



UNIMORE

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI
MODENA E REGGIO EMILIA

L'Analisi Mineralogica Quantitativa come Risorsa Chiave nell'Innovazione dei Materiali Ceramici per un Futuro Sostenibile

Prof Rossella Arletti

Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche - UNIMORE

rossella.arletti@unimore.it

Materie prime ceramiche

Ceramica settore ad alta produttività



**Consumo
materie prime
~300 Mt/anno**

**Produzione Italiana
2023 540M di mq**

Reperimento Materie Prime

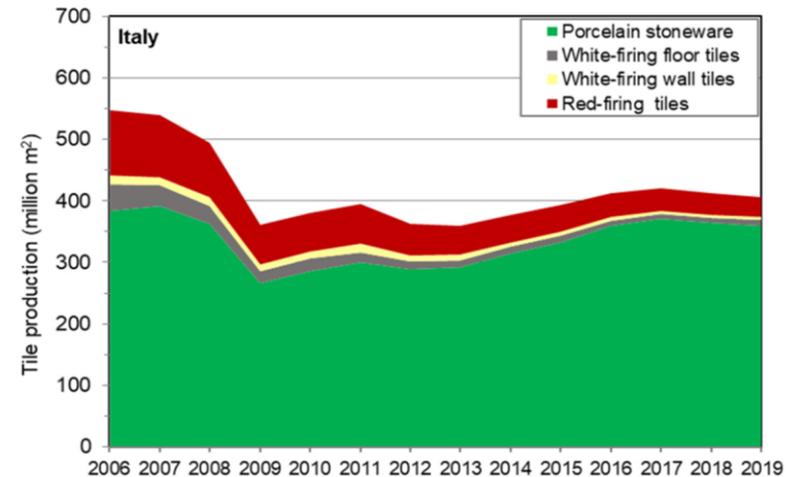
In EU le materie prime sono in gran parte **importate da paesi EXTRA EU**

In questo contesto la **catena di approvvigionamento assume un ruolo strategico**.
→dipendere da pochi suppliers rappresenta un aspetto molto critico della catena

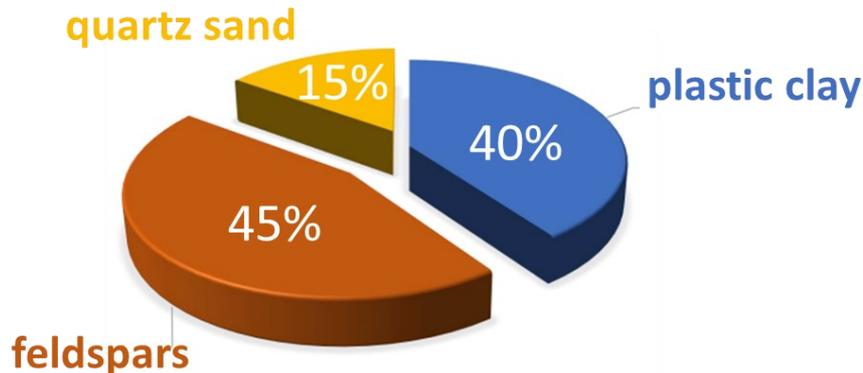


Piastrelle ceramica → Materie prime

Progressiva conversione della produzione italiana verso il gres porcellanato
Nel 2019, il gres porcellanato rappresentava già l'88% del totale = **Argille e feldspato**

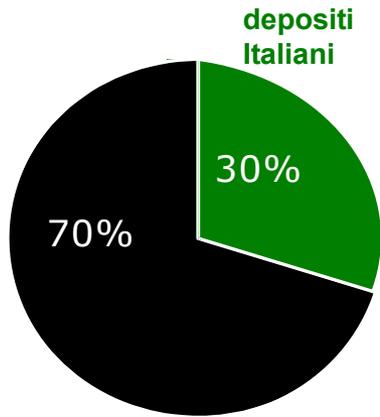


Raw materials for porcelain stoneware tiles



Import materie prime

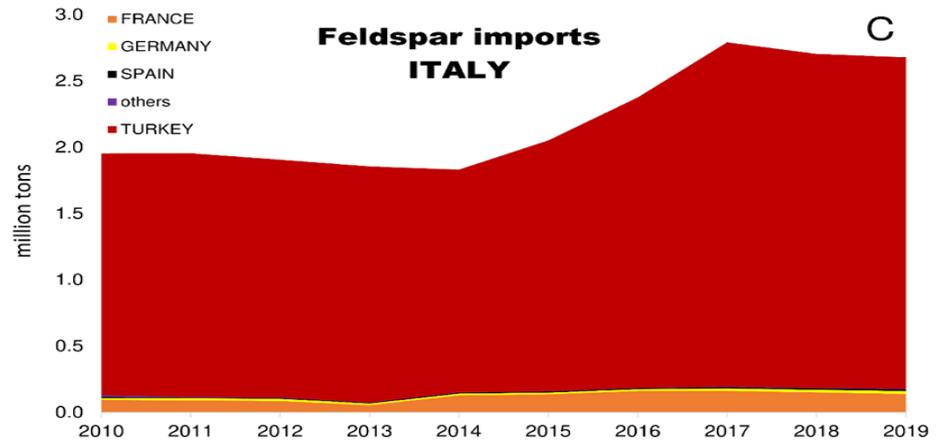
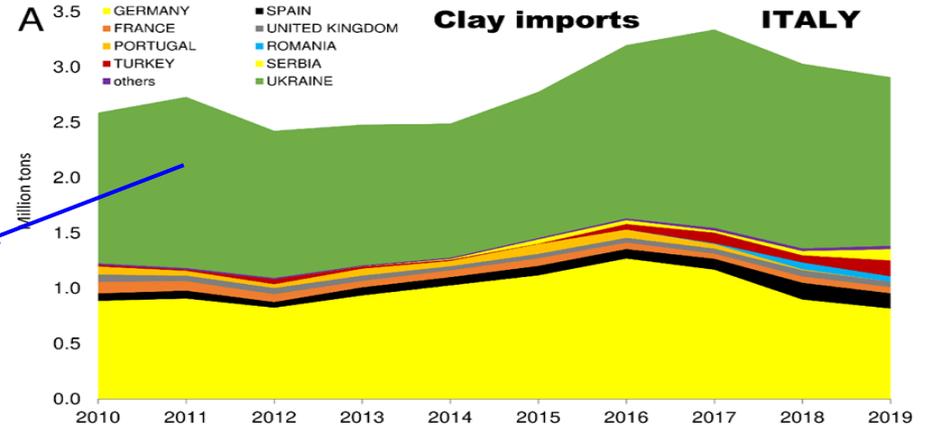
Produzione italiana
70% of delle materie prime
sono importate



