121	12,396	0,018	0,109	-0,082	0,138
			A	75,614	4,875	13,311	0,025	0,076	-0,054	0,096
			CWF_2	75,265	1,416	14,127	0,024	0,080	-0,082	0,117

In tabella sono riportate le coordinate colore dei campioni NT Bianco di riferimento, T Bianco TH2, T Bianco T1 e gli scostamenti rispetto al riferimento.



Anche per questa serie di campioni la macchiabilità delle piastrelle trattate è risultata pari a circa il 50% rispetto a quella non trattata.

I rapporti DE^*_T/DE^*_{NT} sono risultati:

$$\text{Campione T Macchiato / TH2: } DE^*_T/DE^*_{NT} = 1,145 / 2,549 = 0,45$$

$$\text{Campione T Macchiato / T1: } DE^*_T/DE^*_{NT} = 1,440 / 2,549 = 0,56$$

Nel seguito sono riportati le tabelle e i grafici delle prove al colorimetro per i campioni T Macchiato / TH2 e T Macchiato / T1.

Equazione: CIE Lab
 CEXTH - XH0148
 STANDARD : BI3

Osservatore: 10°
 Stato: DRILL

Illuminante: D65

TIPO MISURAZIONE: Riflettanza

Standard	Illum	L*	a*	b*	Min	Max	Min	Max	Min	Max
BI3	D65	74,517	2,016	12,466	-1,000	1,000	-1,000	1,000	-1,000	1,000
	A	75,565	4,798	13,356	-1,000	1,000	-1,000	1,000	-1,000	1,000
	CWF_2	75,218	1,336	14,198	-1,000	1,000	-1,000	1,000	-1,000	1,000
ssa/NonPas		Illum	L*	a*	b*	DL*	Da*	Db*	DE*	
1	BI3S	No	D65	73,054	1,215	10,539	-1,464	-0,802	-1,927	2,549
			A	73,896	3,825	11,140	-1,669	-0,973	-2,216	2,940
			CWF_2	73,573	0,797	11,909	-1,645	-0,540	-2,289	2,870

In tabella sono riportate le coordinate colore e dei campioni NT Bianco di riferimento e NT Macchiato e lo scostamento relativo

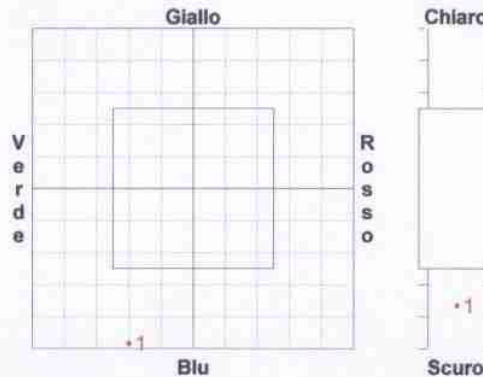
Equazione: CIE Lab
 CEXTH - XH0148
 STANDARD : BI3
 Tipo di Plot: ASSOLUTO

Osservatore: 10°
 Stato: DRILL

Illuminante: D65

TIPO MISURAZIONE: Riflettanza
 STANDARD : BI3

Illuminante D65



Scala L, a, b: ±2,000
 Tono: 80,81° Res: 0,40

Equazione: CIE Lab
 CEXTH - XH0148
 STANDARD : TH2

Osservatore: 10°
 Stato: DRILL

Illuminante: D65

TIPO MISURAZIONE: Riflettanza

Standard	Illum	L*	a*	b*	Min	Max	Min	Max	Min	Max
TH2	D65	74,318	2,091	12,592	-1,000	1,000	-1,000	1,000	-1,000	1,000
	A	75,382	4,891	13,501	-1,000	1,000	-1,000	1,000	-1,000	1,000
	CWF_2	75,030	1,384	14,344	-1,000	1,000	-1,000	1,000	-1,000	1,000
ssa/NonPas		Illum	L*	a*	b*	DL*	Da*	Db*	DE*	
1	TH2S	No	D65	74,176	1,659	11,541	-0,143	-0,432	-1,051	1,145
			A	75,129	4,346	12,304	-0,253	-0,545	-1,197	1,339
			CWF_2	74,797	1,088	13,105	-0,233	-0,296	-1,239	1,295

Tabella che riporta le coordinate colore dei campioni T Bianco / TH2 e T Macchiato / TH2 e lo scostamento relativo

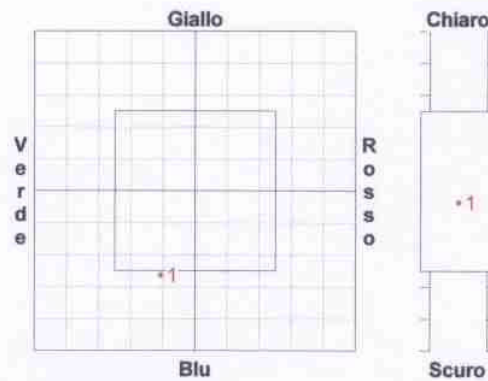
Equazione: CIE Lab
 CEXTH - XH0148
 STANDARD : TH2
 Tipo di Plot: ASSOLUTO

Osservatore: 10°
 Stato: DRILL

Illuminante: D65

TIPO MISURAZIONE: Riflettanza
 STANDARD : TH2

Illuminante D65



Scala L, a, b: ±2,000
 Tono: 80,57° Res: 0,40

Equazione: CIE Lab
 CEXTH - XH0148
 STANDARD : T1

Osservatore: 10°
 Stato: DRILL

Illuminante: D65

TIPO MISURAZIONE: Riflettanza

Standard	illum	L*	a*	b*	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Max
T1	D65	74,551	2,067	12,363	-1,000	1,000	-1,000	1,000	-1,000	1,000	1,000
	A	75,598	4,824	13,261	-1,000	1,000	-1,000	1,000	-1,000	1,000	1,000
	CWF_2	75,251	1,376	14,083	-1,000	1,000	-1,000	1,000	-1,000	1,000	1,000
ssa/NonPas		illum	L*	a*	b*	DL*	Da*	Db*	DE*		
1	T1S	No	D65	74,033	1,536	11,128	-0,518	-0,531	-1,234	1,440	
			A	74,947	4,182	11,842	-0,651	-0,643	-1,419	1,688	
			CWF_2	74,618	1,012	12,614	-0,633	-0,363	-1,469	1,640	

Tabella che riporta le coordinate colore dei campioni T Bianco / T1 e T Macchiato / T1 e lo scostamento relativo

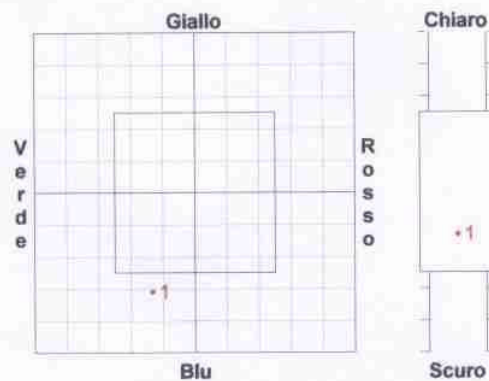
Equazione: CIE Lab
 CEXTH - XH0148
 STANDARD : T1
 Tipo di Plot: ASSOLUTO

