

**DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE E
GEOLOGICHE UNIMORE
- Area Geologica -**

**corso di aggiornamento: Materie prime naturali e
ambiente: ieri, oggi e domani**

Venerdì 4 marzo

Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche,
UNIMORE

**INTRODUZIONE ALLE MATERIE
PRIME NATURALI**

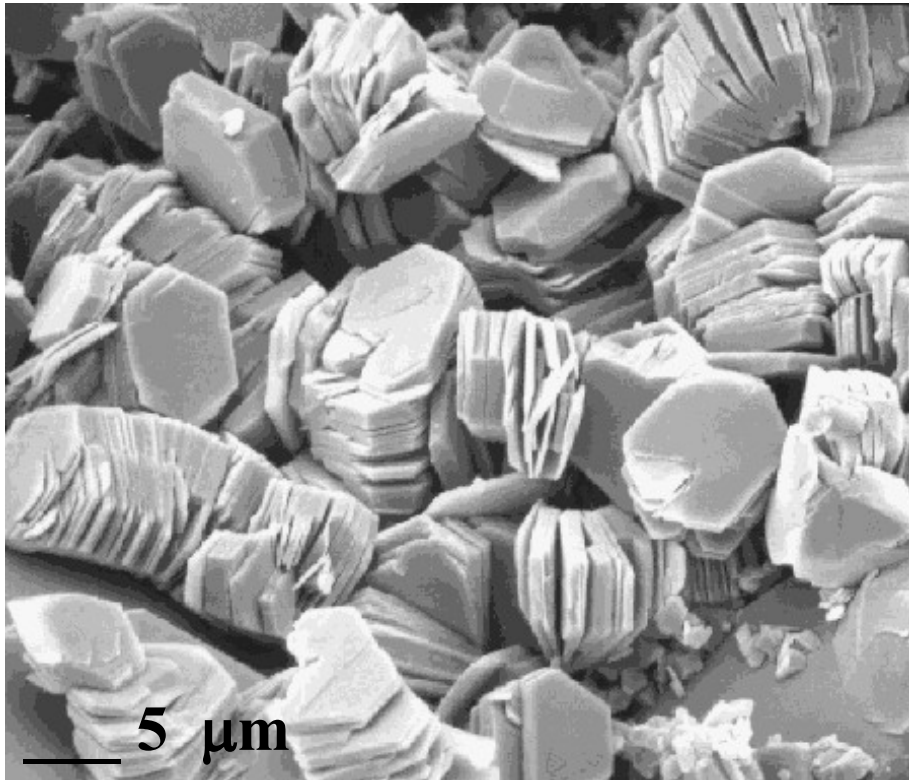
Materie prime argillose per l'industria ceramica

KAOLINITE

Kaolinite (caolinite in italiano), dal cinese “*Kauling*” (*Gaoling* = alta collina, da un’area nella provincia dello Jiangxi in Cina dove fu scoperta 25000 anni fa) – da cui “*China Clay*” = argilla refrattaria bianca, utile per la fabbricazione di porcellana (inizio produzione ca. 1000 anni fa)



KAOLINITE



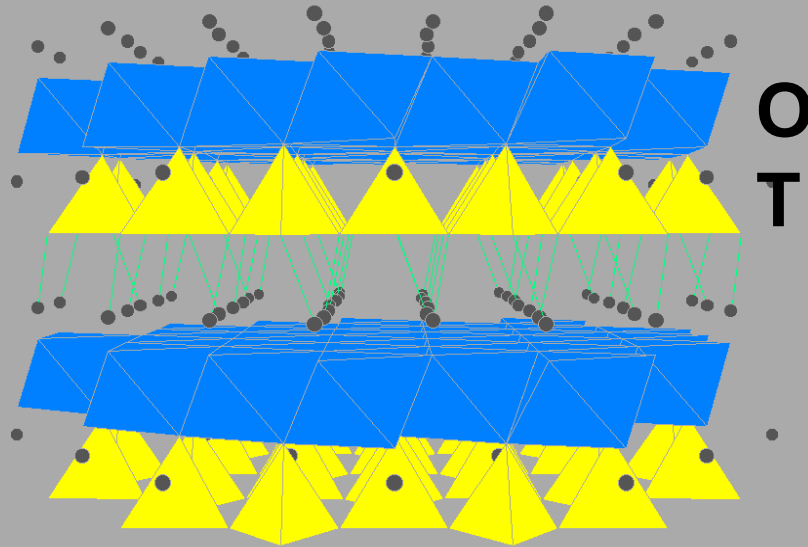
La kaolinite ha formula:



è triclina *C*-1 o *P*-1, durezza 1, densità 2.6 g/cm³, sfaldatura basale perfetta.

KAOLINITE

La struttura della kaolinite

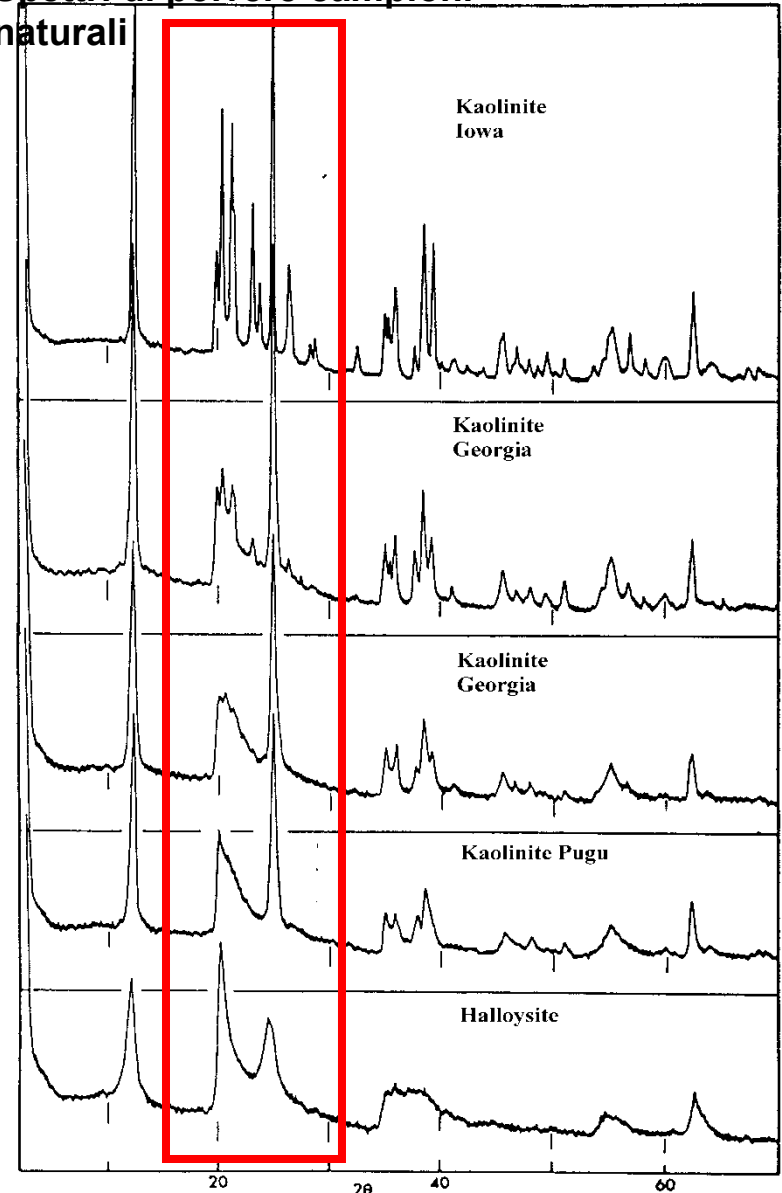


Modello di disordine planare?