import

*Dondi et al., Resources,
 Conservation,
 Recycling, 168 (2021)
 105271*

*2 milioni
 tons/anno di
 Ukrainian ball
 clays*

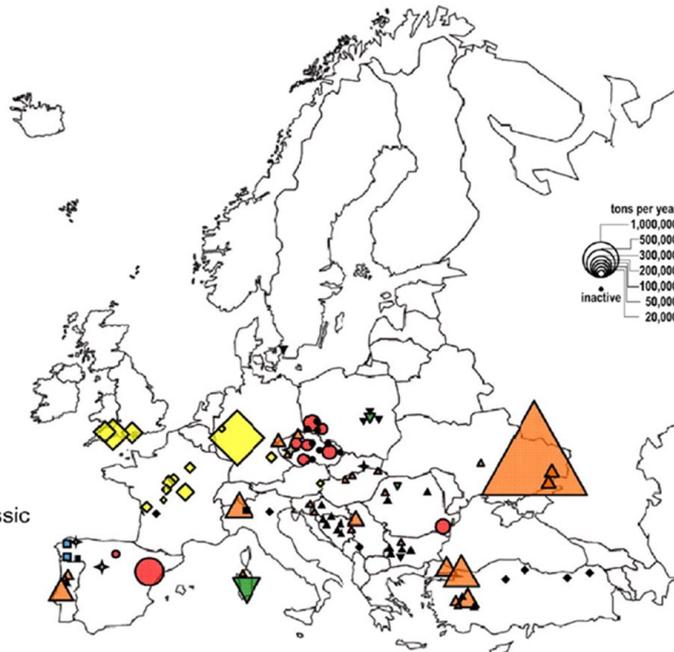


Geopolitica

WHITE CLAYS

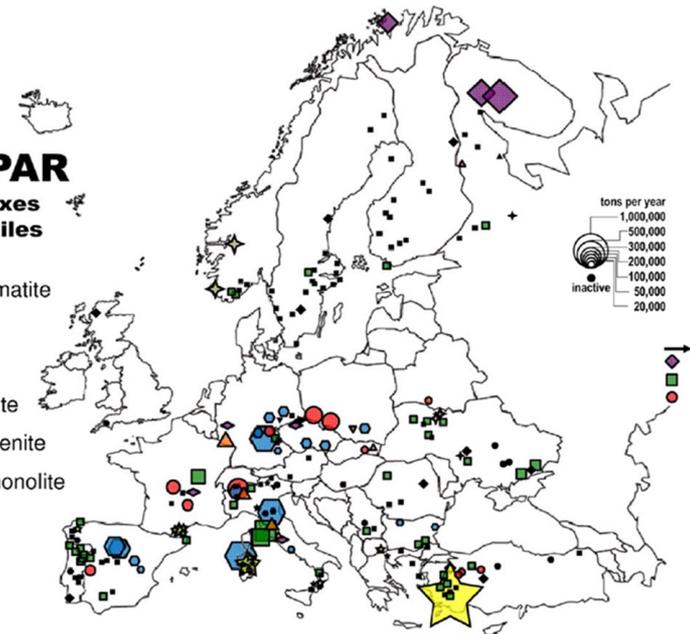
Ball clays
Refractory clays

- Quaternary
- Neogene
- Paleogene
- Cretaceous
- Jurassic-Triassic
- Paleozoic



FELDSPAR and other fluxes for ceramic tiles

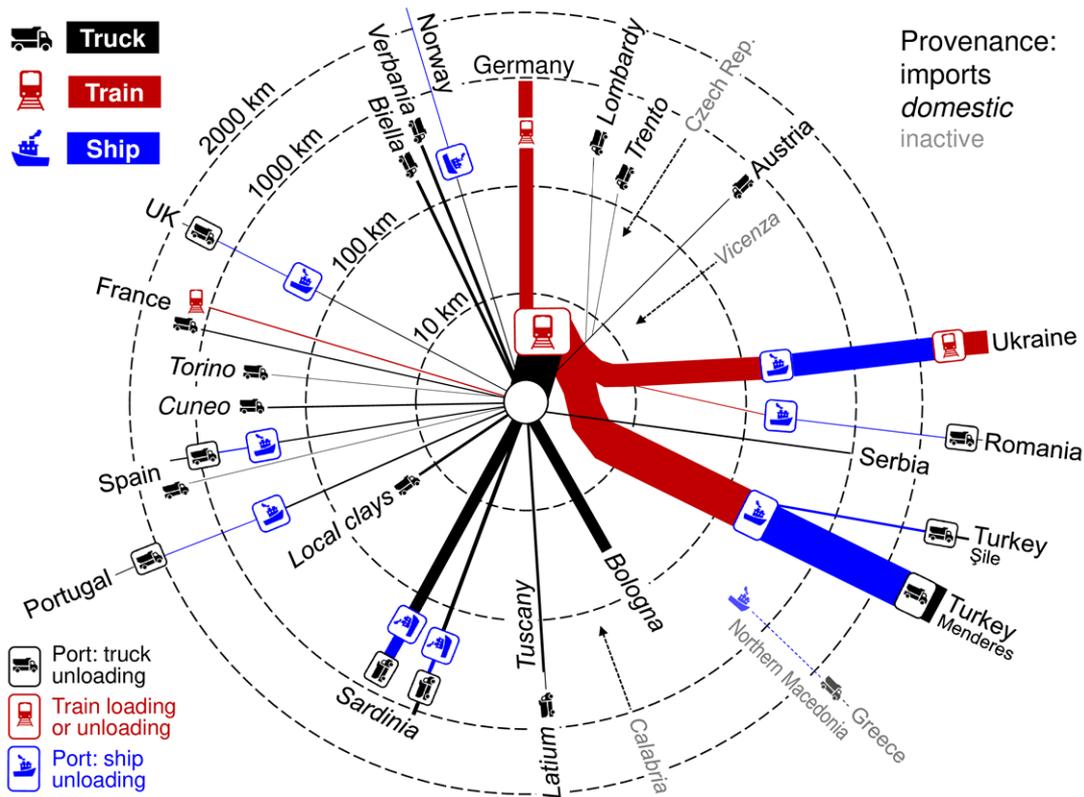
- aplite & pegmatite
- granite
- albite
- arkosic arenite
- nepheline syenite
- nepheline phonolite
- rhyolite
- porphyry
- anorthosite



Azioni per mitigare il supply risk

Le riserve si stanno assottigliando, al rate corrente di sfruttamento il **feldspato turco** potrebbe esaurirsi in 30 anni