Osservatore: 10°
 Stato: DRILL

Illuminante: D65

TIPO MISURAZIONE: Riflettanza
 STANDARD : T1

Illuminante D65



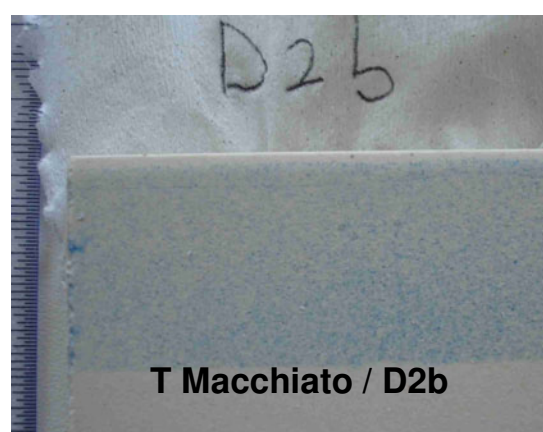
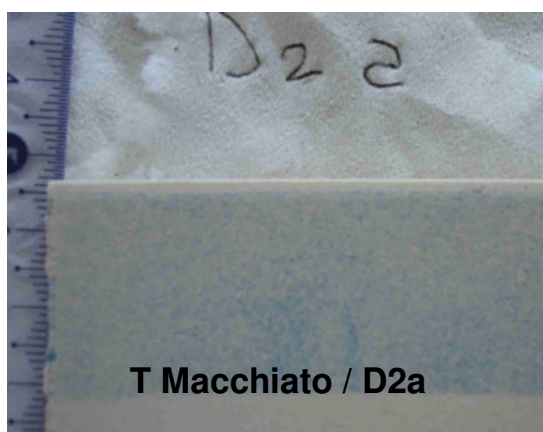
Scala L, a, b: ±2,000
 Tono: 80,51° Res: 0,40

Campioni prodotti seguendo il Ciclo B di cottura (- tempo, + temperatura)

Come già rimarcato questa tipologia di campioni è risultata molto più sporcabile rispetto alla precedente. Ad una prima osservazione non attenta, il miglioramento prodotto può non sembrare particolarmente significativo a causa della non perfetta pulibilità ottenuta. In realtà, come sarà evidenziato nel seguito, nel caso della quarta serie di campioni la riduzione della sporcabilità è paragonabile a quella ottenuta nelle precedenti tre serie di campioni. Per la quinta serie è stata ottenuta una riduzione della macchiabilità di un fattore 5, quindi molto superiore rispetto a tutti i casi precedenti.

I campioni presentati in questa quarta serie sono stati trattati con una soluzione molto simile alla soluzione Af della seconda serie riportata.

Nelle immagini seguenti sono mostrate una piastrella di riferimento (NT Macchiato) e delle piastrelle trattate con una soluzione denominata D2 (T Macchiato / D2a, T Macchiato D2b).



Anche per questa serie di campioni le misure colorimetriche non hanno evidenziato una significativa variazione di colore rispetto alla piastrella non trattata ($DE^* < 0,26$).

Equazione: CIE Lab
CEXTH - XH0148
STANDARD : BI2

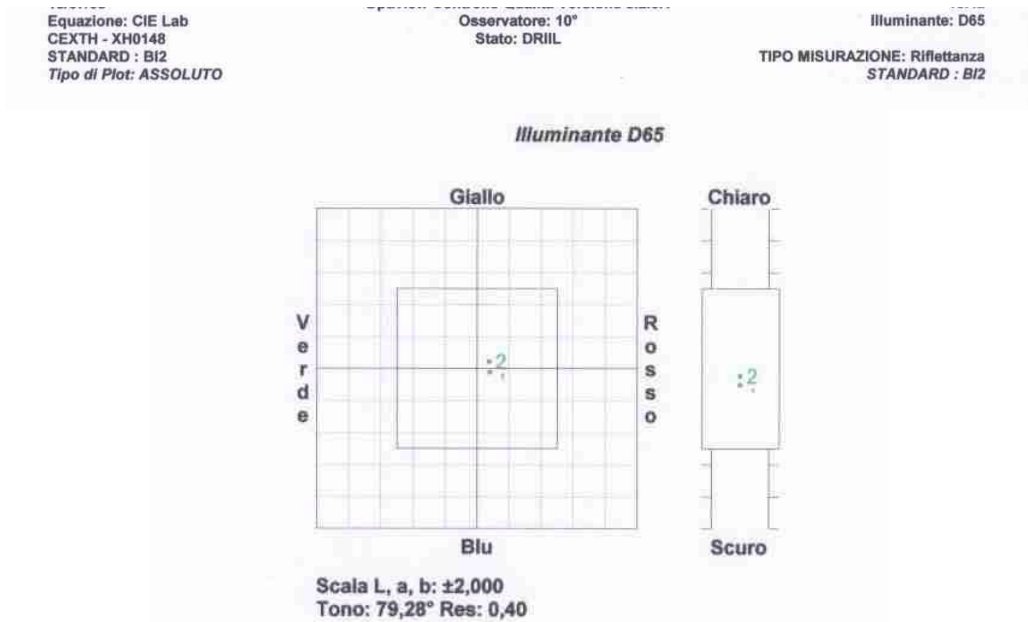
Osservatore: 10°
Stato: DRILL

Illuminante: D65

TIPO MISURAZIONE: Riflettanza

Standard	Illum	L*	a*	b*	Min	Max	Min	Max	Min	Max
BI2	D65	76,788	2,280	12,045	-1,000	1,000	-1,000	1,000	-1,000	1,000
	A	77,842	4,960	13,002	-1,000	1,000	-1,000	1,000	-1,000	1,000
	CWF_2	77,491	1,542	13,723	-1,000	1,000	-1,000	1,000	-1,000	1,000
ssa/NonPas	Illum	L*	a*	b*	DL*	Da*	Db*	DE*		
1 D2A	D65	76,589	2,442	12,002	-0,199	0,161	-0,043	0,260		
	A	77,658	5,103	13,001	-0,184	0,144	-0,001	0,233		
	CWF_2	77,296	1,656	13,694	-0,194	0,114	-0,029	0,227		
2 D2B	D65	76,698	2,432	12,132	-0,090	0,151	0,088	0,197		
	A	77,774	5,111	13,132	-0,068	0,151	0,130	0,210		
	CWF_2	77,415	1,650	13,842	-0,076	0,108	0,119	0,178		

In tabella sono riportate le coordinate colore dei campioni NT Bianco di riferimento, T Bianco D2a, T Bianco D2b e gli scostamenti rispetto al riferimento.



Nel seguito sono riportati le tabelle ed i grafici corrispondenti relativi all'analisi colorimetrica.

Come anticipato, la macchiabilità delle piastrelle trattate è risultata pari a circa il 50% rispetto a quella non trattata.

I rapporti DE^*_T/DE^*_{NT} sono risultati:

Campione T Macchiato / D2a: $DE^*_T/DE^*_{NT} = 11,237 / 19,579 = 0,57$

Campione T Macchiato / D2b: $DE^*_T/DE^*_{NT} = 9,898 / 19,579 = 0,51$

Equazione: CIE Lab
 CEXTH - XH0148
 STANDARD : BI2

Osservatore: 10°
 Stato: DRILL

Illuminante: D65

TIPO MISURAZIONE: Riflettanza

Standard	Illum	L*	a*	b*	Min Max	Min Max	Min Max	Max	
BI2	D65	76,900	2,307	12,090	-1,000 1,000	-1,000 1,000	-1,000 1,000	1,000	
	A	77,959	4,998	13,051	-1,000 1,000	-1,000 1,000	-1,000 1,000	1,000	
	CWF_2	77,605	1,563	13,783	-1,000 1,000	-1,000 1,000	-1,000 1,000	1,000	
ssa/NonPas		Illum	L*	a*	b*	DL*	Da*	Db*	DE*
1	No	D65	64,699	-4,147	-1,797	-12,201	-6,454	-13,887	19,579
		A	64,111	-2,973	-3,395	-13,848	-7,971	-16,446	22,930
		CWF_2	63,975	-2,697	-2,687	-13,630	-4,260	-16,469	21,798

In tabella sono riportate le coordinate colore dei campioni NT Bianco di riferimento e NT Macchiato e lo scostamento relativo