Dalla letteratura:

- statistical octahedral site occupancy
- $\pm b/3$ shifts
- $\pm 120^\circ$ rotations
- enantiomorphism

Spettri di polvere campioni naturali



KAOLINITE: genesi

I giacimenti di caolino possono essere classificati in **primari (idrotermali o weathering)** e **secondari** (o sedimentari).

I giacimenti primari di caolino si formano a seguito di alterazione "in situ" di rocce madri di tipo granitico per processi di dilavamento (weathering) o idrotermali che in certi casi possono anche essere associati a fenomeni di natura vulcanica. Le caratteristiche della roccia primaria di partenza (**granito** o **riolite**) sono fondamentali per la definizione delle caratteristiche del giacimento ed in particolare per quanto riguarda il contenuto di minerali (prevalentemente ossidi) di ferro. Il contenuto di caolinite nel giacimento è estremamente variabile ed è generalmente compreso fra 20 e 40%.

Occasionalmente i giacimenti primari si possono trovare associati a depositi di bauxite.

KAOLINITE: genesi

I depositi secondari di caolinite che si trovano in rocce sedimentarie sono generalmente formati a seguito di trasporto e deposito di minerali argillosi di natura caolinitica che si sono formati a distanza da una roccia, come nel caso dei caolini primari, di tipo granitico.

I depositi di caolino secondario sono generalmente più ricchi in minerali argillosi rispetto ai giacimenti primari. I minerali argillosi di natura caolinitica possono essere presenti anche in quantità comprese fra 60 e 70% (possono arrivare a 95 wt%) ed il fenomeno di trasporto gioca un ruolo fondamentale per quanto riguarda il contenuto di impurezze. Queste possono essere estremamente variabili sia in tipologia che quantità.

Sono più puliti e ricchi di ossidi di titanio.

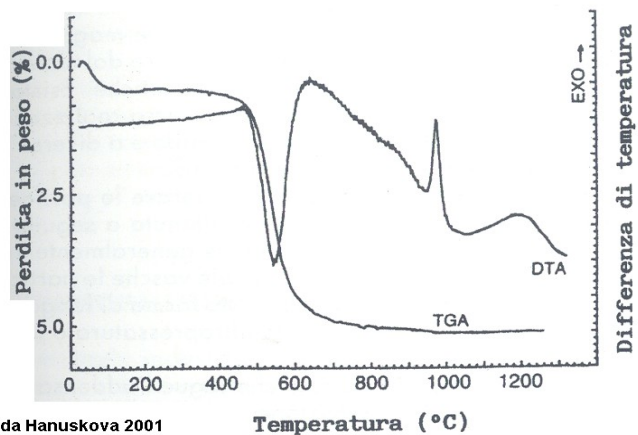


KAOLINITE: applicazione del settore ceramico

Le applicazioni della kaolinite nel settore ceramico sono innumerevoli. A diversi gradi di raffinazione e purezza, viene utilizzata prevalentemente nella formulazione degli impasti per **stoviglieria, sanitari e porcellana** sia artistica che tecnica. Con un buon grado di purezza, viene utilizzato in notevole quantità anche nella produzione di particolari tipologie di **piastrelle ceramiche** soprattutto sinterizzate.

Considerevole è anche l'applicazione nella preparazione degli **smalti** in cui viene utilizzato per migliorare la reologia delle sospensioni. L'utilizzo nel settore ceramico è funzione di alcune caratteristiche del materiale ed in particolare al suo contenuto di ossidi cromofori come ossidi o idrossidi di ferro (anche sostituzione $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ nel reticolo) e titanio = anatasio e rutilo, in grado di sviluppare colorazione a seguito della cottura.

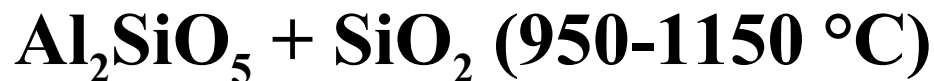
KAOLINITE: applicazione del settore ceramico



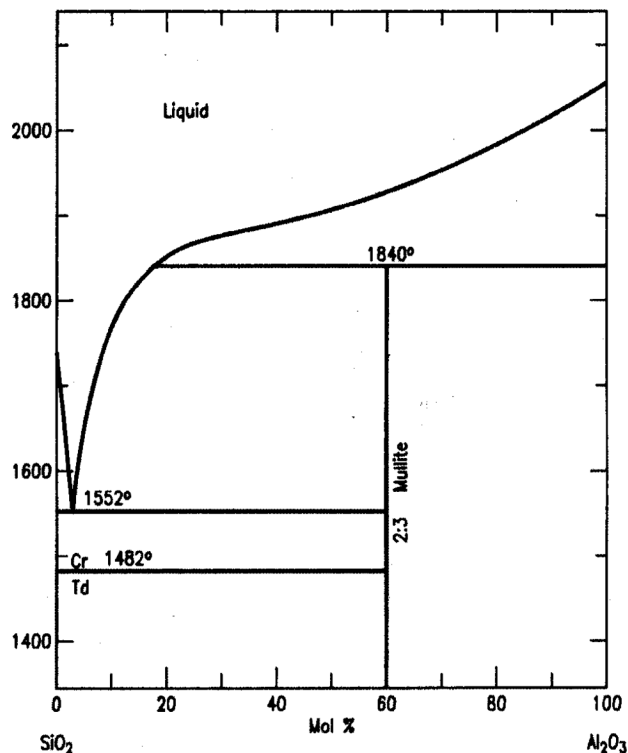
La kaolinite ha una funzione fondamentale negli impasti ceramici tradizionali: forma ad alta temperatura la mullite attraverso una reazione allo stato solido che porta prima alla decomposizione (metakaolinite):



poi ad una fase amorfa ed infine alla ricristallizzazione di mullite:



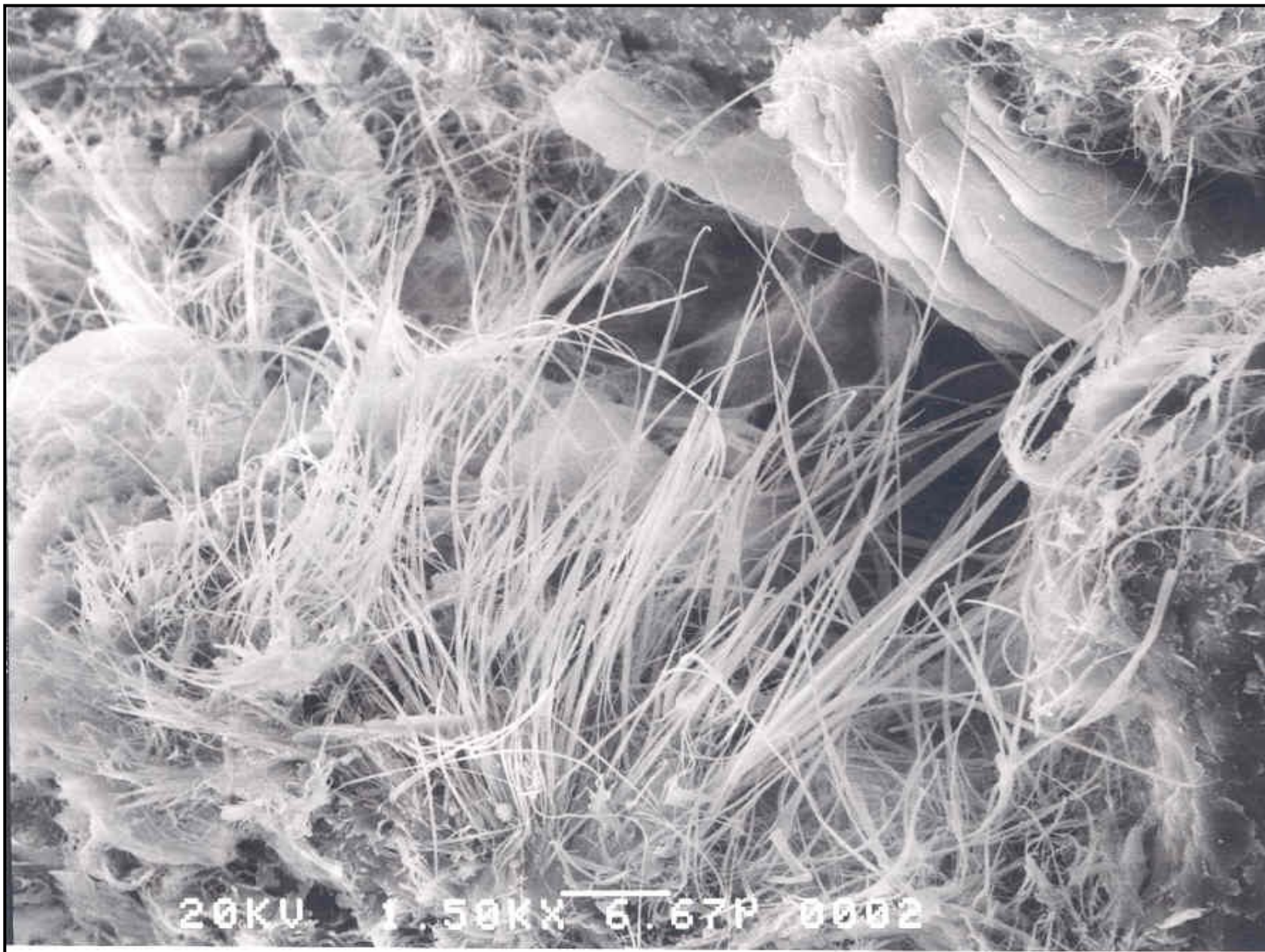
l'unica fase di neoformazione all'interno del grès porcellanato



