

Ruolo del Fe in Impasti di gres porcellanato

Rossella Arletti¹ & Chiara Zanelli²

¹Dipartimento di Scienze Chimiche Geologiche, Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia, Modena, Italy

²CNR- ISSMC-Istituto di Scienza, Tecnologia e Sostenibilità per lo Sviluppo dei Materiali Ceramici

rossella.arletti@unimore.it
chiara.zanelli@issmc.cnr.it



UNIMORE
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI
MODENA E REGGIO EMILIA



**CNR
ISSMC**

Istituto di Scienza, Tecnologia
e Sostenibilità per lo Sviluppo
dei Materiali Ceramici

Obiettivo: comprendere il ruolo del ferro...

Il **tenore di ferro del gres porcellanato** è **aumentato** con l'andar del tempo, in particolare negli ultimi anni con l'utilizzo di argille a maggior contenuto di Fe_2O_3 .

L'obiettivo di questo studio è **studiare il ruolo del ferro durante la cottura del gres porcellanato**, con particolare riguardo al rapporto $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e agli effetti sulla composizione chimica e sulle proprietà fisiche della fase liquida ad alta temperatura.

Per **poter acquisire queste informazioni** con spettroscopia Moessbauer, è necessario innalzare il contenuto di ferro ben al di sopra del livello abituale del gres porcellanato. Perciò, argille rosse vengono utilizzate in percentuali elevate, **senza alcuna pretesa di ottenere impasti di gres da mettere in produzione.**

Materie prime ceramiche

Produzione in costante crescita



Consumo
materie prime
~300 Mt/anno

Produzione Italiana
2022 540M di mq,
(+2.6 % del 2021)

Reperimento Materie prime

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

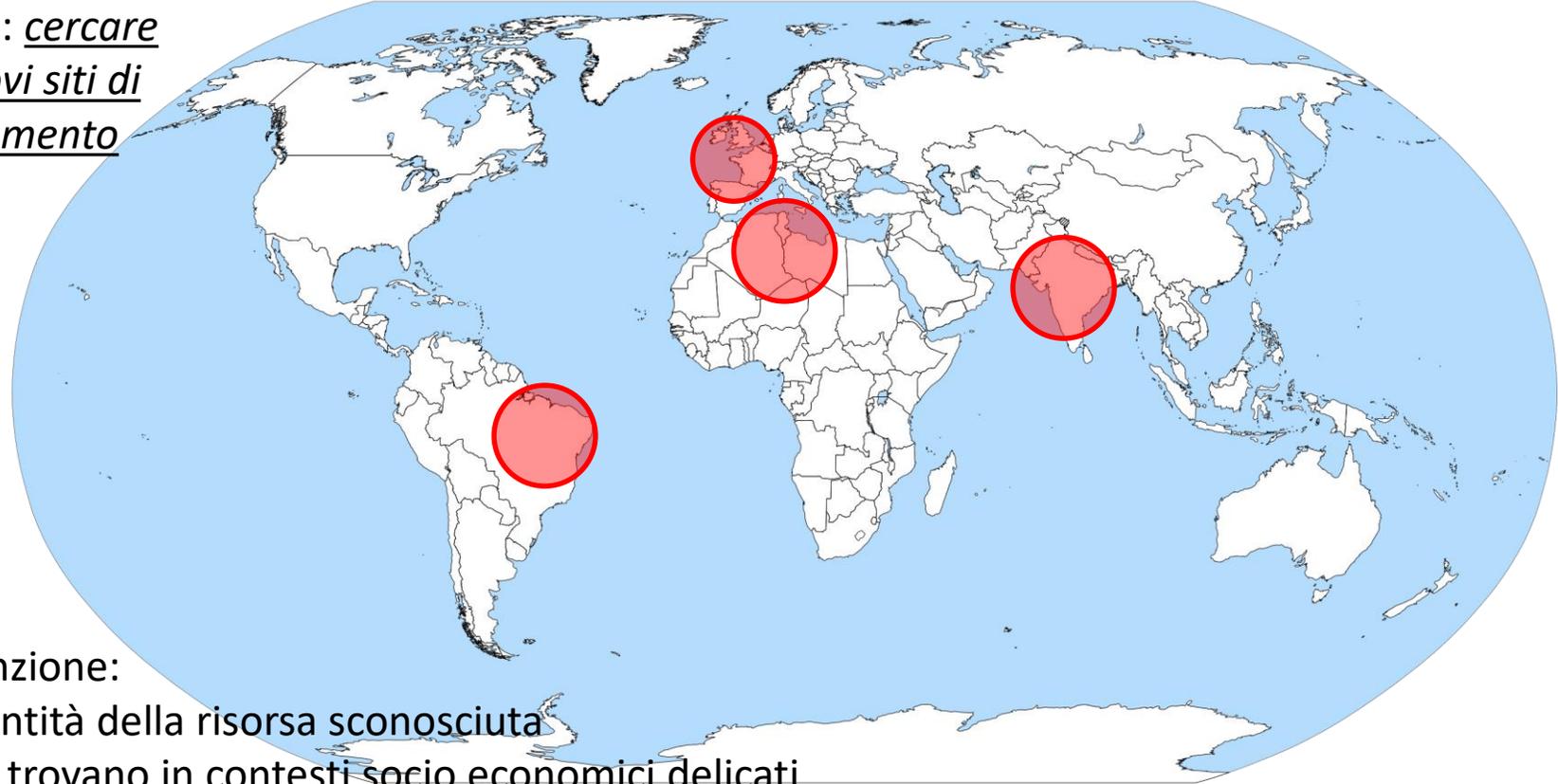
In questo contesto la **catena di approvvigionamento assume un ruolo strategico**.
→ dipendere da pochi suppliers rappresenta un aspetto molto critico della catena