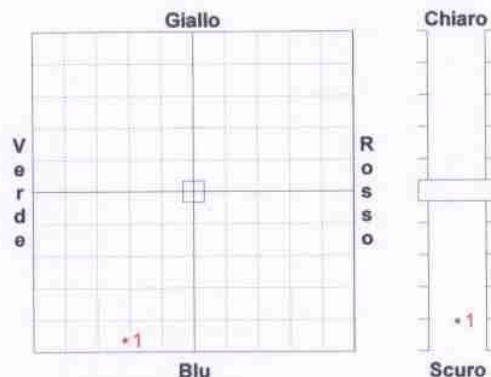
Equazione: CIE Lab
 CEXTH - XH0148
 STANDARD : BI2
 Tipo di Plot: ASSOLUTO

Osservatore: 10°
 Stato: DRILL

Illuminante: D65

TIPO MISURAZIONE: Riflettanza
 STANDARD : BI2

Illuminante D65



Scala L, a, b: ±15,000
 Tono: 79,20° Res: 3,00

Equazione: CIE Lab
 CEXTH - XH0148
 STANDARD : D2A

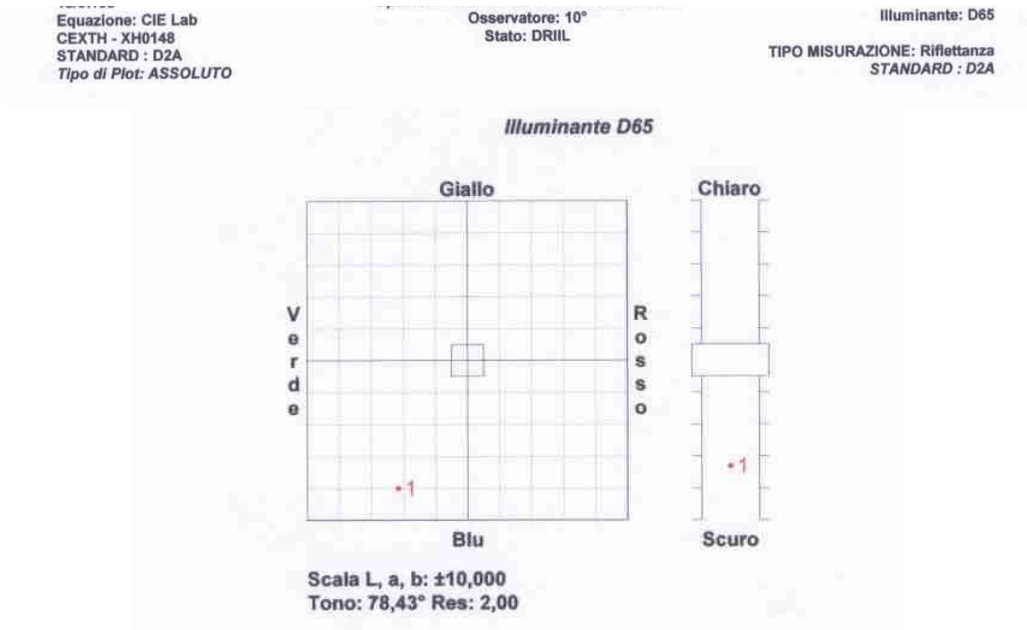
Osservatore: 10°
 Stato: DRILL

Illuminante: D65

TIPO MISURAZIONE: Riflettanza

Standard	Illum	L*	a*	b*	Min Max	Min Max	Min Max	Max	
D2A	D65	76,449	2,480	12,115	-1,000 1,000	-1,000 1,000	-1,000 1,000	1,000	
	A	77,529	5,145	13,126	-1,000 1,000	-1,000 1,000	-1,000 1,000	1,000	
	CWF_2	77,171	1,681	13,834	-1,000 1,000	-1,000 1,000	-1,000 1,000	1,000	
ssa/NonPas		Illum	L*	a*	b*	DL*	Da*	Db*	DE*
1	No	D65	69,833	-1,843	4,125	-6,615	-4,323	-7,989	11,237
		A	69,925	0,223	3,561	-7,604	-4,922	-9,565	13,174
		CWF_2	69,677	-1,236	4,280	-7,493	-2,917	-9,554	12,488

Tabella che riporta le coordinate colore dei campioni T Bianco / D2a e T Macchiato / D2a e lo scostamento relativo