Environmental Footprint



3200 km radius

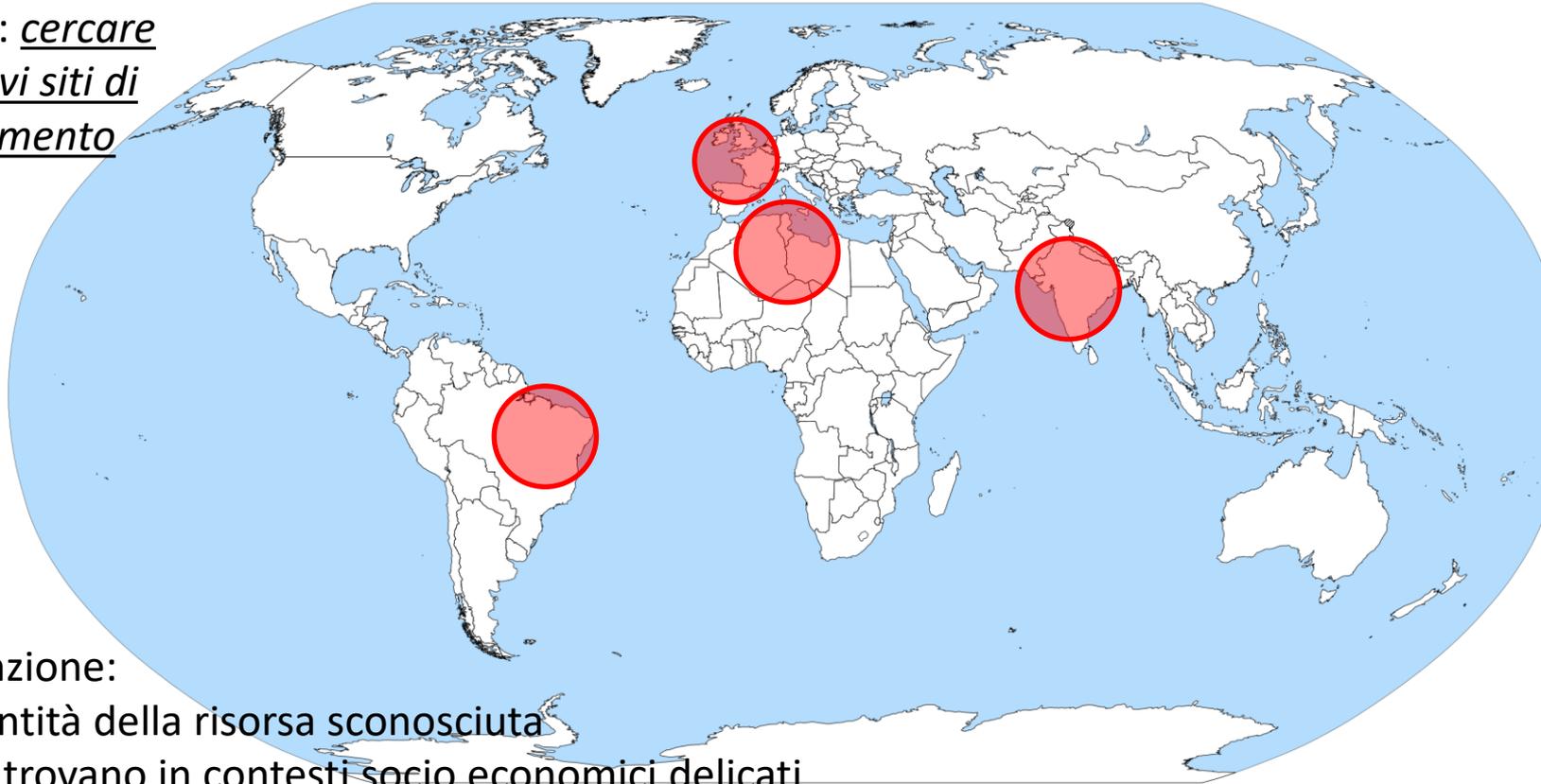
ALTI COSTI DI TRASPORTO
e alta CO₂

Dondi et al., Resources, Conservation, Recycling, 168 (2021) 105271

Come possiamo trovare una soluzione?

Differenziare le fonti di approvvigionamento

Prima opzione: cercare altrove, in nuovi siti di approvvigionamento



Fattori di attenzione:

- Qualità/quantità della risorsa sconosciuta
- Alcuni siti si trovano in contesti socio economici delicati
- Costi da catena di approvvigionamento più lunga

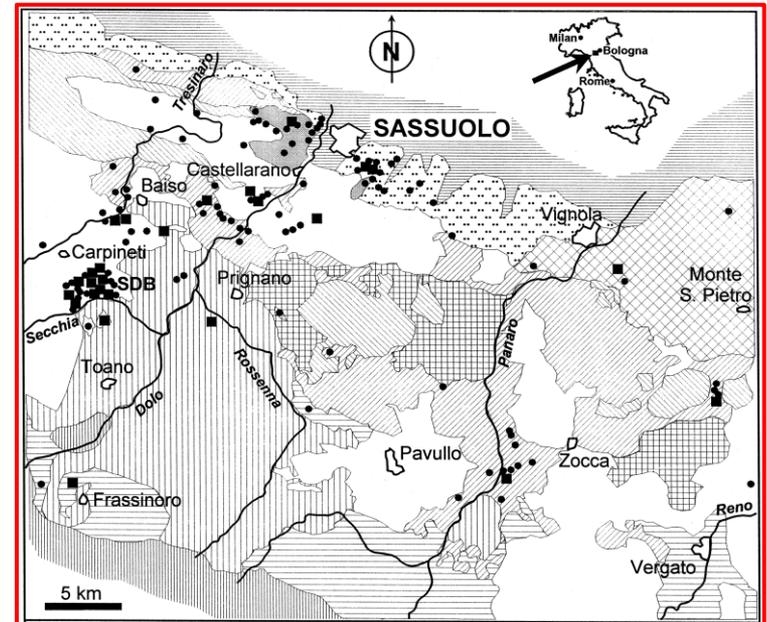
Come possiamo trovare una soluzione?

Differenziare le fonti di approvvigionamento

looking in your backyard

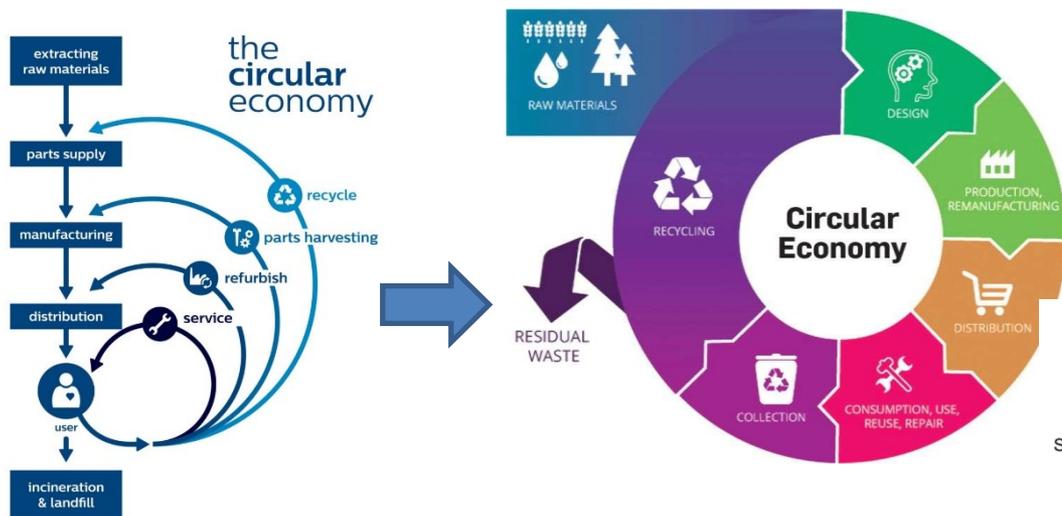
Fattori di attenzione

- Catena di approvvigionamento corta e nota
- Risorse limitate
- Challenges tecnologiche (Fe)



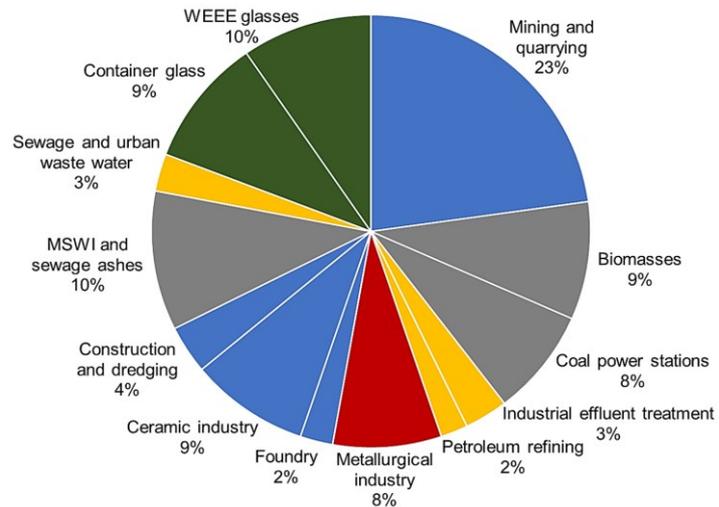
Come possiamo trovare una soluzione?