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

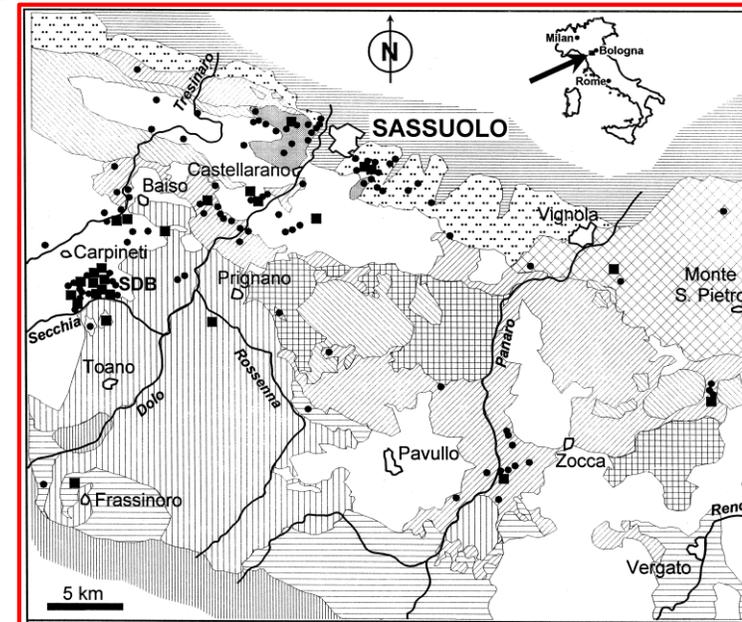
Come possiamo trovare una soluzione?

Differenziare le fonti di approvvigionamento

looking in your backyard

Fattori di attenzione

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



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	20–30% 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 Varicoloured Shales Variegated Shales Val Rossenna Shales	70–80% 20–30% basalt, gabbro, phonolite, arkosic sand, pumice, etc.

^aTorrente Tiepido, Marano and Rio del Petrolio Formations.

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



Target dello studio



**Back to the Roots?
Non in senso stretto!**

- **Testare l'influenza del Fe nel gres porcellanato**

Step.1 Caratterizzazione di dettaglio materie prime

Step.2 Simulazione a scala di laboratorio

Step.3 Caratterizzazione di dettaglio evoluzione Fe

- **Costruire un modello che consenta di predire il comportamento del Fe nell'impasto**