Equazione: CIE Lab
CEXTH - XH0148
STANDARD : D2B

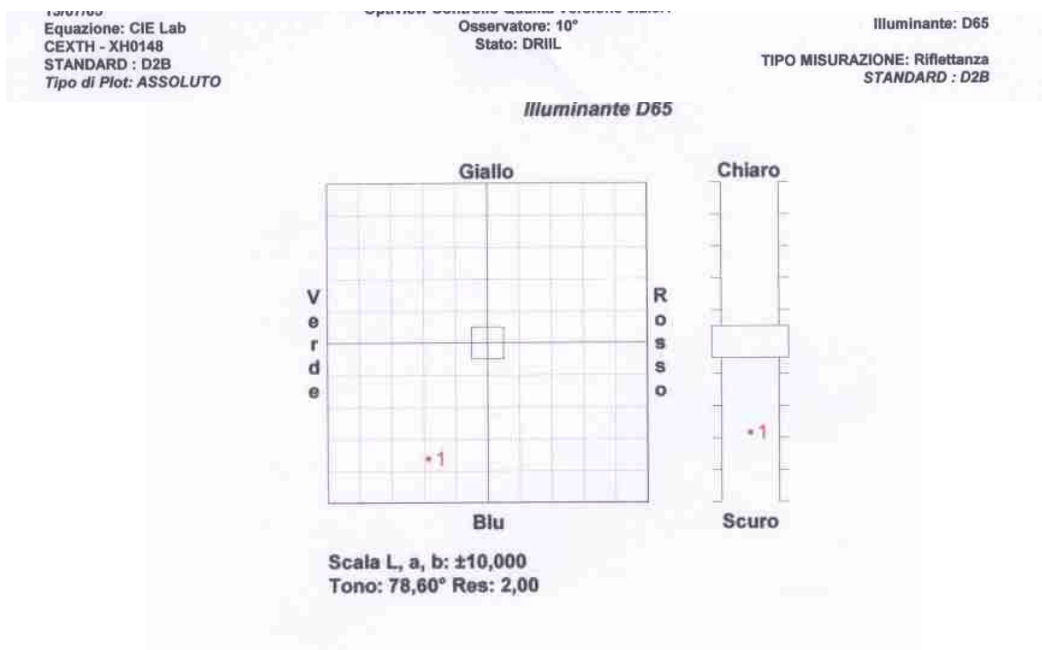
Osservatore: 10°
Stato: DRILL

Illuminante: D65

TIPO MISURAZIONE: Riflettanza

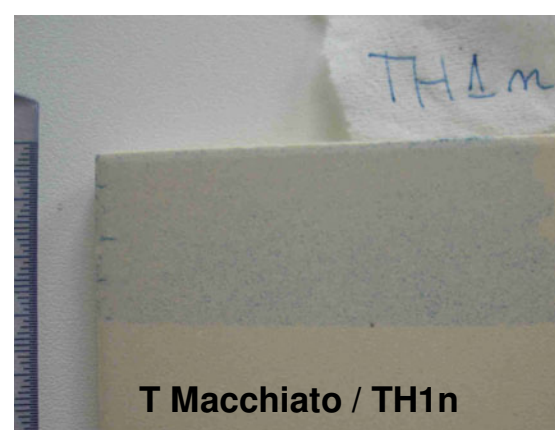
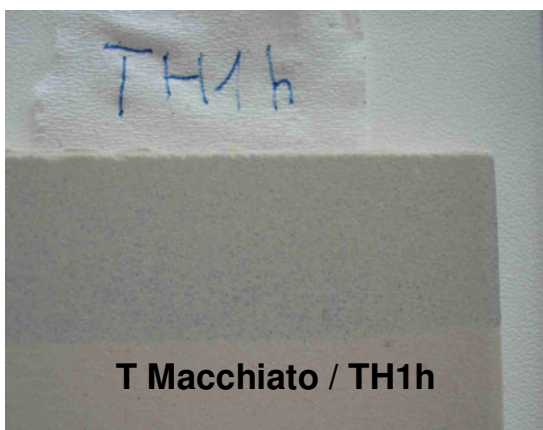
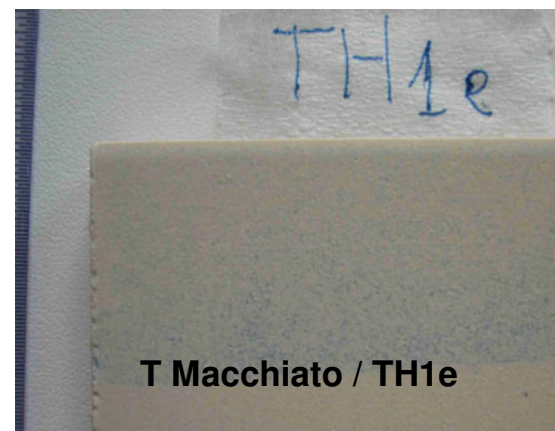
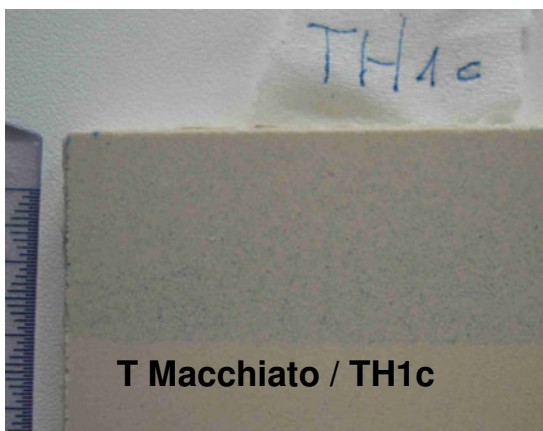
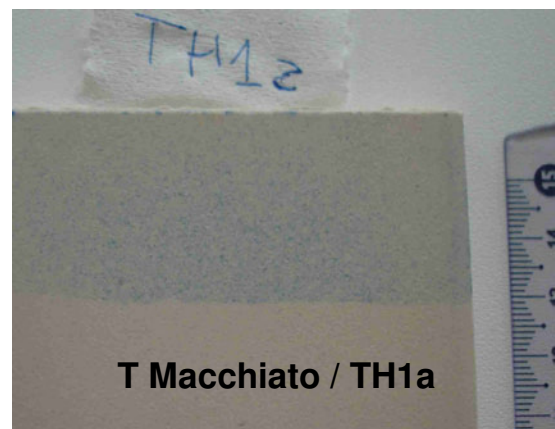
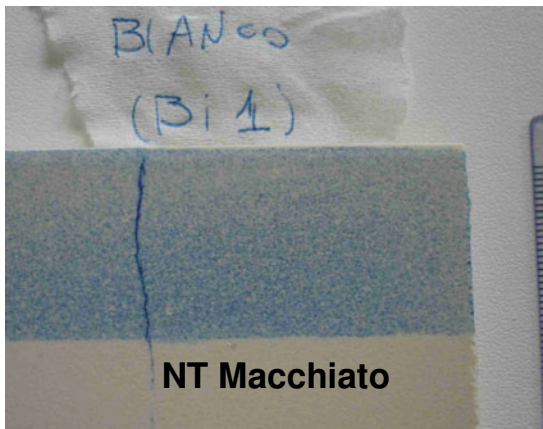
Standard	Illum	L*	a*	b*	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Max	
D2B	D65	76,344	2,453	12,162	-1,000	1,000	-1,000	1,000	-1,000	1,000	1,000	
	A	77,424	5,139	13,164	-1,000	1,000	-1,000	1,000	-1,000	1,000	1,000	
	CWF_2	77,062	1,666	13,890	-1,000	1,000	-1,000	1,000	-1,000	1,000	1,000	
ssa/NonPas		Illum	L*	a*	b*	DL*	Da*	Db*	DE*			
1	D2BS	No	D65	70,684	-1,265	4,944	-5,660	-3,718	-7,218	9,898		
			A	70,895	0,853	4,590	-6,529	-4,286	-8,674	11,598		
			CWF_2	70,634	-0,851	5,269	-6,427	-2,517	-8,622	11,045		

Tabella che riporta le coordinate colore dei campioni T Bianco / D2b e T Macchiato / D2b e lo scostamento relativo



I campioni presentati in questa quinta serie sono stati trattati con una soluzione molto simile alle soluzioni T e TH della seconda serie riportata.

Nelle immagini sono mostrate una piastrella di riferimento (NT Macchiato) e delle piastrelle trattate con una soluzione denominata TH1 (T Macchiato / TH1a, T Macchiato / TH1c, T Macchiato / TH1e, T Macchiato / TH1h, T Macchiato / TH1n). Come visto per la terza serie, anche in questa tipologia di trattamenti è stato eliminato quasi completamente il solvente e la sintesi è stata effettuata con il solo step di catalisi acida.



Per questi campioni le misure colorimetriche hanno riscontrato una leggera ma visibile variazione di colore rispetto alla piastrella non trattata verso la regione del rosso ($2,1 < DE^* < 3,1$).

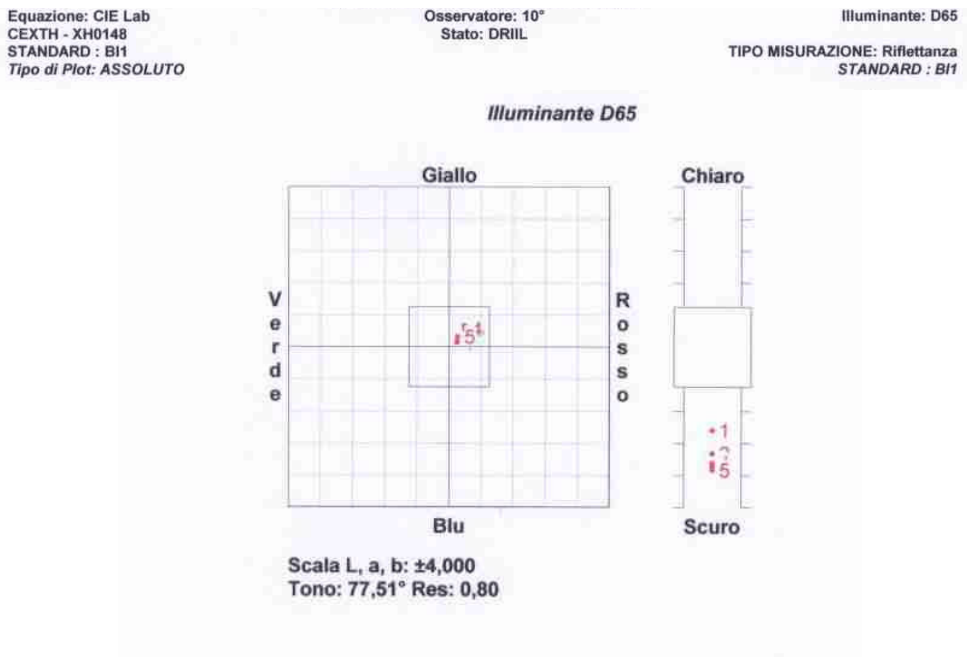
Equazione: CIE Lab
CEXTH - XH0148
STANDARD : BI1