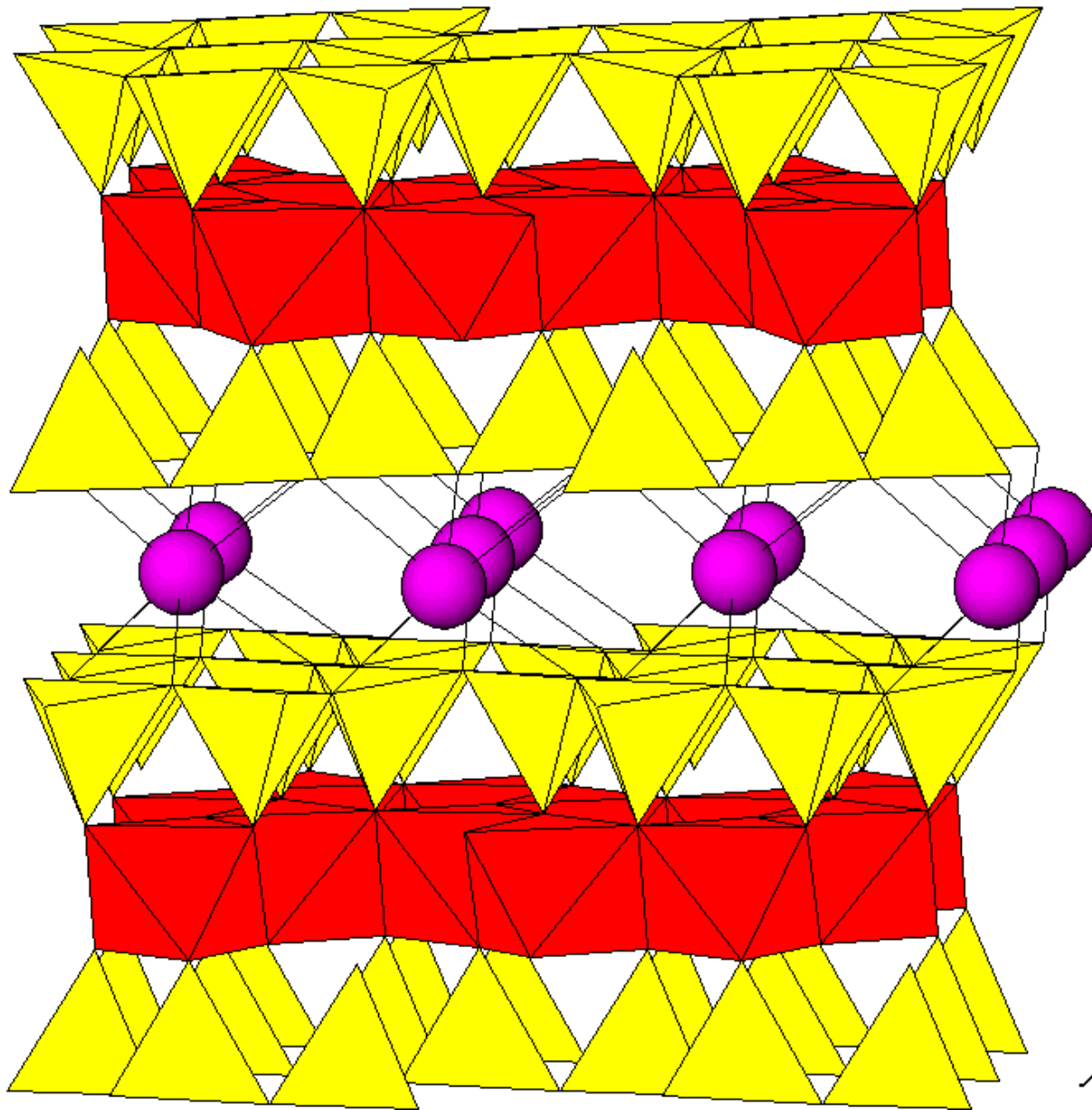
ILLITE

- Il termine illite è stato introdotto da Grim (1937), in riferimento a minerali di piccole dimensioni simili alle miche.
- Oggi utilizziamo la definizione di Środoń e Eberl (1984), che lo descrivono come un allumo-silicato di potassio, simile alle miche, non espandibile, diottaedrico, che si ritrova nella frazione argillosa ($< 4 \mu\text{m}$).

ILLITE



ILLITE: struttura



Monoclinica
 $C2/c$, con
struttura della
mica (2:1, con
due fogli
tetraedrici ed
uno ottaedrico
in modo da
formare lo
strato T-O-T

CHIMICA DELL'ILLITE

■ Dare una definizione definitiva di illite basata sulla composizione chimica non è preciso, in quanto ancora non c'è accordo sulla sua natura e stabilità.

■ Un'analisi chimica tipo è:

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
47.4	0.23	35.6	1.50	0.30	0.02	0.53	9.12

■ Una formula approssimativa può essere scritta:

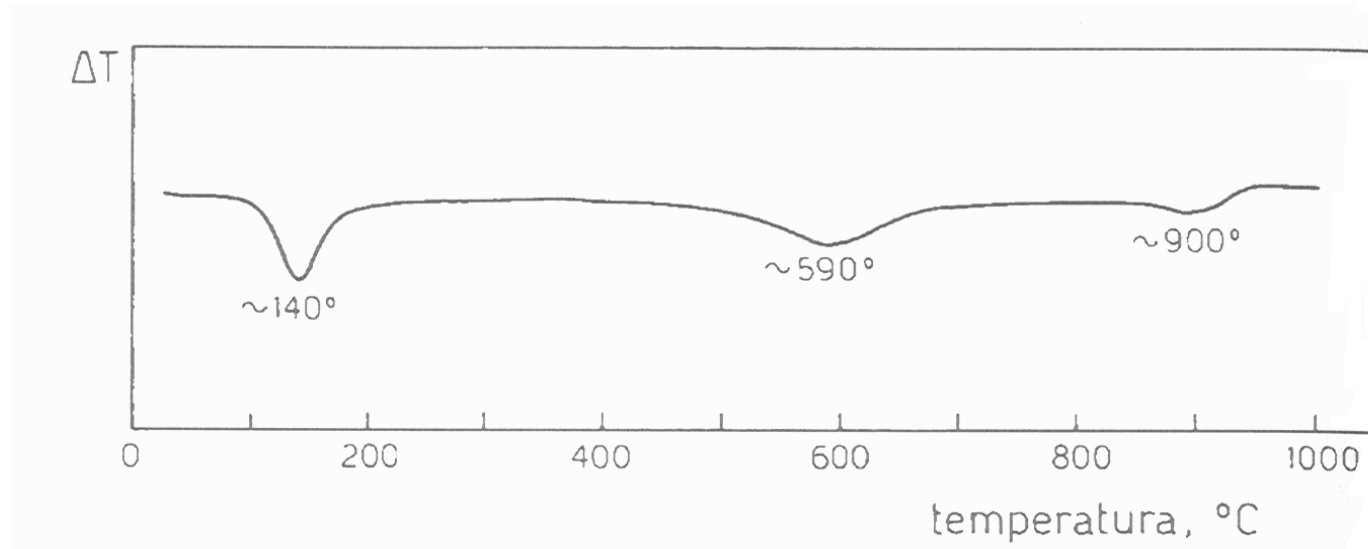


quindi come una muscovite idrata, povera in potassio.

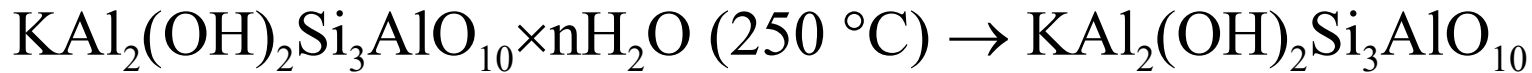
AMBIENTI DI FORMAZIONE

- ✦ Sedimentario: origine detritica per le illiti di fondo marino e lacustre.
- ✦ Diagenetico e Metamorfico: il processo va sotto il nome di **illitizzazione** (cioè trasformazione in illite); interessa principalmente la smectite e la caolinite.
- ✦ Idrotermale: sono gli stessi processi dell'ambiente precedente, quindi ancora molto importante è la trasformazione della smectite.