Materie Prime selezionate

Ball Clay tedesca GBC

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

Argille Varicolori MVRd

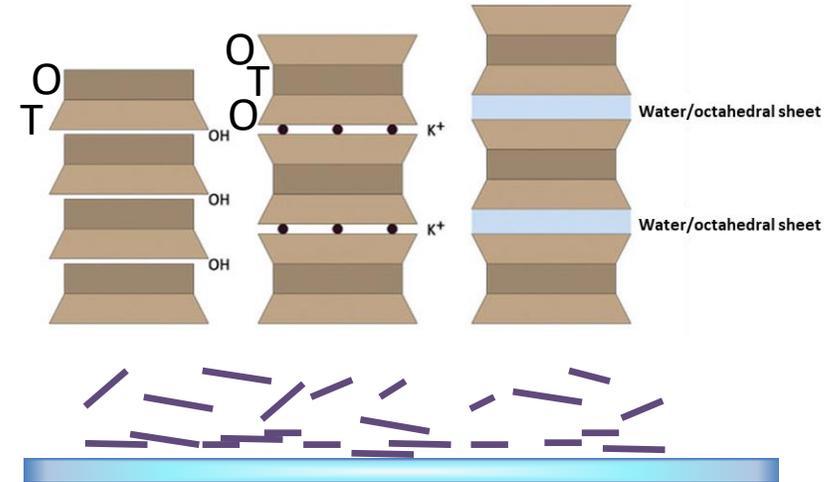
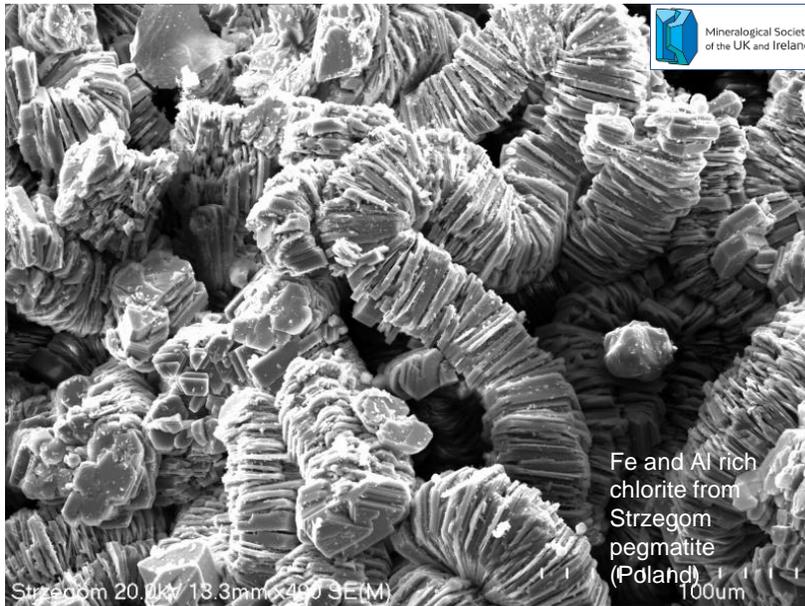
deposito di piana
sottomarina profonda
collocato vicino o sotto al
the CCD (Carbonate
Compensation Depth),
inclusa nel complesso
caotico de Rio Cargnone
(Paleocene Superiore-
Eocene Medio)

Marne di Montepiano MMP

deposito di piana sottomarina
profonda collocato sopra al
CCD costituito da argille
pelagiche con apporti
torbiditici di materiale fine
(Eocene)

Caratterizzazione

XRPD su sezioni orientate (00l)

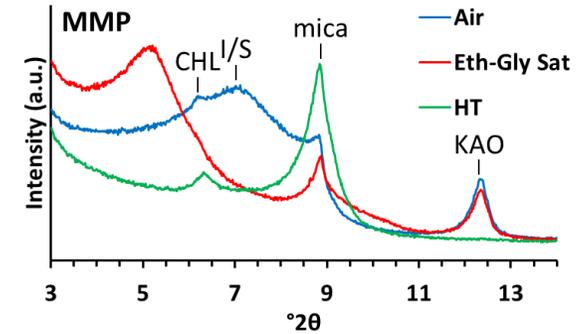
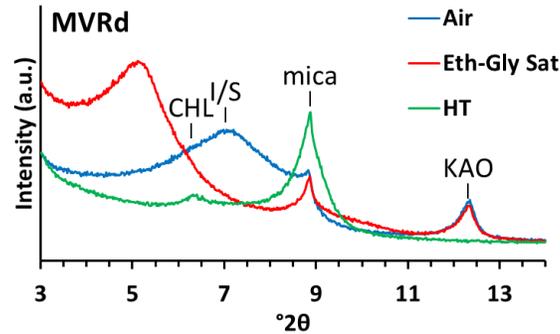
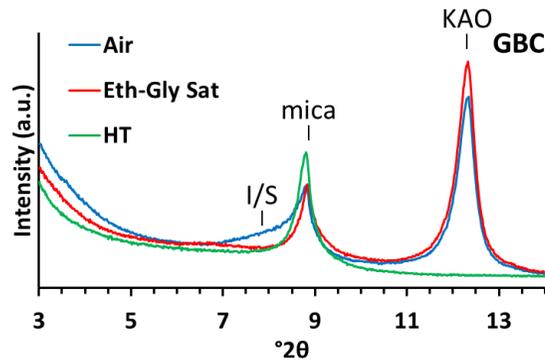


Clay Mineral group	Air-Dried	Heated	Glycolated
Kaolinite	7.16	≈ 7.16	7.16
Smectite	≈15	10	16.9
Illite	10.1	10.1	10.1
Vermiculite	14.4	10	14.4
Chlorite	14.2	14.2	14.2