Osservatore: 10°
Stato: DRILL

Illuminante: D65
TIPO MISURAZIONE: Riflettanza

Standard		Illum	L*	a*	b*	Min	Max	Min	Max	Min	Max	
BI1		D65	78,244	2,624	11,846	-1,000	1,000	-1,000	1,000	-1,000	1,000	
		A	79,326	5,228	12,895	-1,000	1,000	-1,000	1,000	-1,000	1,000	
		CWF_2	78,965	1,791	13,530	-1,000	1,000	-1,000	1,000	-1,000	1,000	
ssa/NonPas		Illum	L*	a*	b*	DL*	Da*	Db*	DE*			
1	TH1A	No	D65	76,179	2,826	11,970	-2,065	0,202	0,124	2,079		
		A	77,290	5,454	13,064	-2,036	0,226	0,169	2,056			
		CWF_2	76,910	1,928	13,703	-2,055	0,138	0,173	2,067			
2	TH1C	No	D65	75,597	3,002	12,379	-2,647	0,378	0,534	2,727		
		A	76,752	5,671	13,531	-2,575	0,443	0,636	2,689			
		CWF_2	76,363	2,045	14,186	-2,601	0,255	0,656	2,695			
3	TH1E	No	D65	75,278	3,069	12,274	-2,967	0,445	0,428	3,030		
		A	76,434	5,713	13,435	-2,893	0,485	0,540	2,983			
		CWF_2	76,044	2,104	14,077	-2,920	0,313	0,548	2,988			
4	TH1H	No	D65	75,357	3,012	12,310	-2,887	0,388	0,465	2,950		
		A	76,509	5,672	13,460	-2,818	0,444	0,566	2,908			
		CWF_2	76,119	2,059	14,106	-2,846	0,268	0,576	2,916			
5	TH1N	No	D65	75,183	2,829	12,110	-3,062	0,205	0,264	3,080		
		A	76,302	5,466	13,208	-3,025	0,238	0,314	3,050			
		CWF_2	75,924	1,919	13,870	-3,041	0,128	0,340	3,063			

In tabella sono riportate le coordinate colore dei campioni NT Bianco di riferimento, T Bianco / TH1a, T Bianco / TH1c, T Bianco / TH1e, T Bianco / TH1h, T Bianco / TH1n e gli scostamenti rispetto al riferimento.



La macchiabilità delle piastrelle trattate è risultata notevolmente diminuita rispetto a quella non trattata e molto maggiore rispetto ai trattamenti precedenti.

I rapporti DE^*_T/DE^*_{NT} sono risultati:

Campione T Macchiato / TH1a: $DE^*_T/DE^*_{NT} = 8,429 / 22,763 = 0,37$

Campione T Macchiato / TH1c: $DE^*_T/DE^*_{NT} = 4,926 / 22,763 = 0,22$

Campione T Macchiato / TH1e: $DE^*_T/DE^*_{NT} = 4,433 / 22,763 = 0,19$

Campione T Macchiato / TH1h: $DE^*_T/DE^*_{NT} = 4,931 / 22,763 = 0,22$

Campione T Macchiato / TH1n: $DE^*_T/DE^*_{NT} = 7,421 / 22,763 = 0,33$

In particolare, si può notare come nel caso dei campioni T Macchiato / TH1c, T Macchiato / TH1e e T Macchiato / TH1h la sporcabilità si sia ridotta a circa il 20% (quindi con una diminuzione di 5 volte) rispetto alla piastrella non trattata NT Macchiato.

Nel seguito sono riportati i grafici e le tabelle relativi all'analisi colorimetrica per questi campioni.

Equazione: CIE Lab
CEXTH - XH0148
STANDARD : BI1

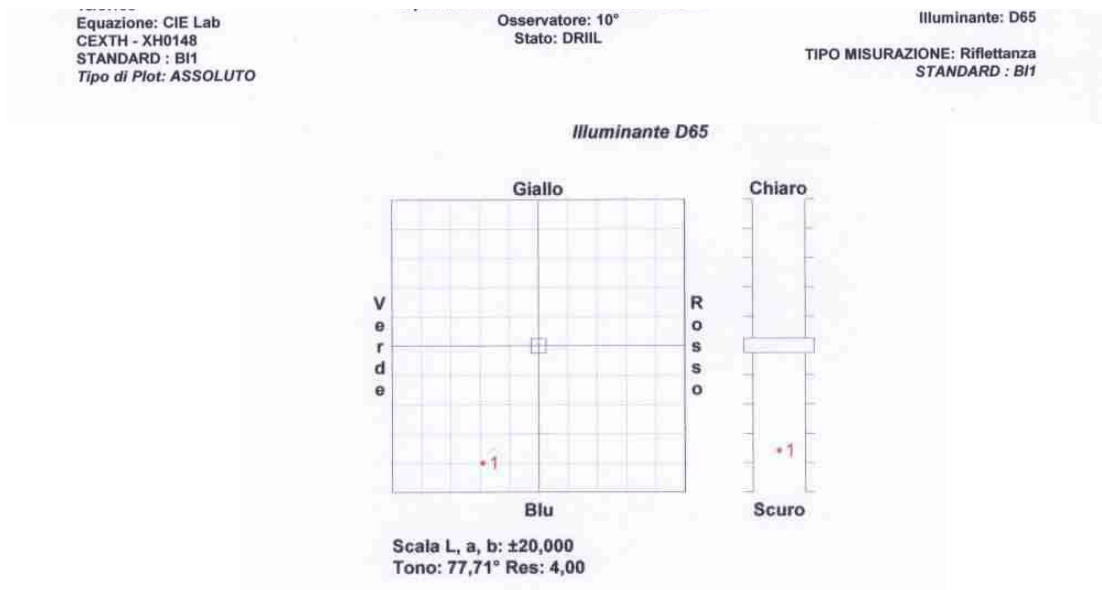
Osservatore: 10°
Stato: DRILL

Illuminante: D65

TIPO MISURAZIONE: Riflettanza

Standard	Illum	L*	a*	b*	Min	Max	Min	Max	Min	Max	
BI1	D65	78,290	2,587	11,877	-1,000	1,000	-1,000	1,000	-1,000	1,000	
	A	79,369	5,211	12,914	-1,000	1,000	-1,000	1,000	-1,000	1,000	
	CWF_2	79,006	1,766	13,566	-1,000	1,000	-1,000	1,000	-1,000	1,000	
	ssa/NonPas	L*	a*	b*	DL*	Da*	Db*	DE*			
1	No	D65	63,957	-5,027	-4,084	-14,333	-7,614	-15,962	22,763		
		A	63,100	-4,111	-6,101	-16,269	-9,322	-19,015	26,705		
		CWF_2	62,957	-3,304	-5,465	-16,049	-5,070	-19,031	25,406		

In tabella sono riportate le coordinate colore e dei campioni NT Bianco di riferimento e NT Macchiato e lo scostamento relativo



Equazione: CIE Lab
 CEXTH - XH0148
 STANDARD : TH1A

Osservatore: 10°
 Stato: DRILL

Illuminante: D65

TIPO MISURAZIONE: Riflettanza

Standard		Illum	L*	a*	b*	Min	Max	Min	Max	Min	Max	
TH1A	D65		76,220	2,869	12,073	-1,000	1,000	-1,000	1,000	-1,000	1,000	
	A		77,342	5,504	13,182	-1,000	1,000	-1,000	1,000	-1,000	1,000	
	CWF_2		76,961	1,959	13,826	-1,000	1,000	-1,000	1,000	-1,000	1,000	
ssa/NonPas		Illum	L*	a*	b*	DL*	Da*	Db*	DE*			
1	TH1AS	No	D65	71,439	-0,668	6,100	-4,781	-3,537	-5,974	8,429		
			A	71,794	1,573	5,986	-5,547	-3,931	-7,196	9,900		
			CWF_2	71,506	-0,473	6,644	-5,455	-2,433	-7,182	9,341		

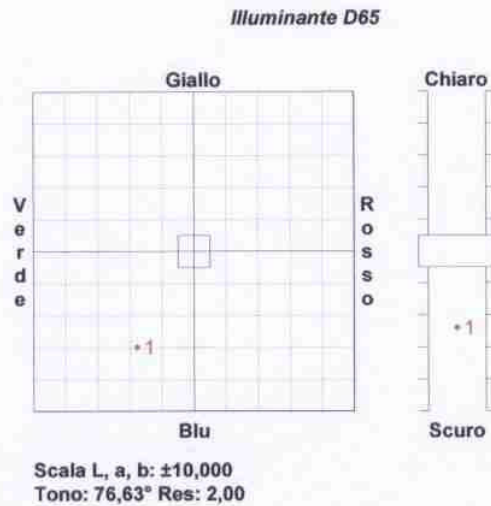
Tabella che riporta le coordinate colore dei campioni T Bianco / TH1a e T Macchiato / TH1a e lo scostamento relativo