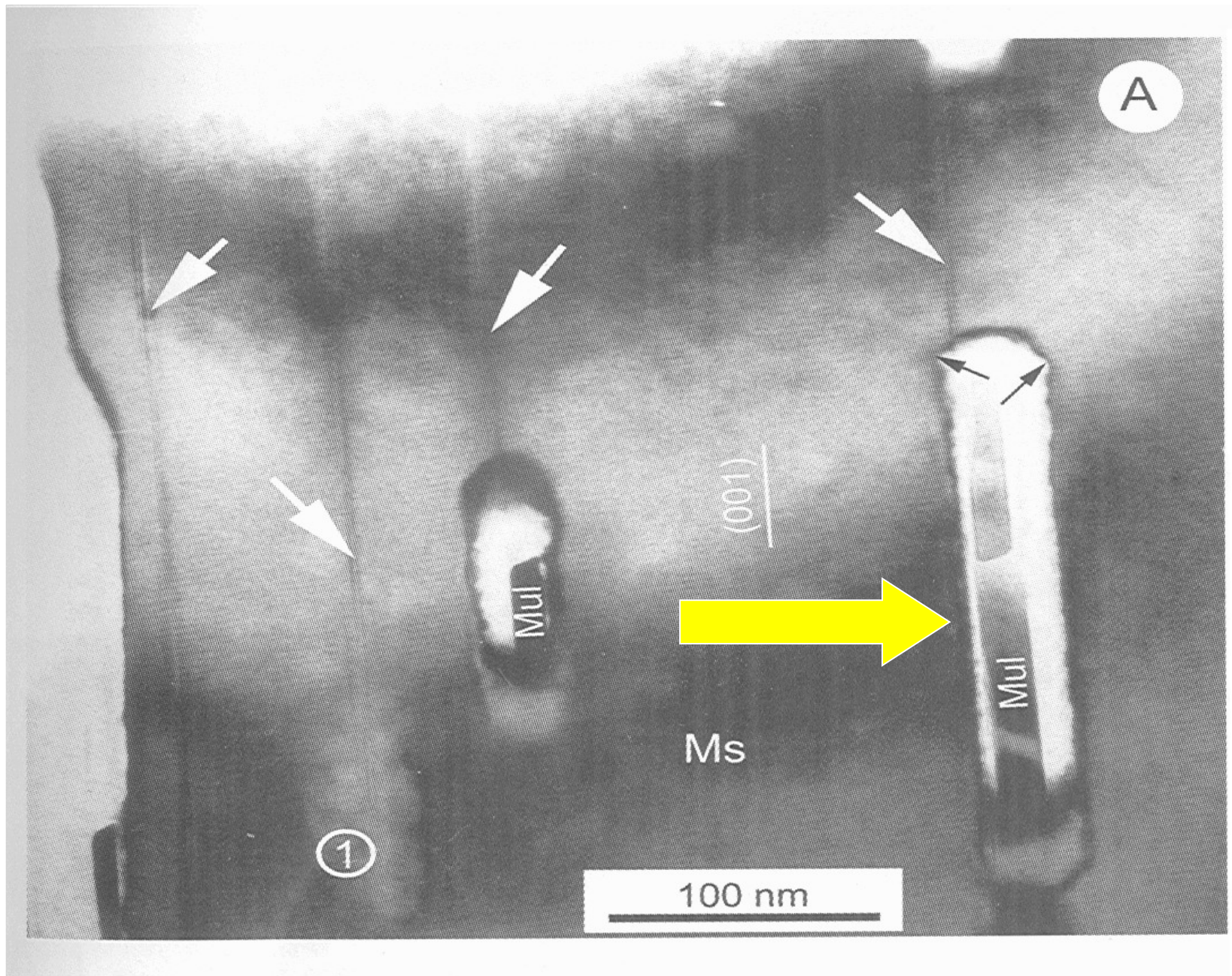
Illite: cosa avviene durante la cottura?



Dopo la reazione di deossidrilazione a 2 step, abbiamo fusione parziale e cristallizzazione di mullite dal fuso:



Illite: cosa avviene durante la cottura?



CLORITE

La clorite è termine generico che indica una famiglia di fillosilicati con impacchettamento TOT+O il cui termine di magnesio (clinocloro) ha formula:



e quello di solo ferro (chamosite):



Si presenta in natura in masse compatte microcristalline di colore verdastro



CHLORITE

Struttura

Sostituzioni

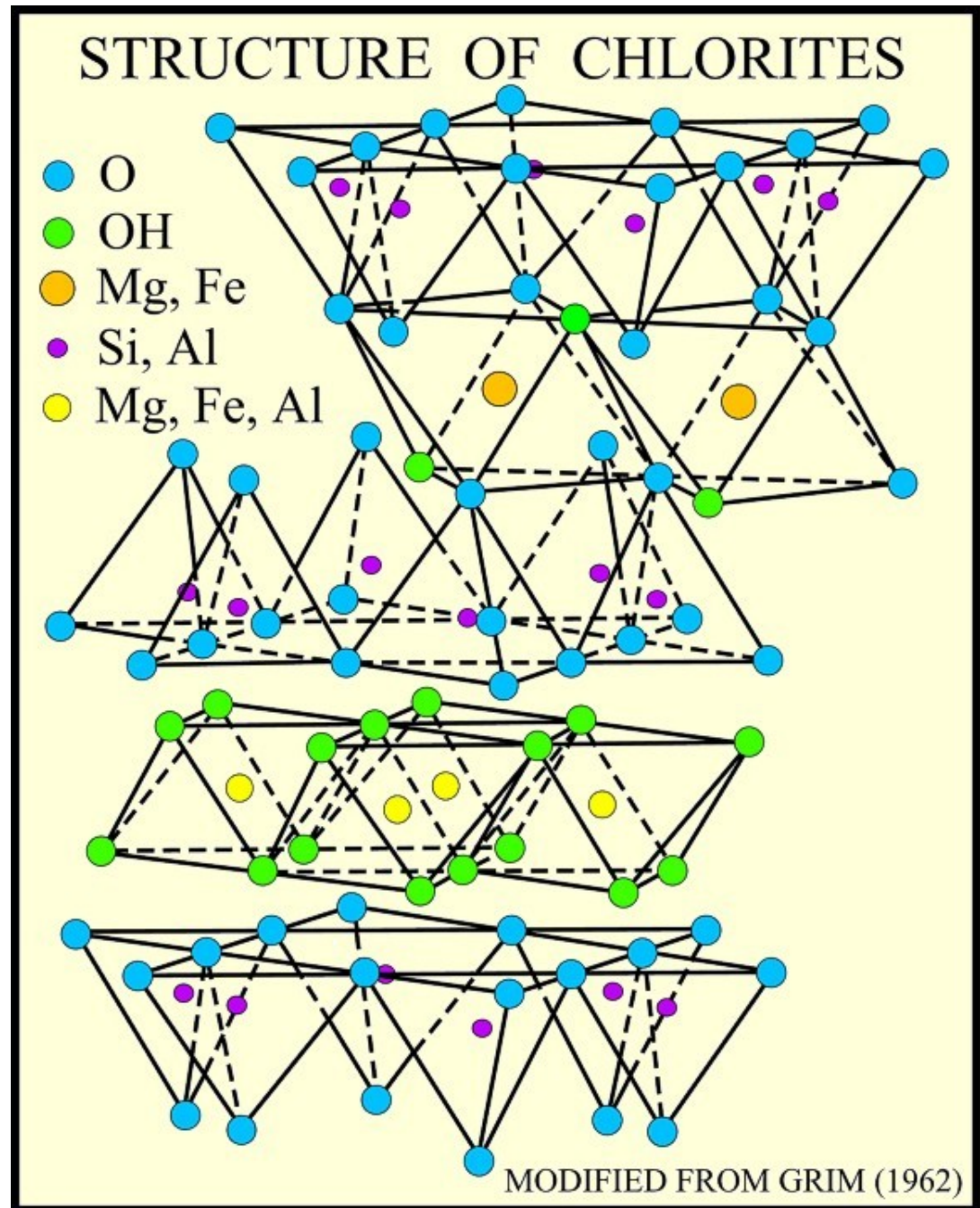
Al \Rightarrow Si

in tetraedro

ed

Al \Rightarrow Mg

in ottaedro



Caratteristiche dei depositi di clorite

Alcuni dei giacimenti più ricchi di questi minerali sono quelli dell'Appennino emiliano. La frazione argillosa di tali depositi, è formata soprattutto da illite e cloriti.