XRPD dopo trattamenti ex situ :

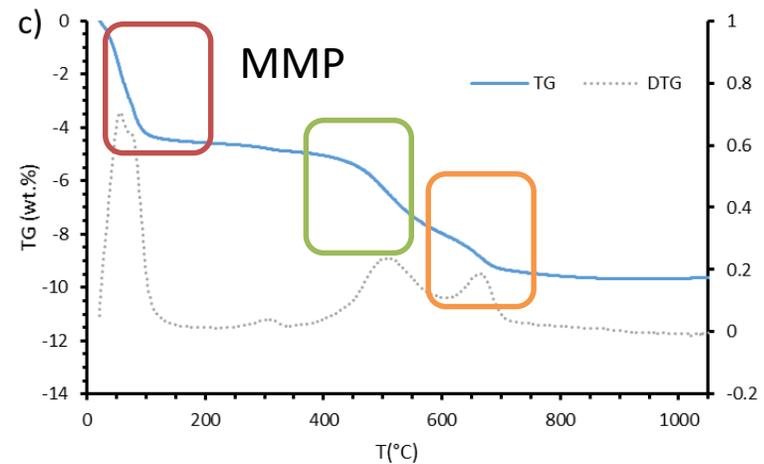
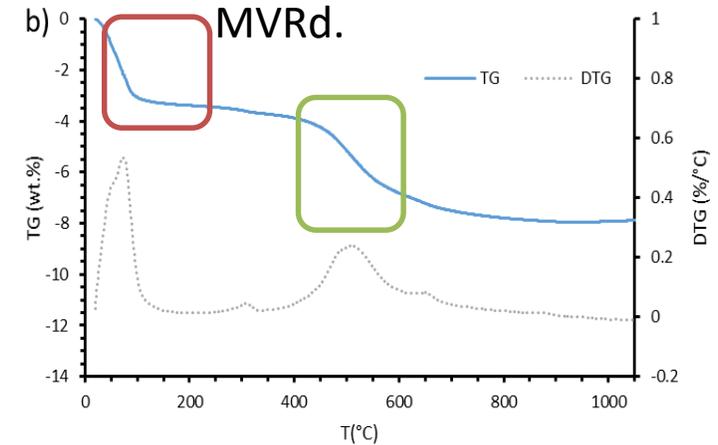
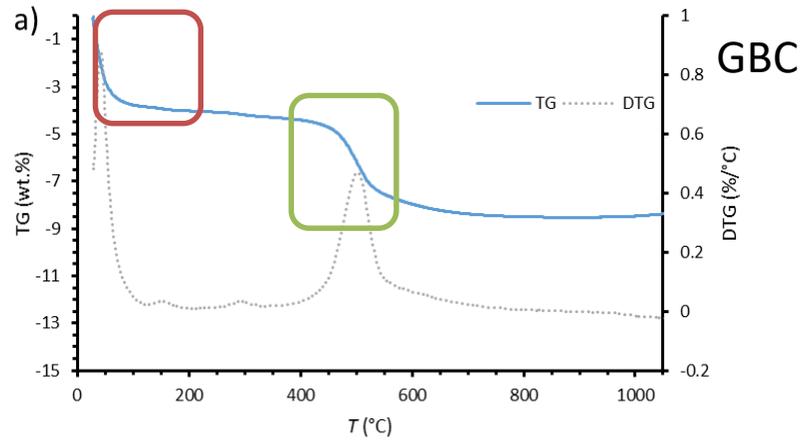
- In aria(-air): riferimento
- Espansa con ethylene glycol (-glycolated): smectiti/interlaminati
- Trattata termicamente a 550 °C: kaolinite vs chlorite (picco @7 Å (kao-cl))