Equazione: CIE Lab
 CEXTH - XH0148
 STANDARD : TH1A
 Tipo di Plot: ASSOLUTO

Osservatore: 10°
 Stato: DRILL

Illuminante: D65

TIPO MISURAZIONE: Riflettanza
 STANDARD : TH1A



Equazione: CIE Lab
 CEXTH - XH0148
 STANDARD : TH1C

Osservatore: 10°
 Stato: DRILL

Illuminante: D65

TIPO MISURAZIONE: Riflettanza

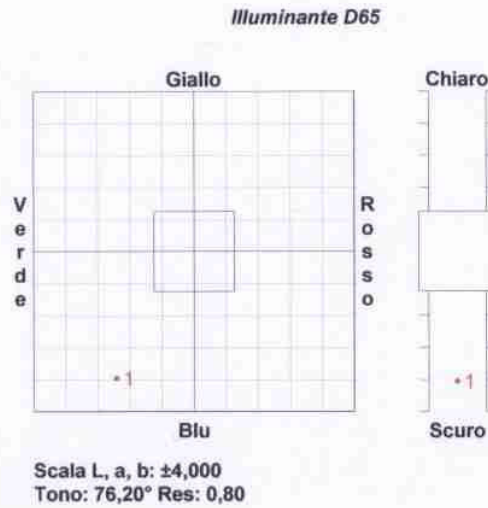
Standard		Illum	L*	a*	b*	Min	Max	Min	Max	Min	Max	
TH1C	D65		75,226	3,019	12,288	-1,000	1,000	-1,000	1,000	-1,000	1,000	
	A		76,377	5,680	13,438	-1,000	1,000	-1,000	1,000	-1,000	1,000	
	CWF_2		75,985	2,063	14,077	-1,000	1,000	-1,000	1,000	-1,000	1,000	
ssa/NonPas		Illum	L*	a*	b*	DL*	Da*	Db*	DE*			
1	TH1CS	No	D65	71,982	1,086	9,126	-3,245	-1,933	-3,162	4,926		
			A	72,725	3,565	9,618	-3,653	-2,115	-3,821	5,693		
			CWF_2	72,388	0,732	10,296	-3,597	-1,331	-3,781	5,386		

Tabella che riporta le coordinate colore dei campioni T Bianco / TH1c e T Macchiato / TH1c e lo scostamento relativo

Equazione: CIE Lab
 CEXTH - XH0148
 STANDARD : TH1C
 Tipo di Plot: ASSOLUTO

Osservatore: 10°
 Stato: DRILL

Illuminante: D65
 TIPO MISURAZIONE: Riflettanza
 STANDARD : TH1C



Equazione: CIE Lab
 CEXTH - XH0148
 STANDARD : TH1E

Osservatore: 10°
 Stato: DRILL

Illuminante: D65
 TIPO MISURAZIONE: Riflettanza

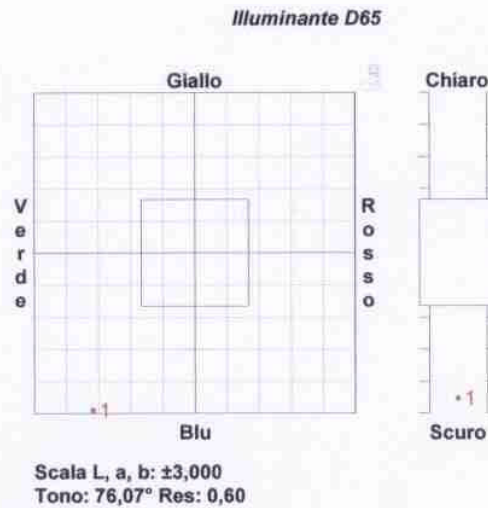
Standard		Illum	L*	a*	b*	Min	Max	Min	Max	Min	Max	
TH1E		D65	75,062	3,005	12,118	-1,000	1,000	-1,000	1,000	-1,000	1,000	
		A	76,201	5,634	13,258	-1,000	1,000	-1,000	1,000	-1,000	1,000	
		CWF_2	75,814	2,068	13,882	-1,000	1,000	-1,000	1,000	-1,000	1,000	
ssa/NonPas		Illum	L*	a*	b*	DL*	Da*	Db*	DE*			
1	TH1ES											
		No	D65	72,342	1,106	9,179	-2,721	-1,900	-2,939	4,433		
			A	73,090	3,570	9,686	-3,111	-2,064	-3,572	5,167		
		CWF_2	72,759	0,742	10,356	-3,055	-1,326	-3,526	4,850			

Tabella che riporta le coordinate colore dei campioni T Bianco / TH1e e T Macchiato / TH1e e lo scostamento relativo

Equazione: CIE Lab
 CEXTH - XH0148
 STANDARD : TH1E
 Tipo di Plot: ASSOLUTO

Osservatore: 10°
 Stato: DRILL

Illuminante: D65
 TIPO MISURAZIONE: Riflettanza
 STANDARD : TH1E



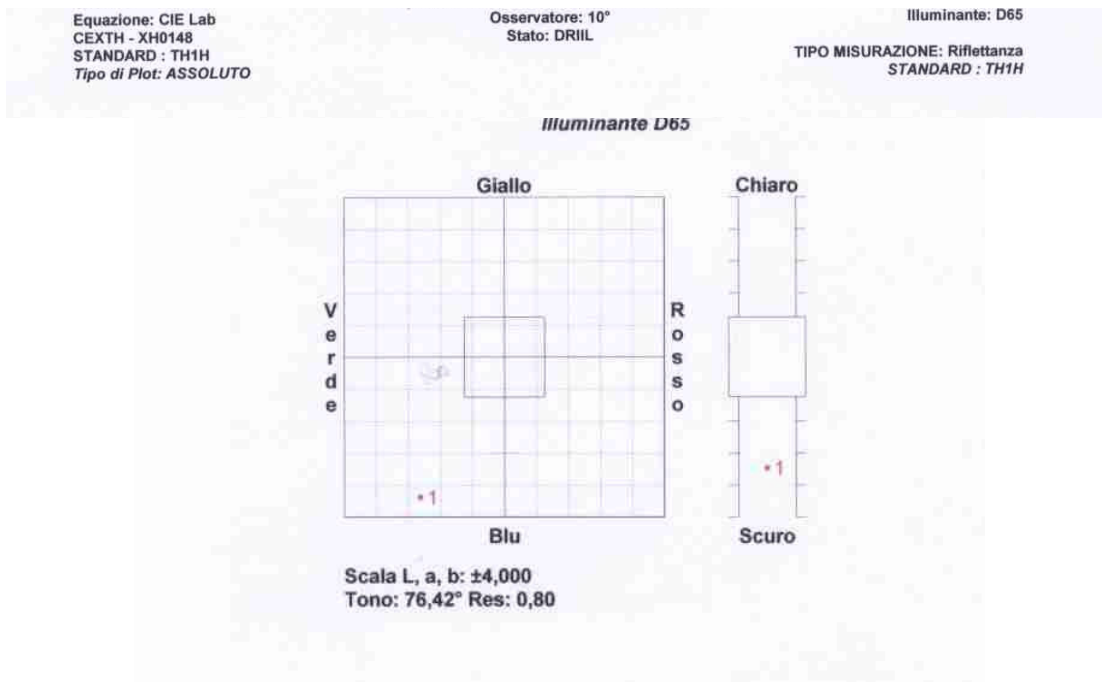
Equazione: CIE Lab
CEXTH - XH0148
STANDARD : TH1H