B) Cambiare il modello economico



❖ Ricerca focalizzata su extra-muros wastes

❖ La produzione ceramica non genera rifiuto: è in grado di recuperare i propri rifiuti



Zanelli et al., *Resources, Conservation & Recycling* 168 (2021) 105289

Due diversi approcci

Componente plastica



Sfruttamento di materie prime locali

- Argille appenniniche
- Ball Clays tedesche

Componente Fondente



Recupero di scarti da altre attività

- Scarti estrattivi
- Fibra di vetro inertizzata
- Bottom ashes

Roadmap

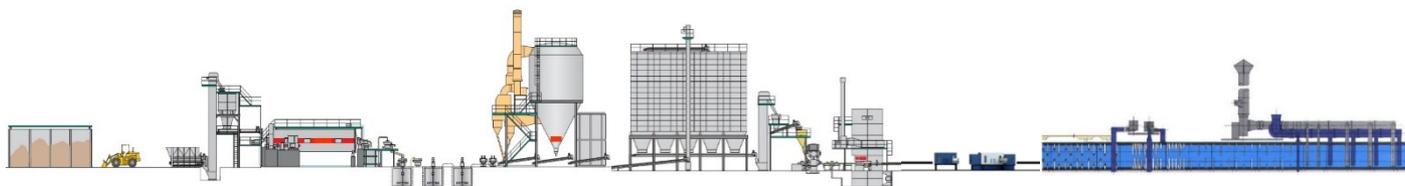
**Caratterizzazione
della materia
prima da testare:**

*Mineralogia
Chimica
Reologia*

**Valutazione
tecnologica:**
*Che componente
tradizionale
dell'impasto
possiamo
sostituire?*

**Test di processo a
scala di
laboratorio:**
*Caratterizzazione
dei prodotti
semilavorati e finiti*

**Valutazione
tecnologica:**
*Il prodotto ottenuto
incontra gli standard
qualitativi?*



Migliorare la supply chain: materie prime locali

Looking in the backyard...

Le risorse sono principalmente costituite da “Argille Marnose” and “Argille Rosse”

Table 5
Use of clay materials from the Sassuolo District in ceramic tile manufacturing

Type of ceramic tile	Firing technology	Output 1997 (Mm ²)	Class ISO 13006	Clay materials	Complementary material		
Wall tiles	Majolica	traditional double firing	60	BIII	Gray-blue clays ^a Ranzano Fm	90–95% 5–10% chamotte	
	Birapida	fast double firing	20	BIII		85–90% 10–15% chamotte, arkosic sand	
	Monoporosa	fast single firing	32	BIII	Ranzano Fm Gray-blue clays ^a Montepiano Fm	40–60% 20–40% arkosic sand, granite	
Floor tiles	Cottoforte	traditional double firing	4	BII _b	Ranzano Fm Montepiano Fm	90–95% 5–10% chamotte	
	Red Stoneware (unglazed)	traditional single firing	4	BI _b	Montepiano Fm Varicoloured Shales	90–95% 5–10% chamotte	
	Red Stoneware (glazed)	fast single firing	63	BI _b BII _a	Val Rossenna Shales Montepiano Fm	70–80% 20–30%	basalt, gabbro, phonolite, arkosic sand, pumice, etc.
					Varicoloured Shales Variegated Shales Val Rossenna Shales		

^aTorrente Tiepido, Marano and Rio del Petrolio Formations.

M. Donati / Applied Clay Science 15 (1999) 337–366

Possono essere utilizzate per la produzione di Grés Porcellanato?

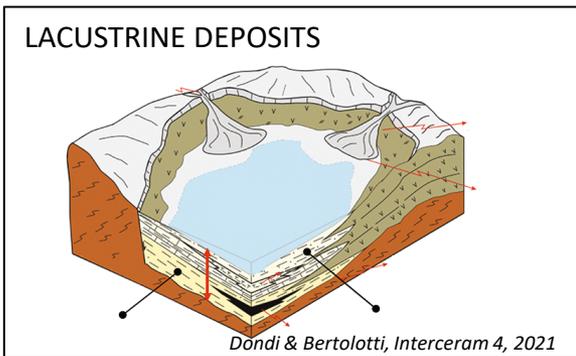


Materie Prime selezionate

ART: Ball Clay tedesca

Origine: Westerwald, Germany

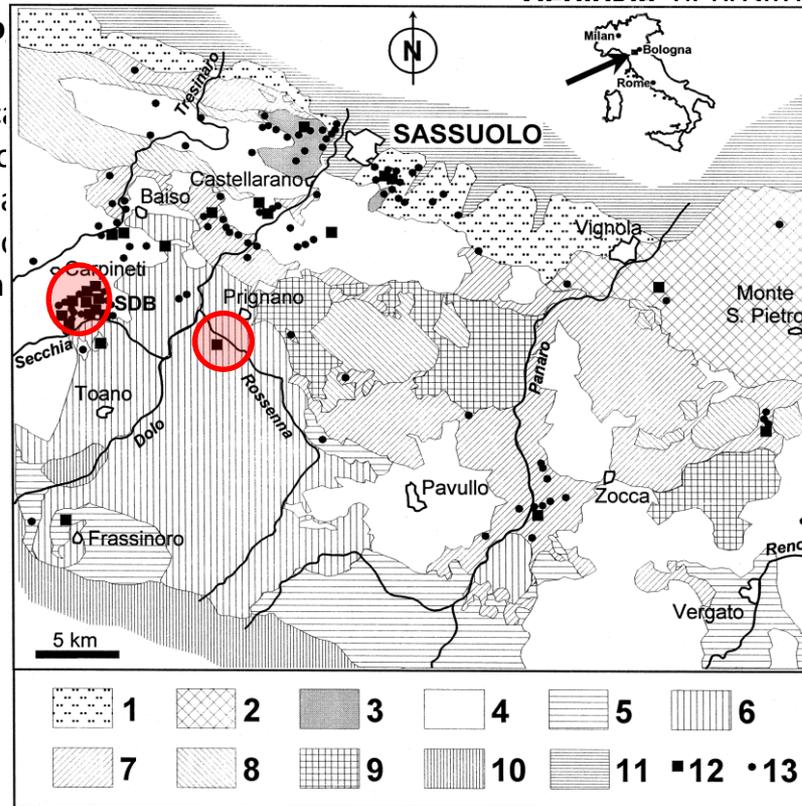
Geologia: deposito fluvio-lacustre derivante dall'alterazione di grovacche, scisti e quarziti Devoniane (Eocene-Oligocene)



MVRd: Argille Varicolori

Origine: Val Rossenna, Prignano (MO)

Geologia: deposito fluvio-lacustre derivante dall'alterazione di grovacche, scisti e quarziti Devoniane (Eocene-Oligocene)



MMP: Marne di Montepiano

Origine: Carpineti, (RE)

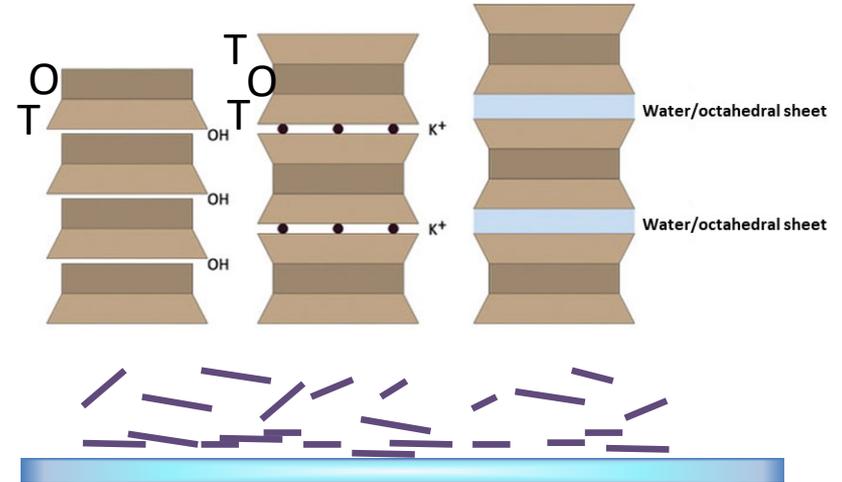
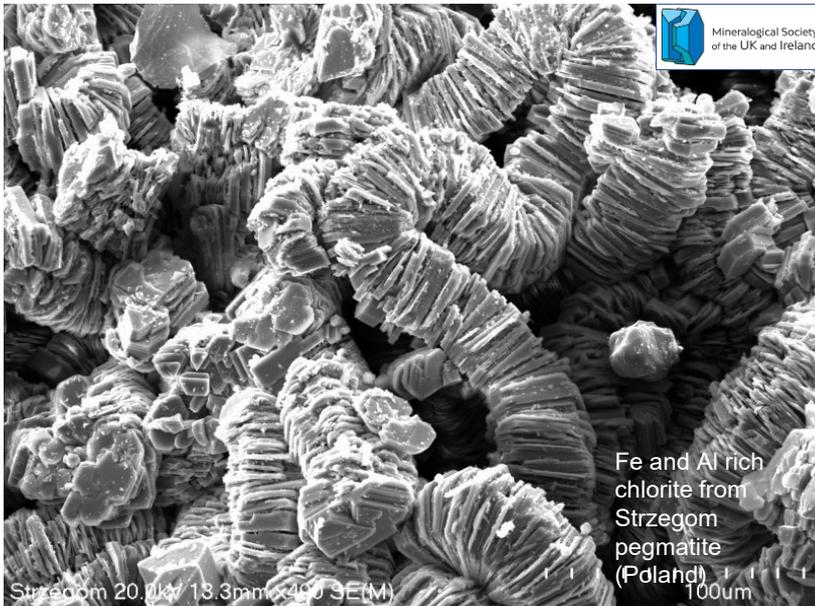
Geologia: deposito di piana