Caratterizzazione



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

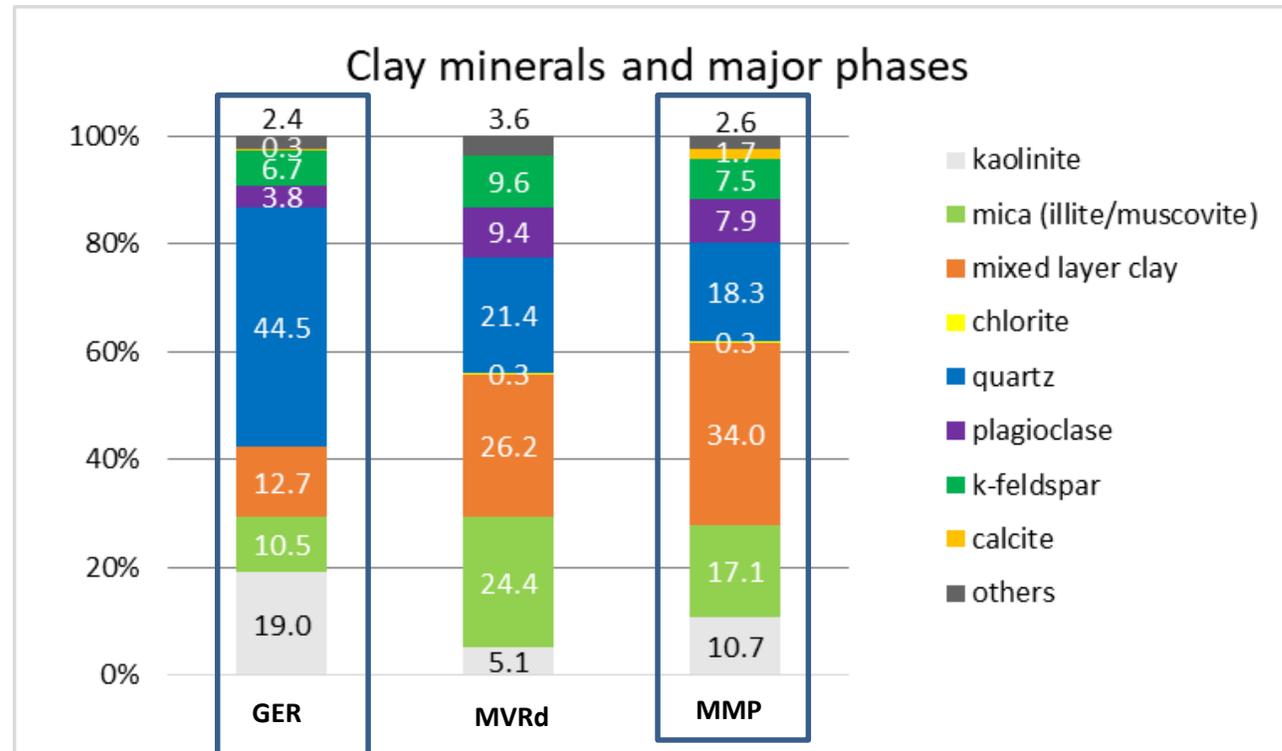
Caratterizzazione



- Disidratazione smectiti - interlaminati
- Deossidrilazione caolinite-miche
- Decarbonatazione

Caratterizzazione

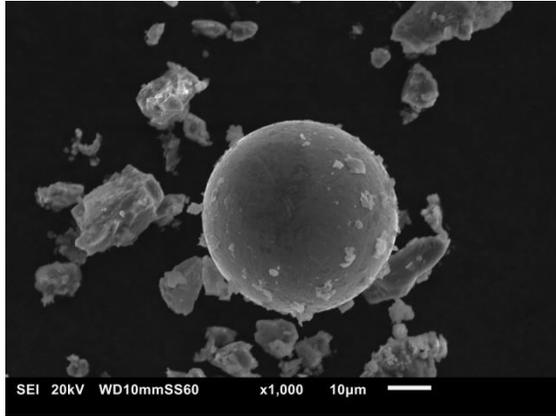
	GBC	MVRd	MMP
L.o.I.	12.76	8.05	12.00
Na ₂ O	0.16	1.56	1.56
MgO	0.60	3.12	3.28
Al ₂ O ₃	18.43	18.89	16.82
SiO ₂	62.22	56.20	53.81
P ₂ O ₅	0.05	0.12	0.11
K ₂ O	1.81	3.23	2.97
CaO	0.13	0.51	1.43
TiO ₂	1.16	0.83	0.74
MnO	0.01	0.15	0.18
Fe₂O₃	2.66	7.37	7.10