Osservatore: 10°
Stato: DRILL

Illuminante: D65
TIPO MISURAZIONE: Riflettanza

Standard	Illum	L*	a*	b*	Min Max	Min Max	Min Max	Max	
TH1H	D65	75,091	2,991	12,380	-1,000 1,000	-1,000 1,000	-1,000 1,000	1,000	
	A	76,244	5,666	13,524	-1,000 1,000	-1,000 1,000	-1,000 1,000	1,000	
	CWF_2	75,854	2,047	14,183	-1,000 1,000	-1,000 1,000	-1,000 1,000	1,000	
ssa/NonPas		Illum	L*	a*	b*	DL*	Da*	Db*	DE*
1	No	D65	72,325	0,889	8,882	-2,767	-2,103	-3,499	4,931
		A	73,031	3,360	9,308	-3,213	-2,306	-4,216	5,781
		CWF_2	72,701	0,592	9,994	-3,153	-1,455	-4,190	5,442

Tabella che riporta le coordinate colore dei campioni T Bianco / TH1h e T Macchiato / TH1h e lo scostamento relativo



Equazione: CIE Lab
CEXTH - XH0148
STANDARD : TH1N

Osservatore: 10°
Stato: DRILL

Illuminante: D65
TIPO MISURAZIONE: Riflettanza

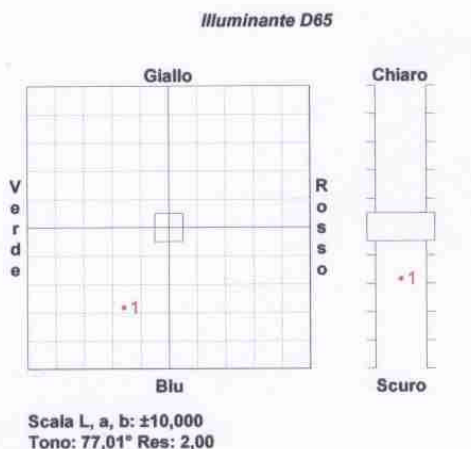
Standard	Illum	L*	a*	b*	Min Max	Min Max	Min Max	Max	
TH1N	D65	75,139	2,815	12,199	-1,000 1,000	-1,000 1,000	-1,000 1,000	1,000	
	A	76,262	5,474	13,292	-1,000 1,000	-1,000 1,000	-1,000 1,000	1,000	
	CWF_2	75,883	1,917	13,971	-1,000 1,000	-1,000 1,000	-1,000 1,000	1,000	
ssa/NonPas		Illum	L*	a*	b*	DL*	Da*	Db*	DE*
1	No	D65	71,481	-0,366	6,581	-3,658	-3,181	-5,618	7,421
		A	71,901	1,838	6,595	-4,381	-3,638	-6,697	8,780
		CWF_2	71,625	-0,295	7,241	-4,258	-2,212	-6,730	8,265

Tabella che riporta le coordinate colore e dei campioni T Bianco / TH1n e T Macchiato / TH1n e lo scostamento relativo

Equazione: CIE Lab
 CEXTH - XH0148
 STANDARD : BI2
 Tipo di Plot: ASSOLUTO

Osservatore: 10°
 Stato: DRILL

Illuminante: D65
 TIPO MISURAZIONE: Riflettanza
 STANDARD : BI2



La tabella sotto riportata riassume i risultati ottenuti.

Campioni		Sporcabilità ridotta al (%)
Ciclo A	Macchiato / Af2	56
	Macchiato / Af3	44
	Macchiato / Af4	61
	Macchiato / TH2	44
	Macchiato / T1	56
Ciclo B	Macchiato / D2a	57
	Macchiato / D2b	56
	Macchiato / TH1a	37
	Macchiato / TH1c	22
	Macchiato / TH1e	19
	Macchiato / TH1h	22
	Macchiato / TH1n	33

È opportuno rimarcare come, rispetto a quanto ottenuto con il ciclo di cottura A, i risultati in termini di riduzione della sporcabilità rispetto al non trattato che si sono registrati nel caso del ciclo B siano indiscutibilmente superiori. Nel complesso però il ciclo A con tempi di cottura più lunghi ha prodotto piastrelle la cui macchiabilità in assoluto è decisamente minore, come si può osservare dalle diverse serie di immagini mostrate e dai valori del parametro DE* riportati nelle varie tabelle. In particolare nel caso del campione T Macchiato / Af3 l'analisi colorimetrica ha registrato un valore DE* = 0,847, vale a dire al di sotto del valore che generalmente

dagli addetti al settore viene ritenuto la soglia di macchiabilità. Questo significa che, utilizzando degli impasti base e cicli di cottura normalmente impiegati, grazie al trattamento via sol - gel sono state prodotte piastrelle che virtualmente possono definirsi non macchiabili.

Il trattamento sulle piastrelle al verde, quindi, si è dimostrato particolarmente interessante in vista di una sua applicazione su scala industriale. Infatti, le piastrelle finite non soltanto presentano una macchiabilità notevolmente ridotta o virtualmente eliminata, ma non risultano alterate né per quanto riguarda le caratteristiche estetiche (colore), né per quelle meccaniche (durezza e resistenza ad usura). Inoltre, poiché entra a far parte della piastrella stessa e penetra qualche decimo di millimetro al di sotto della superficie, tale trattamento può considerarsi definitivo.

Va sottolineato, da ultimo ma non ultimo in ordine di importanza, come il trattamento via sol – gel in tutte le fasi che lo compongono sia pienamente compatibile con gli attuali processi di produzione industriale.

Conclusioni

In questa tesi è stato affrontato il problema della macchiabilità di materiali lapidei naturali e di piastrelle in grès porcellanato.

L'origine del fenomeno è stata individuata, per entrambe le tipologie di materiale, nella presenza di una porosità intrinseca aperta in superficie che funge da punto di accumulo dello sporco, da cui risulta difficilmente eliminabile. Pertanto, le tipologie di soluzione studiate sono state mirate alla riduzione della permeazione dei liquidi sporcanti all'interno della porosità.

Nel caso delle pietre naturali si è cercato di ottenere questo risultato in un primo tempo mediante semplice occlusione meccanica della porosità grazie all'applicazione di film inorganici trasparenti sulla superficie del materiale; successivamente si è proceduto alla realizzazione di trattamenti con soluzioni ibride contenenti precursori organicamente modificati con catene idro- e oleorepellenti.

I depositi effettuati sul limestone hanno dimostrato buona efficacia nella riduzione della sporcabilità ed ottima aderenza al substrato. In particolare, i trattamenti con soluzioni ibride si sono dimostrati particolarmente efficaci. Inoltre, le soluzioni sol - gel sono penetrate in profondità all'interno della massa dei provini. Pertanto, più che di film per questi materiali ad alta porosità sarebbe forse corretto parlare di spessore trattato. Per testare l'efficacia anche in profondità dei trattamenti una metà della superficie dei campioni prodotti è stata asportata mediante abrasione con una spazzola metallica. Malgrado questa operazione abbia prodotto una finitura superficiale corrugata in cui si è osservato un aumento dei centri di accumulo dello sporco, la riduzione della macchiabilità è risultata significativa anche al di sotto della superficie. Questo fatto è particolarmente interessante perché permette l'uso di questi materiali trattati anche per le pavimentazioni soggette ad usura per calpestio.

Nel caso del marmo di Carrara, la soluzione sol-gel non è permeata all'interno del materiale e l'adesione dei film questo substrato è risultata particolarmente. Nella formulazione della soluzione idrorepellente trattante è stato pertanto inserito un precursore ibrido che limitasse il ritiro del film in fase di densificazione. La riduzione della macchiabilità è stata notevole e l'idrorepellenza acquisita dal materiale ha anche

permesso un aumento della resistenza agli acidi. L'impiego di un frazione organica considerevole e l'impossibilità di impiegare elevate temperature e tempi prolungati nel corso dei trattamenti termici per non danneggiare i substrati, però, hanno impedito di ottenere film di elevata durezza.