-ARGILLE SCAGLIOSE (termine ora obsoleto), frammenti sottomarini LIGURI intercalati alle SUBLIGURI:

ARGILLE A PALOMBINI (Creta inf – sup)

ARGILLE VARICOLORI (Creta sup)

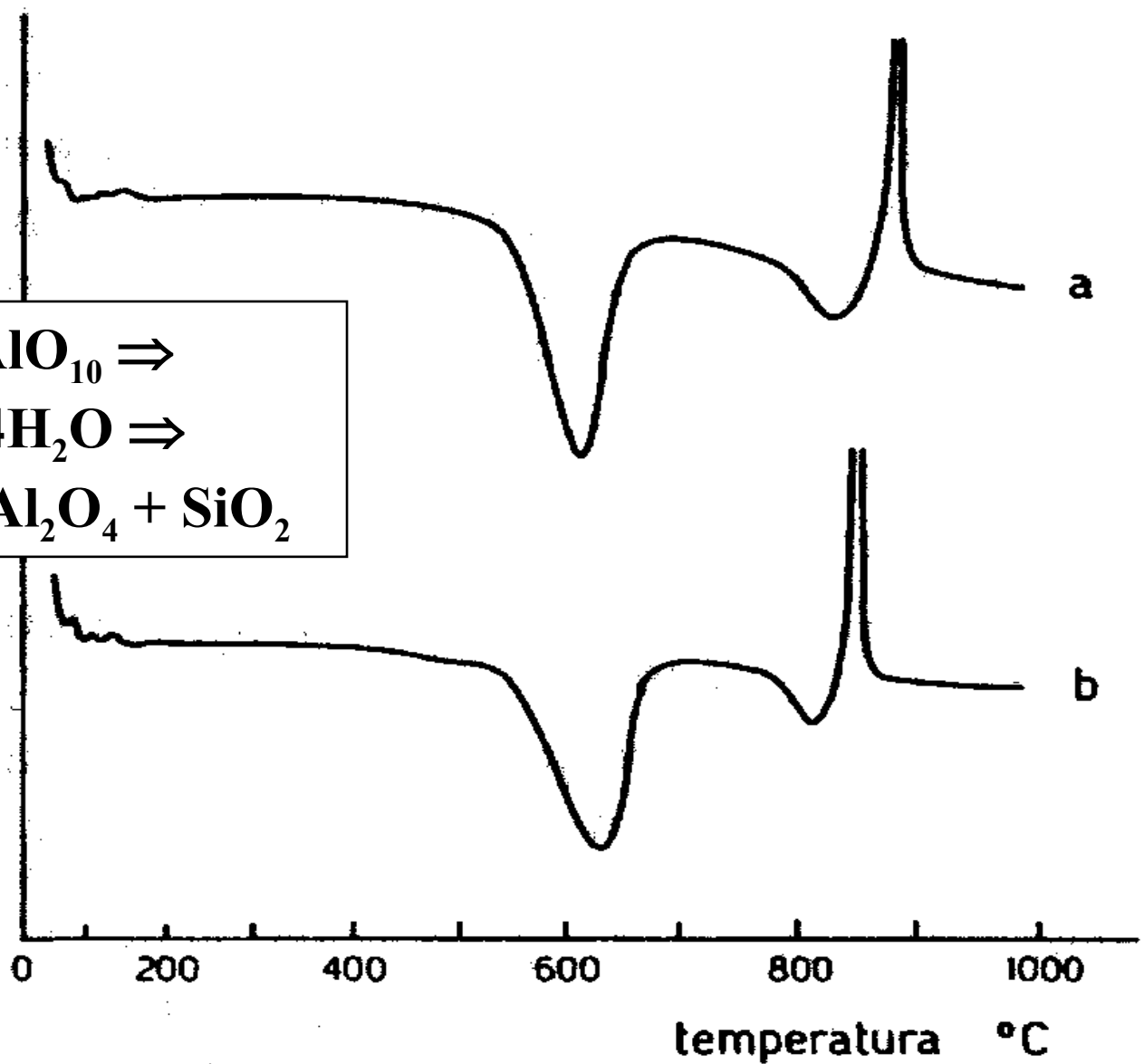
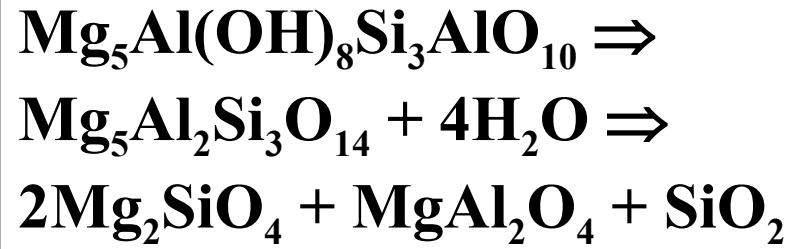
- MARNE DI M.TE PIANO (Eocene medio – Oligocene inf) argille trasgressive su formazioni precedenti e successivamente smembratesi per fenomeni orogenetici locali (dominio epiligure);

-FORMAZIONE DELL'ANTOIGNOLA (Oligocene sup – Miocene inf), marne ed argille grigio-azzurre (dominio epiligure).

-FORMAZIONE DELLE ARGILLE AZZURRE (Pliocene inf – Pleistocene inf)



Clorite in temperatura



SMECTITI

Classificazione delle smectiti:

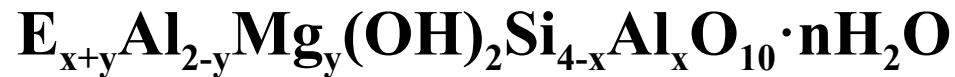
ratio between tetrahedral (x_t) and octahedral (x_o) charges	DIOCTAHEDRAL SMECTITES		TRIOCTAHEDRAL SMECTITES	
	predominant octahedral cation(s)	smectite species	predominant octahedral cation(s)	smectite species
$x_o/x_t > 1.0$ (octahedral charges predominant)	Al(R^{2+})*	montmorillonite	Mg Mg(Li)* AlMgLi	stevensite hectorite swinefordite
			single or mixed transition metals	transition metal "defect" trioc. smectites
$x_t/x_o > 1.0$ (tetrahedral charges predominant)	Al Fe ³⁺ Cr ³⁺ V ³⁺	beidellite nontronite volkonskoite vanadium smectite	Mg Fe ²⁺ Zn Co Mn	saponite iron saponite sauconite cobalt smectite manganese smectite
			single or mixed transition metals	transition metal trioc. smectites

* octahedral substitutions

note: reasonably well-defined species (synthetic or natural) are given as separate entries.