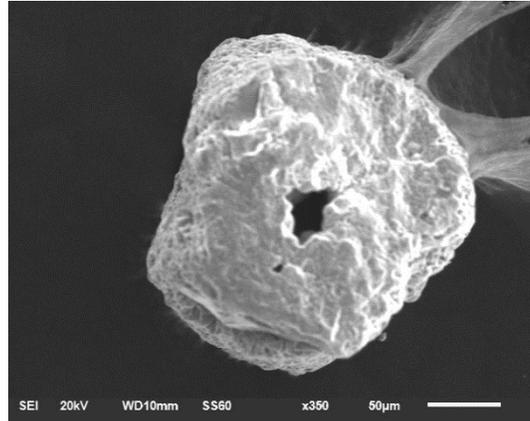
XRPD

Rietveld –RIR quantitative phase analysis

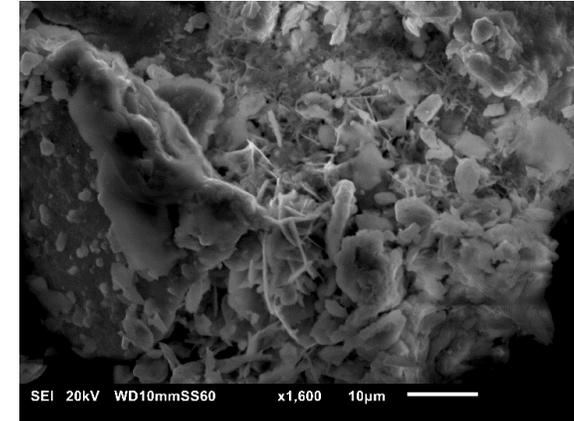
Caratterizzazione



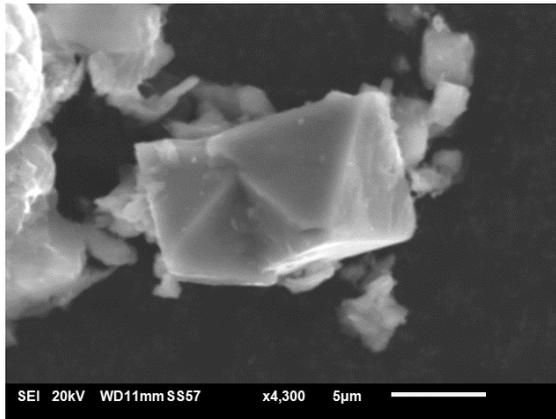
Particella di Fe (cosmic dust)



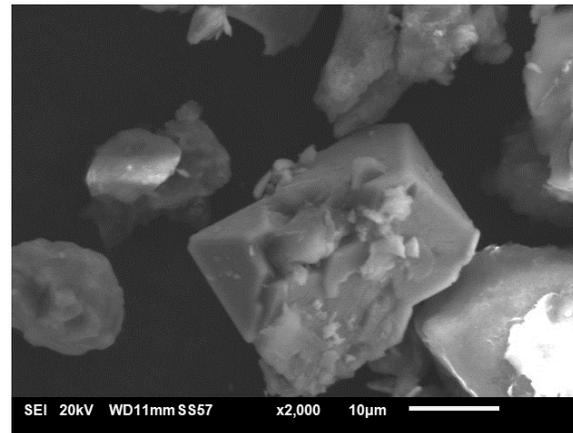
Ossido di ferro tubulare



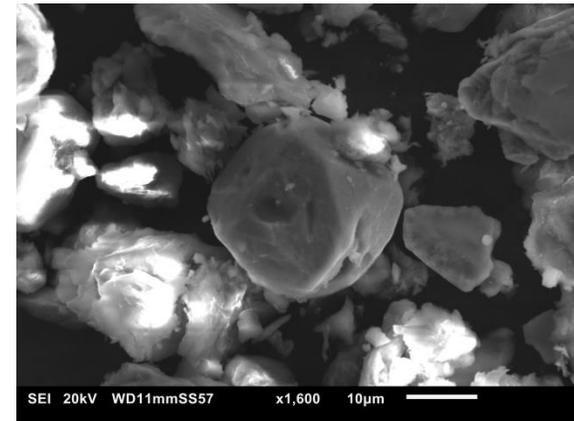
Ossido di Fe Lamellare



Ottaedro geminato Fe-Cr spinello



Ilmenite



Ossido Ti Fe Mn

Caratterizzazione

- Fe prevalentemente in minerali argillosi/interlaminati e in ossidi e idrossidi cristallini e amorfi
- Maggiore presenza di ematite (seppur bassa) in campione tedesco
- Argille italiane molto più ricche di fasi espandibili
- Argilla tedesca più ricca in caolinite e quarzo, più refrattaria
- Fattibilità tecnologica di impasti in gres porcellanato con alte percentuali di argilla rossa

Fantini et al. (2024) Applied Clay Sciences, 250, 107291



Research Paper

Reappraisal of red clays in porcelain stoneware production: Compositional and technological characterization

Riccardo Fantini^a, Sonia Conte^b, Alessandro F. Gualtieri^a, Michele Dondi^b,
Francesco Colombo^a, Mattia Sisti^a, Chiara Molinari^b, Chiara Zanelli^b, Rossella Arletti^{a,*}

^a Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche – Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia, Via G. Campi 103, Modena I-41125, Italy

^b Istituto di Scienza, Tecnologia e Sostenibilità per lo Sviluppo dei Materiali Ceramici (CNR- ISSMC), Via Granarolo 64, Faenza (RA) I - 48018, Italy

Ruolo del ferro...