I depositi ibridi su Botticino hanno prodotto risultati simili a quelli osservati per il limestone, anche se la profondità di penetrazione è stata minore. La macchiatura della superficie ne ha evidenziato la eterofasicità producendo effetti cromatici interessanti che potrebbero suggerire uno sfruttamento del fenomeno a scopi decorativi.

I test di macchiabilità sul granito hanno invece dimostrato come questo materiale sia già in partenza molto resistente a macchiatura. Vista la bassissima porosità del materiale, le soluzioni sol – gel non sono penetrate all'interno del bulk. I film così prodotti, vista l'estrema compatibilità tra silice e fasi quarzose del granito, sono risultati ben aderenti e hanno reso idrorepellente la superficie. Inoltre, grazie alla possibilità di eseguire trattamenti termici più energici, anche le durezze ottenute sono risultate superiori a quanto ottenuto nel caso del marmo di Carrara.

Nel caso del grès porcellanato la strategia di intervento è stata differente. Per la riduzione della porosità si è aumentato il grado di vetrificazione superficiale mediante trattamenti sol – gel effettuati sulle piastrelle al verde. Il materiale apportato, pertanto, è penetrato per qualche decimo di millimetro all'interno dell'impasto pressato e, dopo cottura, è entrato a far parte della composizione stessa della piastrella risultando, diversamente a quanto accade per la smaltatura, indistinguibile da essa. Non sono stati in tal modo registrati decadimenti delle proprietà meccaniche.

Una volta ottimizzata la procedura di sintesi e deposizione, tutte le piastrelle hanno fatto registrare una notevole riduzione oggettiva della macchiabilità, quantificata tramite analisi colorimetrica. Per la valutazione comparativa tra le piastrelle trattate e quelle non trattate è stata messa a punto una procedura di elaborazione dei dati forniti dal colorimetro. Inoltre, il trattamento non ha modificato in maniera apprezzabile l'aspetto estetico della piastrella.

L'efficacia dei trattamenti sol – gel è stata testata anche in funzione di due diversi trattamenti termici eseguiti in forno industriale continuo a rulli. Il primo ciclo (ciclo A) è stato eseguito ad una temperatura massima minore rispetto al secondo (ciclo B), ma la permanenza ad alta temperatura è stata maggiore. In termini di riduzione della

sporcabilità, le piastrelle prodotte con il ciclo di cottura B hanno avuto i risultati decisamente superiori rispetto a quelle prodotte utilizzando il ciclo A. Infatti, nei campioni prodotti con il primo ciclo si è misurata una sporcabilità ridotta fino al 44% del valore registrato sulle piastrelle corrispondenti non trattate. Nel caso del ciclo B, tale valore è arrivato al 19%, quindi si è ottenuta una riduzione della macchiabilità di cinque volte rispetto al non trattato. Nel complesso, però, il ciclo A con tempi di cottura più lunghi ha permesso di ottenere piastrelle la cui macchiabilità in assoluto è decisamente minore. In particolare nel caso del campione T Macchiato / Af3 l'analisi colorimetrica ha registrato un valore $DE^* = 0,847$, vale a dire al di sotto del valore che generalmente viene ritenuto la soglia di macchiabilità. Questo significa che, utilizzando degli impasti base e dei cicli di cottura comunemente impiegati nell'industria, sono state prodotte grazie al trattamento via sol - gel piastrelle che virtualmente possono definirsi non macchiabili.

Questa serie di proprietà, associata alla penetrazione in profondità del trattamento, è particolarmente interessante in vista di un suo impiego su scala industriale perché permette di considerare tale trattamento come definitivo.

Infine, malgrado sia sicuramente necessaria una fase di ulteriore sviluppo del metodo per raggiungere l'ottimizzazione di tutti i parametri coinvolti, il trattamento via sol - gel, sia nel caso dei trattamenti su pietra sia in quello su grès porcellanato, sembra pienamente compatibile con gli attuali processi di produzione industriale.

Appendice

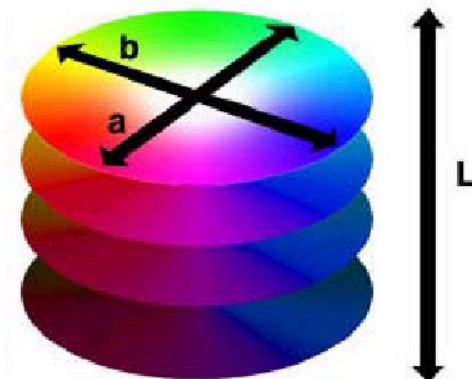
Il colore e il sistema di coordinate CIELab [1, 2]

La colorimetria è una branca di studio che si occupa della misurazione del colore. Trova applicazione in molti campi della ricerca scientifica, nei settori del controllo di prodotti e di processi industriali, ovunque sia richiesta la riproduzione del colore. Il suo compito è di associare alla radiazione riflessa dai corpi che non emettono autonomamente radiazione elettromagnetica una serie di variabili quantitative che ne definiscano il colore.

La fonte di illuminazione che colpisce la superficie dell'oggetto di cui si vuole misurare il colore appare una variabile assolutamente non trascurabile. Diversi illuminanti producono una visione cromatica differente dell'oggetto. Esistono varie categorie di illuminanti, classificati in base alla distribuzione energetica relativa corrispondente alla radiazione emessa da un corpo nero ad una determinata temperatura misurata in gradi Kelvin.

L'illuminante D65 rappresenta ciò che si avvicina di più alla distribuzione spettrale di energia della luce nelle zone del Nord Europa ed è corrispondente alla radiazione del corpo nero a 6500 K. Questo illuminante è la base per la valutazione cromatica, sia a livello di colorimetria strumentale che visiva, proposta negli standard europei ed internazionali di misura del colore.

Nel diagramma CIELab le tre coordinate che descrivono lo spazio colore si indicano con le lettere L^* (luminosità), a^* (prima coordinata cromatica) e b^* (seconda coordinata cromatica).



Nello spazio Lab un colore viene definito specificando le tre coordinate: la luminosità L^* che va da 0 (luminosità nulla) a 100 (luminosità massima, è un particolare bianco scelto come riferimento), la coordinata a^* (che esprime il rosso quando è positiva ed il verde quando è negativa) e la coordinata b^* (che esprime il giallo quando è positiva ed il blu quando è negativa).

Le coordinate a^* e b^* possono variare ognuna da meno a più infinito, ma per $L^* = 0$ e $L^* = 100$ possono assumere solo valore 0.

Lo spazio Lab consente di definire la differenza (visiva) tra due colori. Essendo un diagramma tridimensionale, la differenza di colore può essere associata alla distanza tra le coordinate cromatiche, calcolata secondo il teorema di Pitagora:

$$DE^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}}$$

Il seguente elenco di valori di DE^* può servire come guida per interpretare il significato delle differenze di colore:

- ✓ $DE^* < 0,2$: la differenza non è percepibile;
- ✓ $0,2 < DE^* < 0,5$: la differenza è molto piccola;
- ✓ $0,5 < DE^* < 1,5$: la differenza è piccola;
- ✓ $1,5 < DE^* < 3,0$: esiste una variazione di colore distinguibile;
- ✓ $3 < DE^* < 6$: la differenza è ben distinguibile;
- ✓ > 6 i colori sono diversi.

La normale procedura di misura del colore fa uso di colorimetri a riflessione. La strumentazione è costituita da una sorgente di luce, un compartimento di misura, un monocromatore, un rivelatore, montati su banchi ottici appropriati, e da un sistema di acquisizione ed elaborazione dei dati.

Bibliografia

1 Riva M. "Approfondimenti: "Il Colore degli Alimenti e la sua Misurazione". Dal sito web dell'Università di Milano: <http://users.unimi.it/~distam/info/colore>.

2 Dal sito ufficiale della CIE: <http://www.cie.co.at/cie/index.html>.