collocato sopra argille pelagiche ricche di materiale



Caratterizzazione

XRPD su sezioni orientate (001)

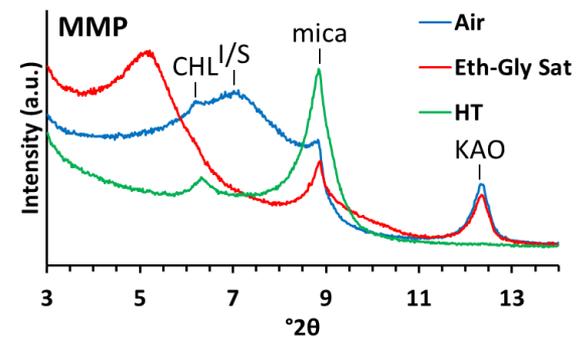
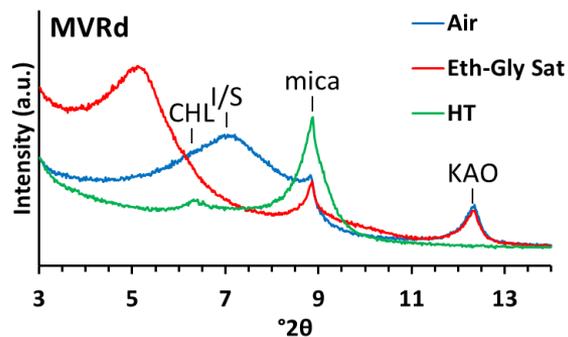
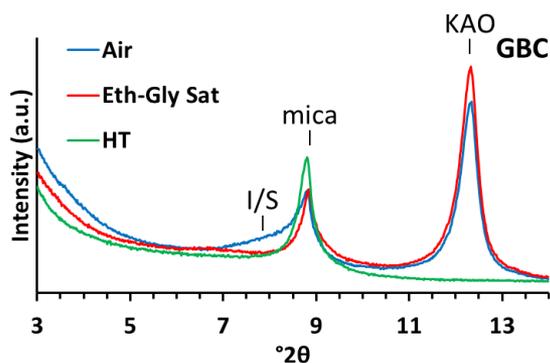


Clay Mineral group	Air-Dried	Heated	Glycolated
Kaolinite	7.16	7.16	7.16
Smectite	≈15	10	16.9
Illite	10.1	10.1	10.1
Vermiculite	14.4	10	14.4
Chlorite	14.2	14.2	14.2

XRPD dopo trattamenti ex situ :

- In aria(-air): riferimento
- Espansa con ethylene glycol (-glycolated): smectiti/interlaminati
- Trattata termicamente a 550 °C: kaolinite vs chlorite (picco @7 Å (kao-cl))

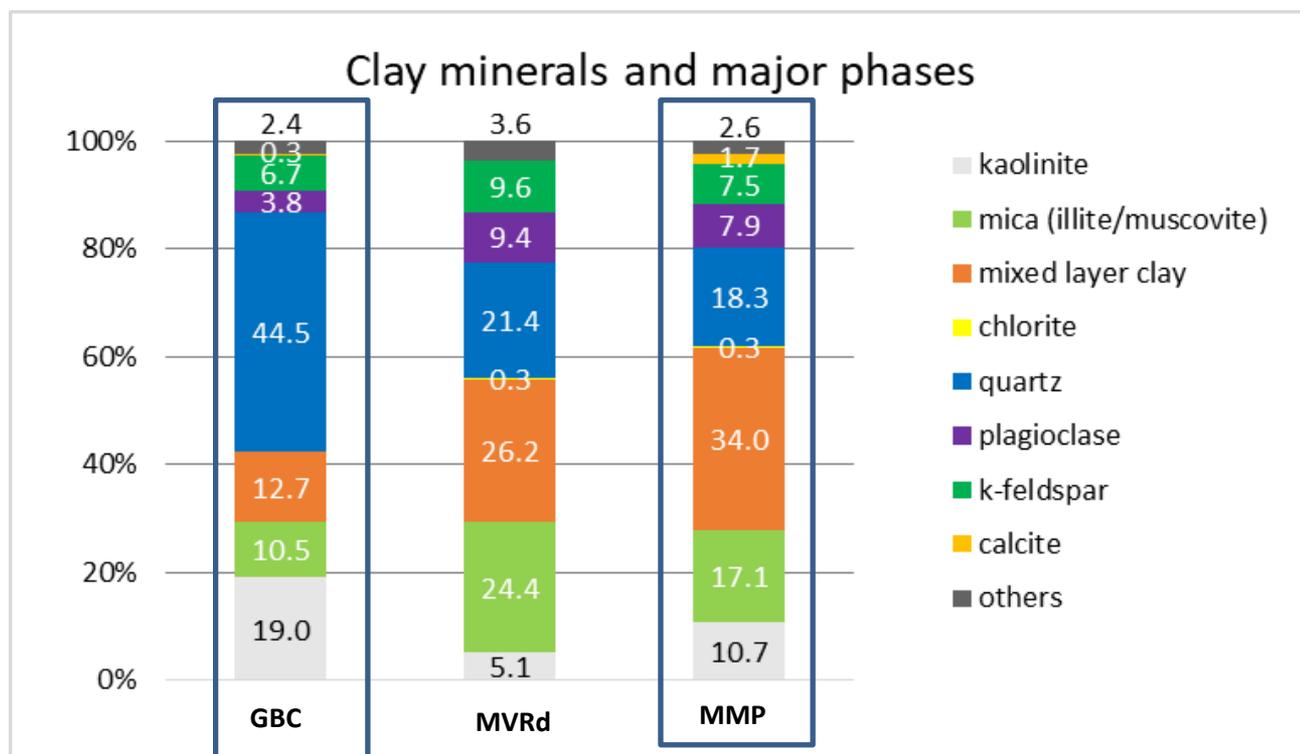
Caratterizzazione



	GBC	MVRd	MMP
kaolinite	++++	+++	++
illite/muscovite	++	++	++
chlorite/vermiculite	-	+	+
IS mixed layer clays	+	+++	++++