L'interesse per comprendere **l'effetto del ferro sul comportamento in cottura e sulle prestazioni del gres porcellanato** è stato per lungo tempo **scarsamente studiato**, a **causa degli effetti sulla colorazione del materiale cotto che hanno da sempre precluso l'utilizzo di materie prime ricche in ferro**.

Recentemente, **l'industria ceramica ha dovuto sviluppare nuove formulazioni di impasti con un contenuto di ferro significativamente più elevato rispetto ai valori tipici**, soprattutto in Europa. Ciò in risposta ai **cambiamenti nella catena di approvvigionamento** ed alla **crescente pressione per una maggiore efficienza delle risorse** e la **transizione verso un'economia circolare**.

Poco si sa circa le **ripercussioni che maggiori tenori di composti di ferro possano indurre sul comportamento tecnologico delle cariche di gres porcellanato**, soprattutto in **fase di cottura**.

Le conoscenze, sia nella **letteratura scientifica** che nella **pratica industriale**, si riferiscono essenzialmente al **GRES ROSSO**, i cui impasti hanno **contenuti di ossido di ferro compresi tra il 4 e l'8%**.

Tuttavia, questi lotti sono stati **progettati per tempi di cottura, gradi di greificazione e dimensioni delle piastrelle molto diversi** da quelli **dell'attuale produzione di grès porcellanato**. La principale preoccupazione nella cottura del grès rosso riguardava il **"CUORE NERO"** e il **RIGONFIAMENTO**, principalmente collegati alle reazioni redox del ferro in fase cottura.

Purtroppo, non sono state considerate **alcune caratteristiche tecnologiche molto importanti per piastrelle e lastre in gres porcellanato**, come il **grado di densificazione** e la **stabilità dimensionale alle alte temperature**.



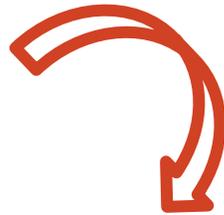
Attività sperimentale...



Cotture: 40°C/min circa 60min cold to cold
Temp. massima da 1140-1240°C



Simulazione
a scala di laboratorio
del processo ceramico



**Sostituzione argille
Tedesca/Appenninica:
mantenendo stesso rapporto
componenti PLASTICI/DURI**

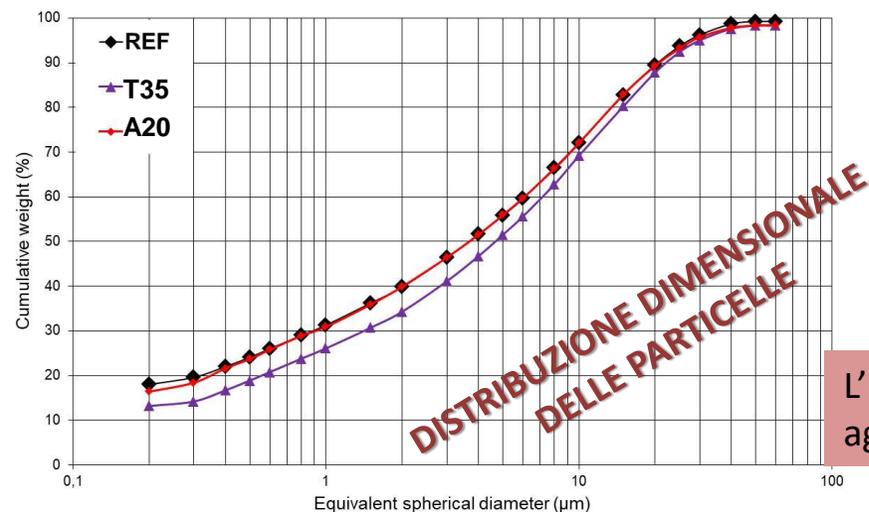
Materie prime	Impasti				
	REF.	T20	T35	A10	A20
BALL CLAY	40	20	5	30	20
ARGILLE					
T		20	35		
A				10	20
FELDSPATI	45	45	45	45	45
QUARZO	15	15	15	15	15

% in peso	REF	T20	T35	A10	A20
SiO ₂	68,75	70,74	72,29	68,56	67,87
Al ₂ O ₃	19,73	17,93	16,61	18,54	17,91
Fe₂O₃	0,60	1,08	1,43	1,16	1,72
MnO	0,01	0,01	0,01	0,02	0,04
MgO	0,48	0,44	0,40	0,70	0,98
CaO	0,61	0,51	0,47	0,66	0,79
Na ₂ O	3,70	3,75	3,70	3,98	4,08
K ₂ O	1,42	1,39	1,36	1,55	1,68
TiO ₂	0,69	0,70	0,71	0,63	0,58
P ₂ O ₅	0,30	0,26	0,25	0,36	0,37
LOI	3,56	3,04	2,62	3,69	3,81
Tot.	100	100	100	100	100

Aumento del contenuto di Ferro sopra il livello ordinario del gres porcellanato per poterne studiare gli effetti con spettroscopia Moessbauer

Risultati.. PROPRIETA' TECNOLOGICHE DEI CRUDI

La sostituzione della classica argilla Ball Clay con l'argilla Italiana e Tedesca non ha introdotto significative variazioni sulle proprietà tecnologiche dei prodotti in verde ed in secco.