SMECTITI: LA MONTMORILLONITE

La formula strutturale delle smectiti diottaedriche di alluminio nella serie montmorillonite-beidellite è:



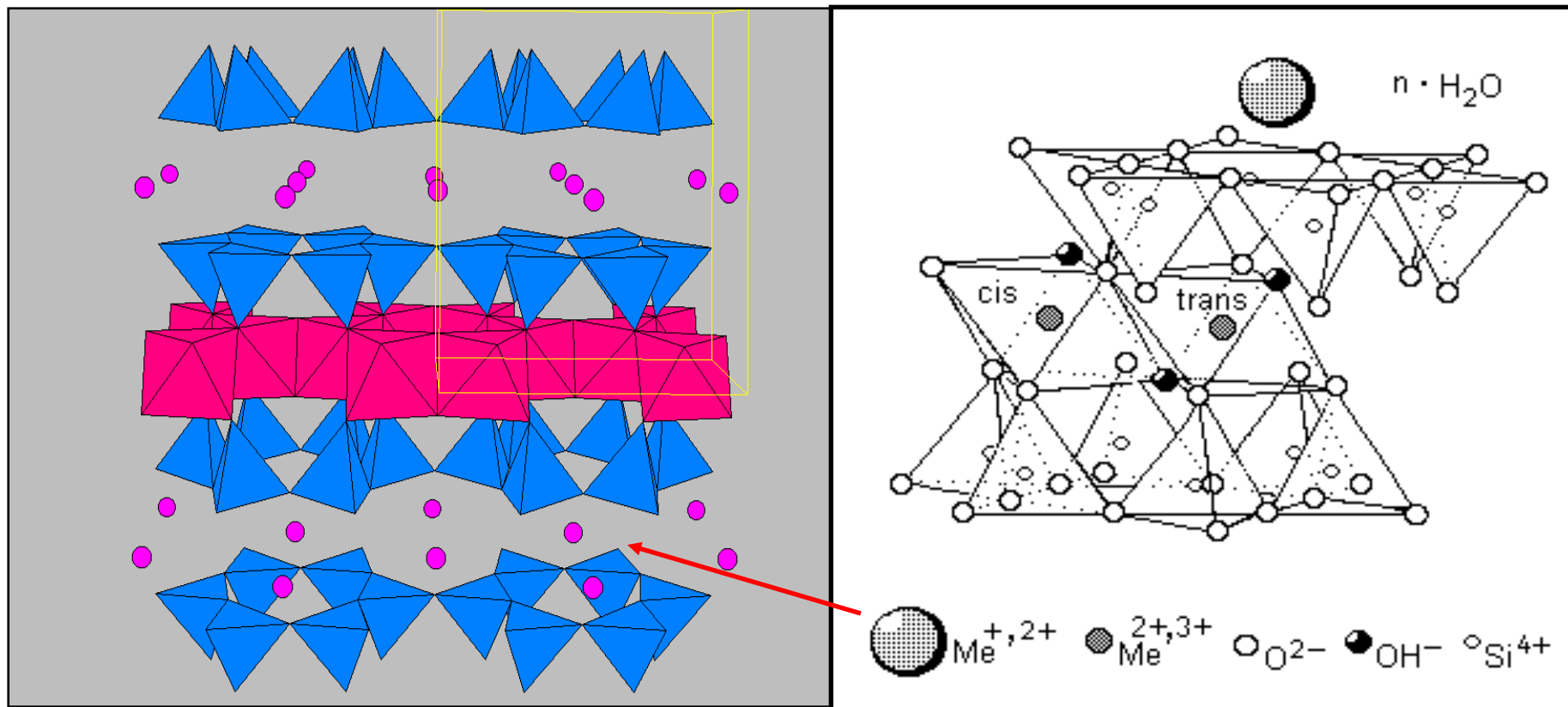
quando $y > x$, la smectite è detta *montmorillonite* (Güven, 1988)

E' monoclina e possiede due importanti proprietà applicative: l'espandibilità e il potere di scambio ionico.

E' una fase colloidale che si forma in ambiente **idrotermale** ed in ambiente **sedimentario**



MONTMORILLONITE: struttura



- Le smectiti sono minerali che costituiscono le rocce dette bentoniti
- Unità di base: $TOT+M+nH_2O$
- Cationi compensatori Na^+ , Ca^{++} , K^+

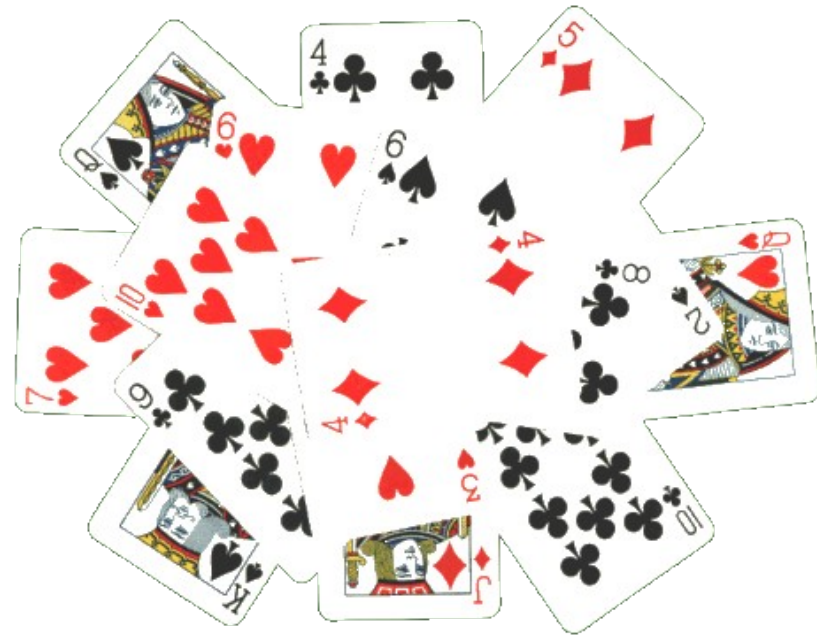
Méring (1975): modalità di impilamento nella smectite:

(i) *regular*: no rotations between successive layers in a pseudo-hexagonal arrangement with a perfect 3D periodicity. Rarely observed for dioctahedral smectites;

(ii) *semi-random*: with $n \times 60^\circ$ rotations. Hexagonal cavities retained and only the *hkl* reflections with $k=3n$ are observed;

(iii) *turbostratic*: with completely random rotations and translations between adjacent layers with no hexagonal coordination cavities (extensive planar disorder).

Only the *00l* and broad *hk* bands are visible. Common mode for dioctahedral smectites.