Caratterizzazione

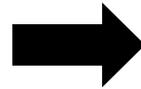
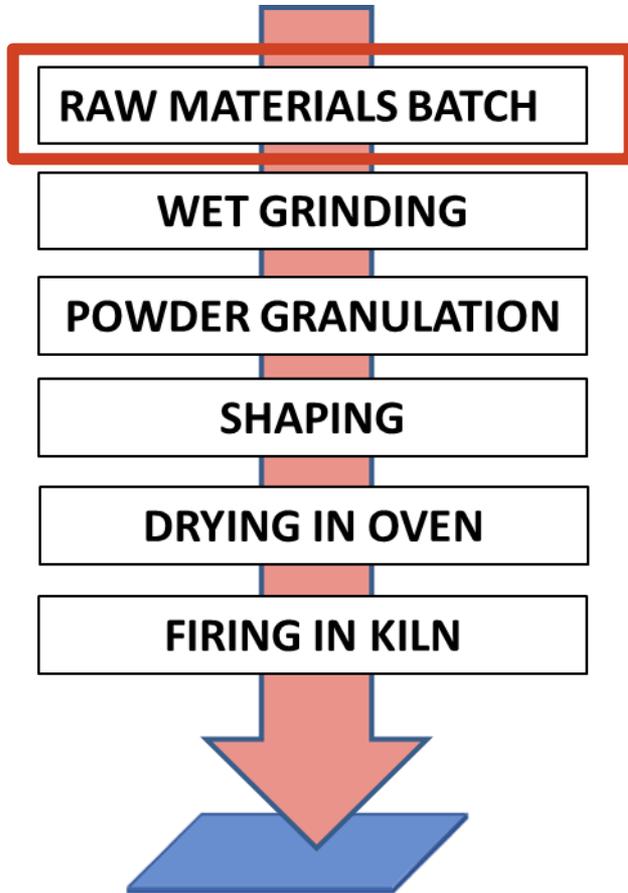
	GBC	MVRD	MMP
L.o.I.	12.76	8.05	12.00
Na ₂ O	0.16	1.56	1.56
MgO	0.60	3.12	3.28
Al ₂ O ₃	18.43	18.89	16.82
SiO ₂	62.22	56.20	53.81
P ₂ O ₅	0.05	0.12	0.11
K ₂ O	1.81	3.23	2.97
CaO	0.13	0.51	1.43
TiO ₂	1.16	0.83	0.74
MnO	0.01	0.15	0.18
Fe ₂ O ₃	2.66	7.37	7.10



XRPD

Rietveld –RIR quantitative phase analysis

Batches design



RAW MATERIALS		BATCHES				
		B0	GER20	GER35	ITA10	ITA20
CLAY	UK	40	20	5	30	20
	ART SVM3		20	35		
FELDSPARS		45	45	45	45	45
QUARTZ		15	15	15	15	15
TOT		100	100	100	100	100

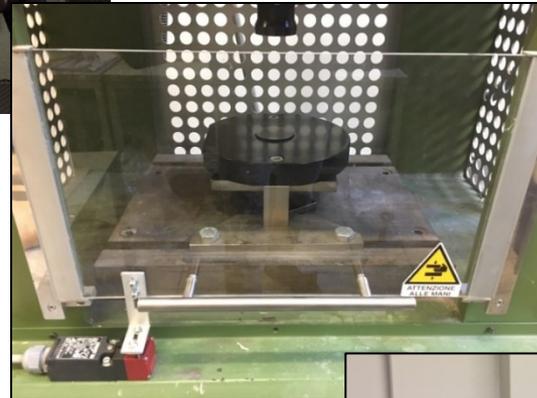
BENCHMARK

le formulazioni realizzate sono state testate a scala di laboratorio

Industrial-like cycle @ Lab Scale



*PORCELAIN JAR
using dense alumina
media*



*UNIAXIAL
PRESS*



*ELECTRIC
ROLLER
KILN*

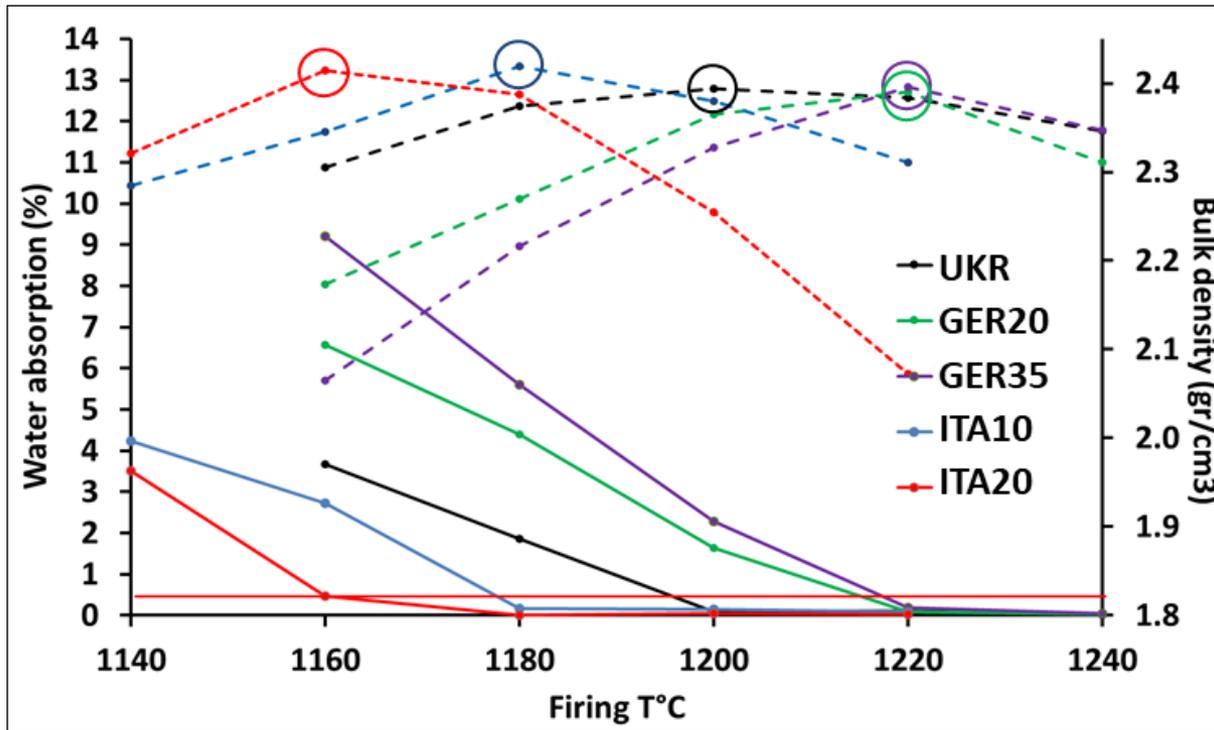
	1140°C	1160°C	1180°C	1200°C	1220°C	1240°C
B0		X	X	X	X	X
GER 20		X	X	X	X	X
GER 35		X	X	X	X	X
ITA 10	X	X	X	X	X	
ITA 20	X	X	X	X	X	

Caratterizzazione tecnologica

La sostituzione delle argille ucraine classiche con le argille italiane e tedesche non introduce alcun collo di bottiglia nella produzione ceramica.

	Parameters	UKR	GER20	GER35	ITA10	ITA20
Green tiles	Springback (cm/m)	0,49(5)	0,53(2)	0,58(2)	0,43(1)	0,42(1)
	Bulk Density (g/cm ³)	2,153(1)	2,043(2)	1,98(1)	2,18(2)	2,162(6)
Dry tiles	Bulk density (g/cm ³)	2.015(6)	1.912(2)	1.85(1)	2.035(6)	2.026(6)
	Powder moisture (%)	7,79(6)	7,66(4)	7,56(5)	7,83(7)	7,6(2)

Caratterizzazione tecnologica



L'argilla tedesca (GER20, GER35) aumenta la temperatura di sinterizzazione (rispetto a UKR).

Le argille italiane (ITA10, ITA20) riducono la temperatura di cottura.

ITA20 si espande rapidamente dopo che è stata raggiunta la massima densificazione.

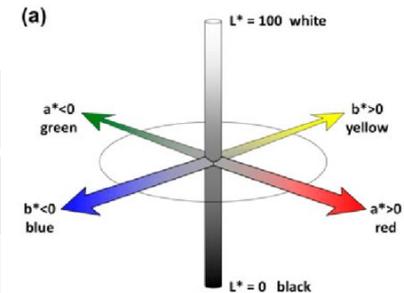
Contenuti più elevati di fasi refrattarie nei campioni tedeschi e di fasi plastiche e alcali nelle argille italiane

L'assorbimento d'acqua e le densità apparenti alla massima densificazione sono conformi alla classificazione delle piastrelle in gres porcellanato (Bla)

Caratterizzazione tecnologica



	UKR	GER20	GER35	ITA10	ITA20
L*	74.64	56.89	50.50	57.39	47.86
a*	2.87	3.60	4.19	5.90	9.02
b*	12.56	10.49	9.77	15.62	15.29



Tutti i lotti contenenti argille rosse risultano in corpi più scuri, rispetto a UKR, per la presenza di ferro

Analisi mineralogica

	B0	GER20	GER35	ITA10	ITA20
Phases	wt.%	wt.%	wt.%	wt.%	wt.%
quartz	21.8	25.5	28.3	23.4	21.8
mullite	8.2	7.5	6.9	6.9	3.5
plagioclase	9.2	5	5.3	16.7	21
enstatite		2.1	1.6	2.3	2.3
hematite		0.2	0.3		0.3
spinel					0.7
rutile	present	present	present	present	present
cristobalite	present	present	present	present	present
amorphous	60.6	59.3	57.4	50.4	50.2

Maggiore persistenza del felsdpato per campioni ITA

Minor presenza di vetro per campioni ITA

Maggior presenza di quarzo per campioni GER

La sostituzione delle argille ucraine classiche con argille locali alternative non introduce alcun collo di bottiglia nella produzione ceramica.

Tuttavia:

È necessario un controllo adeguato della temperatura di cottura, poiché una cottura eccessiva induce rapidamente l'espansione dei corpi ceramici.

I prodotti finali presentano colori più scuri a causa del contenuto di ferro delle argille rosse



Migliorare la supply chain: recupero di scarti

Caratterizzazione degli scarti

The Extractive Waste (EW)

- La materia prima: Calcari organogeni e calcareniti (Formazione di San Marino) impiegati per la produzione di aggregati.
- Origine EW: sistemi di chiarificazione delle acque dell'impianto di lavaggio degli aggregati.
- Classificazione del rifiuto: rifiuto speciale non pericoloso secondo la normativa italiana;
- Utilizzi passati e presenti: produzione di calcestruzzo (fino al 2009) attività di ripristino in situ progetti di recupero ambientale.



CABE s.r.l. 

Santarcangelo di Romagna (Rimini)

Experimental techniques

- 4 batches of EW
- XRD
- XRF
- Analisi termiche
- Calcimetrie
- Atterberg limits



Characterization of waste

Analisi mineralogica

Results of the quantitative phase analysis from XRPD data using the Rietveld method.

Rietveld agreement indices*

	LI1-a	LI1-b	LI2-a	LI2-b
R_{wp} (%)	9.02	9.72	11.67	11.16
R_p (%)	6.75	7.32	8.84	8.55
χ^2	1.922	2.195	3.161	2.838

Phases (wt.%)

calcite	79.6±1.6	69.4±1.4	74.5±1.5	71.5±1.4
ankerite	1.2±0.1	5.3±0.3	6.1±0.2	10.6±0.4
quartz	4.2±0.1	3.4±0.1	4.7±0.1	3.5±0.1
k-feldspar	1.3±0.2	0.9±0.1	2.1±0.2	1.3±0.2
plagioclase	2.0±0.2		2.6±0.2	
pyroxene		3.7±0.5		4.6±0.6
kaolinite	2.3±0.2	2.6±0.4	1.6±0.3	1.3±0.3
glaucosite	2.2±0.2		2.7±0.3	
mica	6.9±0.4	14.7±0.3	5.9±0.6	7.1±0.5

*The definition of the agreement indices is taken from Larson and Von Dreele (2004).

Atterberg limits of waste silts.

	Liquid limit	Plastic limit	Plasticity index
LI1-a	36.7	23.3	13.4
LI1-b	37.7	22.9	14.8
LI2-a	33.3	21.1	12.2
LI2-b	31.7	19.9	11.8

Molto poco plastico

Materiale molto omogeneo

Test a scala di laboratorio

Formulazioni batches

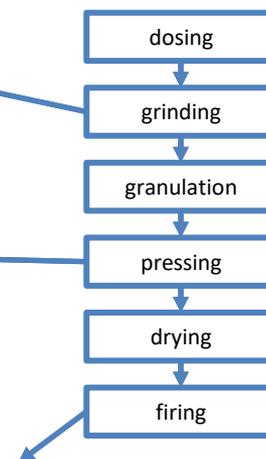
Formulation of the designed batches.

Raw material	BATCH					
	LMO	LMN4	LMN8	LMB4	LMB8	
ball clay 1 (wt.%)	25	25	25	16	10	
CLAYS	ball clay 2 (wt.%)	15	15	15	15	
	kaolin (wt.%)	-	-	-	9	15
sodic feldspar (wt.%)	35	35	35	30	20	
FLUXES	K-feldspar sand (wt.%)	20	17	14	10	12
	quartz/feldspar sand (wt.%)	3	2	1	6	8
QUARTZ SAND	quartz (wt.%)	2	2	2	10	12
	WASTE Waste Silt (wt.%)	-	4	8	4	8
		100	100	100	100	100

Target:

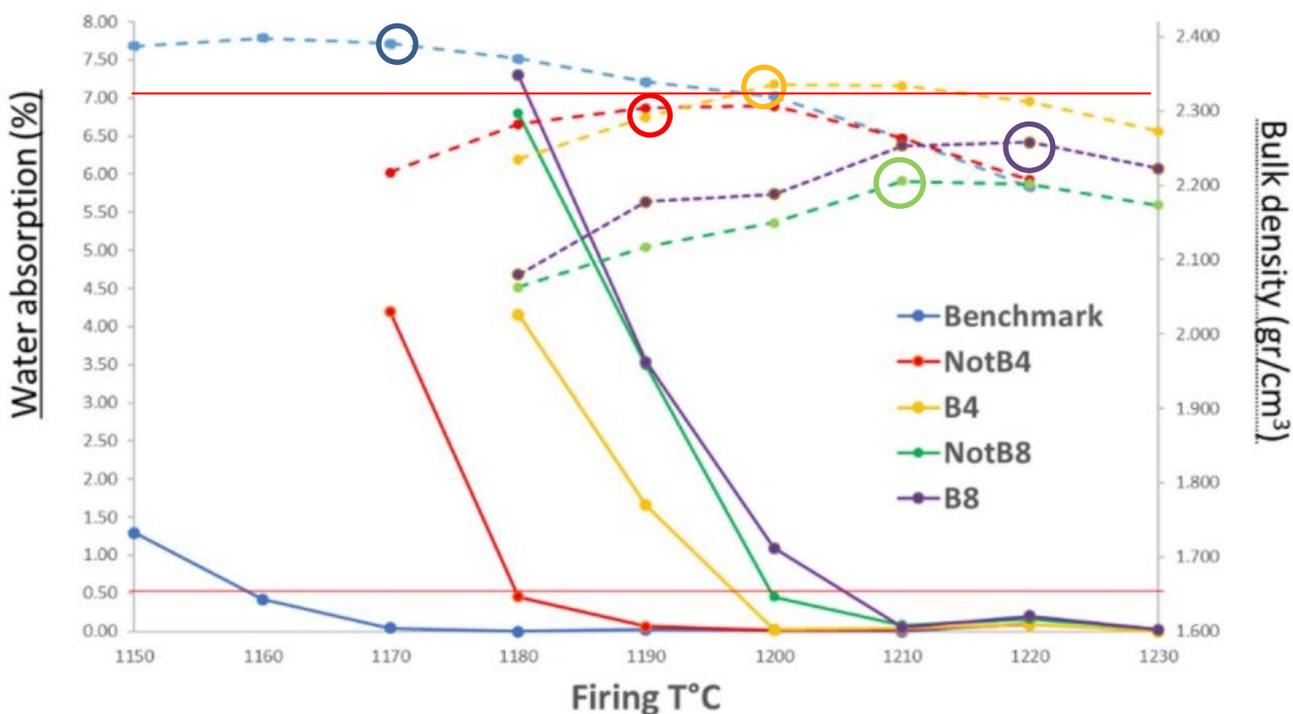
- Contenuto di SiO_2 and Al_2O_3
- Somma alcali e alcalino terrosi