Comportamento in crudo della montmorillonite

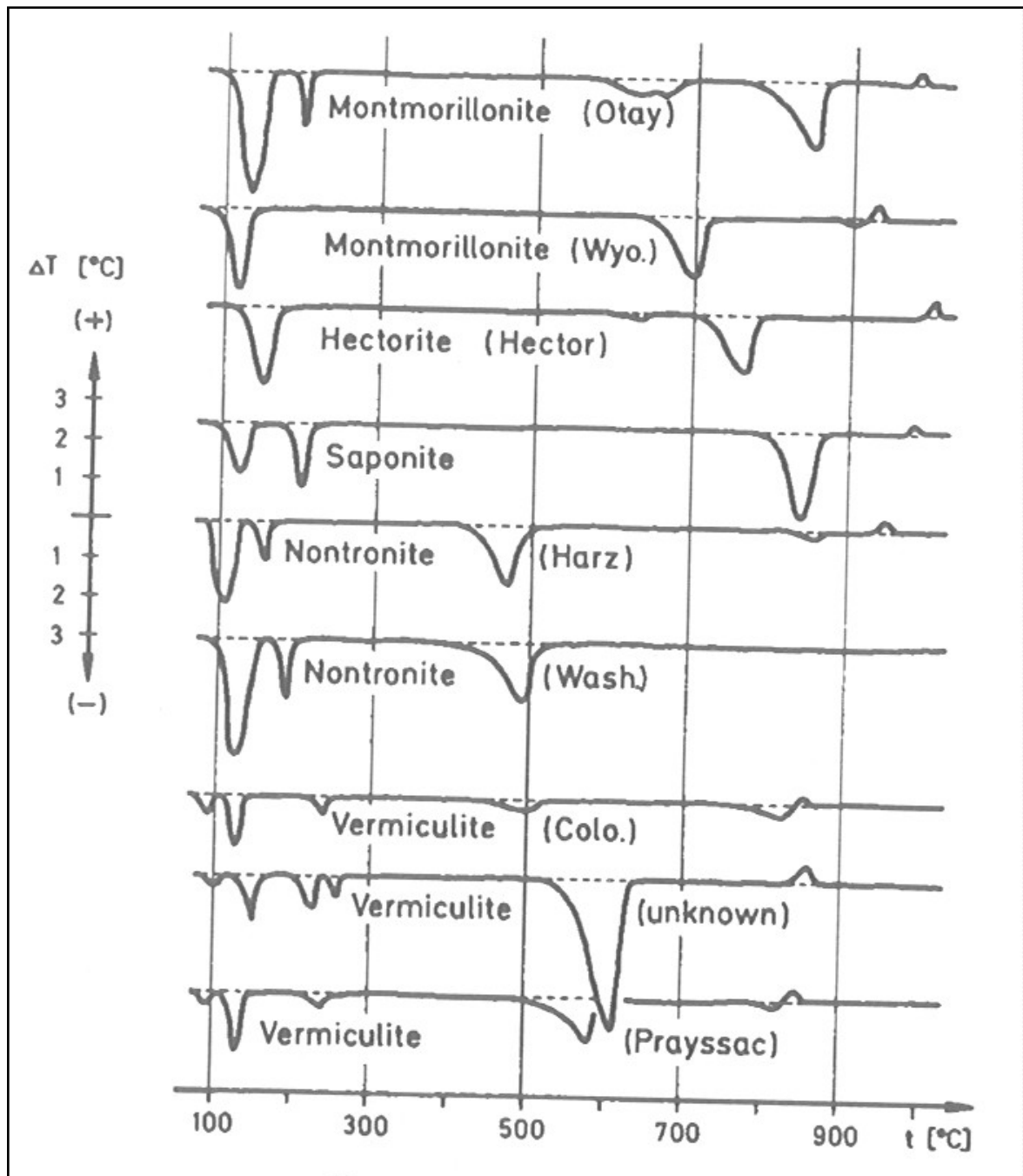
Generalmente i giacimenti montmorillonitici sono caratterizzati da un'importante presenza di particelle colloidali e da un'elevata plasticità. Piastrelle formate da materie prime costituite in porzione rilevante da minerali della famiglia della smectite hanno i seguenti comportamenti:

-elevatissima resistenza meccanica dei crudi

-fortissimo ritiro di essiccazione ($> 1\%$);

-sui cotti, il ritiro oscilla da 5 al 10% mentre la corrispondente porosità può variare da valori bassissimi a più del 5%.

Comportamento delle smectiti in temperatura: La analisi DTA



Usi della montmorillonite

Mentre l'impiego di materie prime argillose contenenti montmorillonite in strati misti con illite è assai generalizzato (specie nella produzione di piastrelle, laterizi e vasellame), quello di materiali quasi esclusivamente montmorillonitici trova forti limiti nel comportamento sottolineato in precedenza. In particolare si noti che la montmorillonite interferisce negativamente ed in modo molto marcato sulle proprietà reologiche delle *barbottine*. La bentonite, quando idratata, rigonfia enormemente ed assume l'aspetto di un gel colloidale. Il solo utilizzo ceramico che viene fatto dalle montmorilloniti più pure è quello di additivo plasticizzante; in questo caso le percentuali di impiego non superano mai il 5%.

Proprietà delle argille ed applicazioni ceramiche

Le argille sono sistemi naturali e quindi estremamente eterogenei; possono essere classificate sulla base dei minerali argillosi prevalenti (argille caolinitiche, montmorillonitiche, illitiche, cloritiche, ecc). Le argille possono contenere altri minerali: feldspati, quarzo, ossidi e idrossidi di ferro, ossidi di titanio, calcite, dolomite e sostanza organica.

Proprietà:

-Plasticità. Riconducibile alle dimensioni delle particelle ed alla tipologia di minerali argillosi presenti. In generale un aumento di plasticità è dovuto alla presenza di minerali argillosi in cui gli strati siano debolmente legati (minerali di natura montmorillonitica e/o illitica), alla ridotta dimensione delle particelle, a strutture cristalline a basso ordine ed alla presenza di sostanza organica. Le argille plastiche aumentano il modulo di rottura a flessione in crudo e quindi riducono la difettologia legata a tutte quelle fasi che comportano sollecitazioni meccaniche sulle piastrelle non cotte (trasporto, smaltatura, ecc)

Proprietà

-Contenuto di ossidi di ferro e titanio ad azione cromofora che determina, a seguito della cottura, la comparsa di colorazioni la cui intensità dipende dal contenuto dei due ossidi cromofori e dalle loro trasformazioni nell'impasto e nell'ambiente di cottura.

-Sostanze organiche. La presenza di sostanze organiche può aumentare la plasticità del sistema, ma crea, soprattutto nei cicli rapidi e in impasti contenuti ossido di ferro e fortemente compattati in crudo, problemi legati alla loro riduzione (*cuore nero*). Le stesse problematiche si evidenziano in presenza di solfuri.

-Deflocculabilità. Essendo la macinazione ad umido il processo di trattamento delle materie prime più diffuso, argille molto plastiche sono anche generalmente difficilmente deflocculabili. Le problematiche sono riconducibili alla presenza di minerali argillosi di natura montmorillonitica e/ o interlaminati illite/montmorillonite), alla ridotta dimensione delle particelle, a strutture cristalline a basso ordine ed alla presenza di ioni ad elevata densità di carica quali contro-ioni di neutralizzazione della carica negativa dello strato.