Vicino al benchmark



Test a scala di laboratorio

Sintering behavior

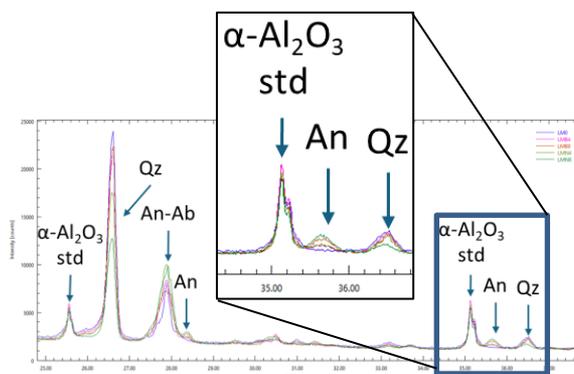
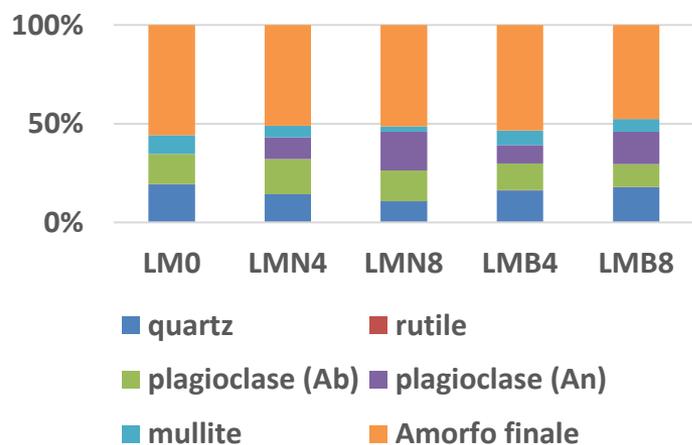


Curve di greificazione

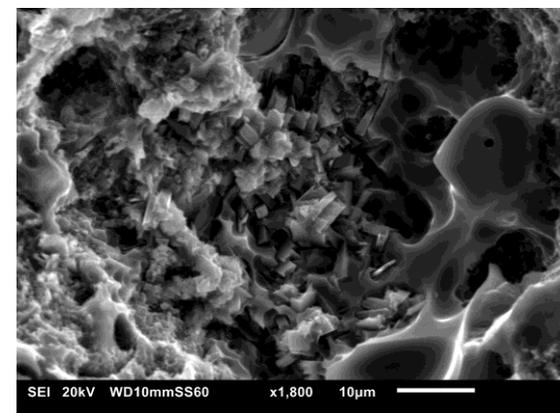
Test a scala di laboratorio

Caratterizzazione prodotto finito

Analisi mineralogica



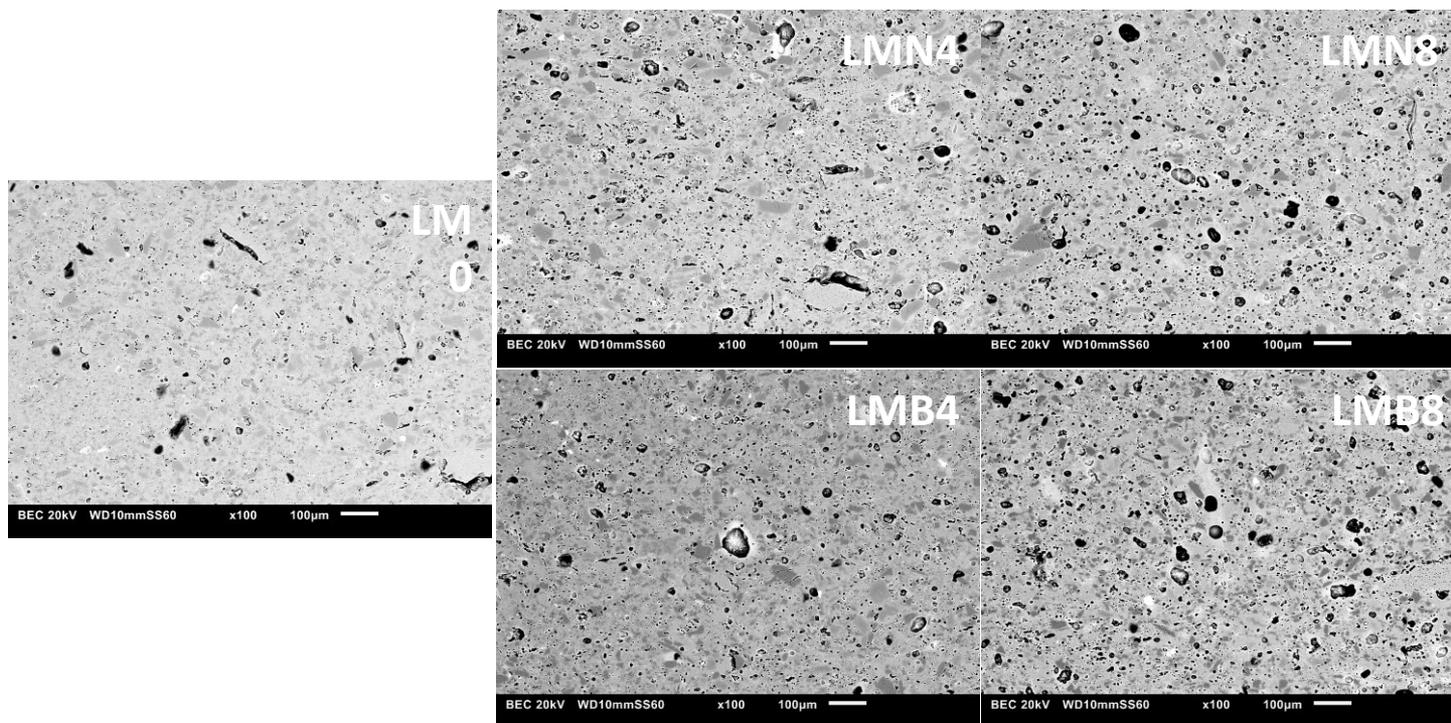
XRPD Pattern



L'eccesso di CaO induce la cristallizzazione di anortite

Test a scala di laboratorio

Tessitura prodotti finiti



Valutazione tecnologica

Does the obtained product meet the quality standards?

- ❖ Aumento della T di sintering
- ❖ Buone proprietà tecnologiche
- ❖ **LMB4 è conforme agli standard per il gres porcellanato**



Conclusioni

Questi risultati possono avere un impatto positivo significativo sulla produzione ceramica e sull'ambiente, poiché dimostrano che è possibile:

- **Utilizzare una percentuale di argilla locale in sostituzione di materiale importato da lunghe distanze**
 - **Sfruttare i rifiuti di estrazione**

La caratterizzazione delle materie prime è fondamentale per comprendere le proprietà del prodotto finale

Grazie dell'attenzione



Ministero dell'Ambiente
e della Sicurezza Energetica