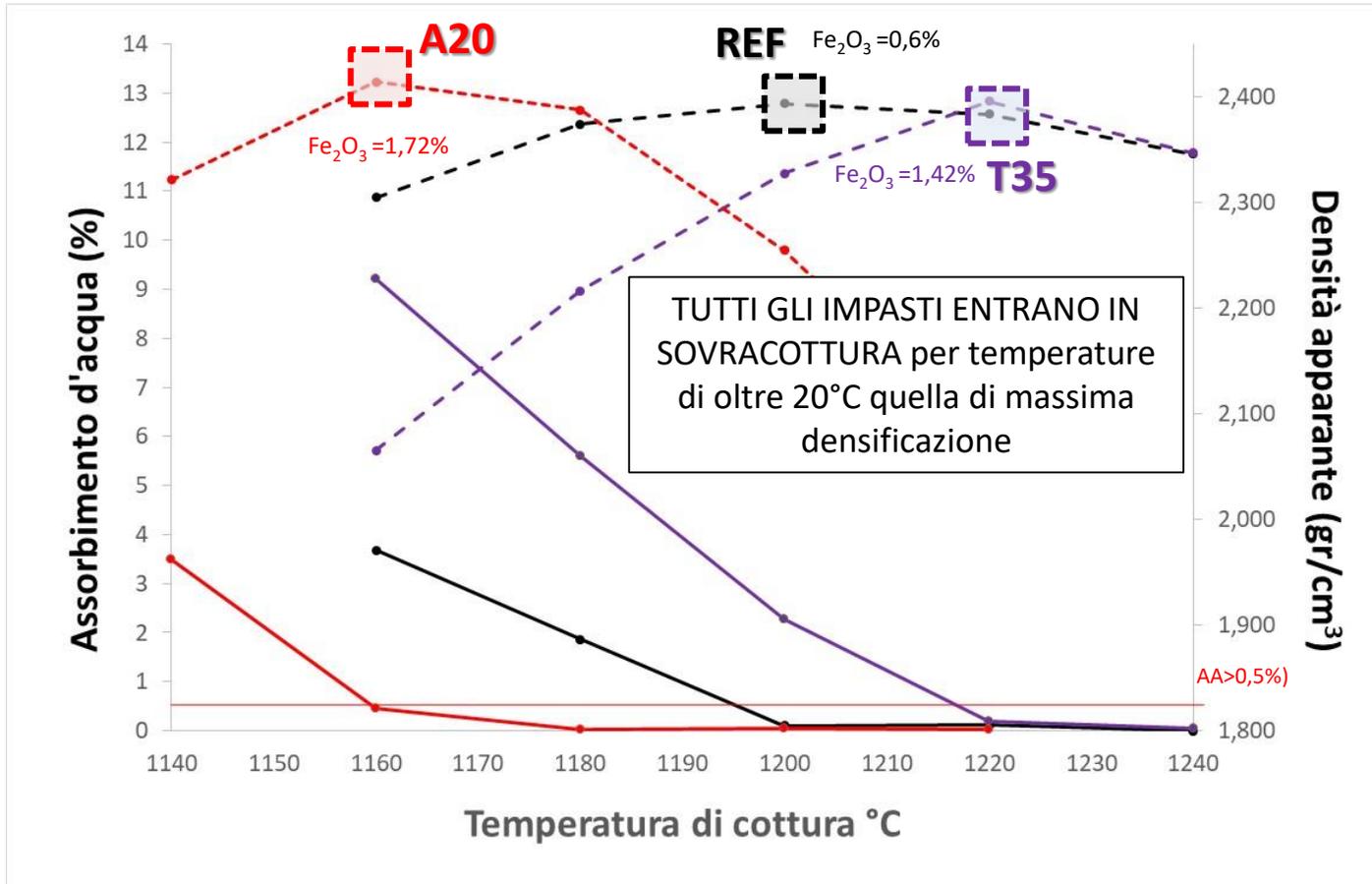
L'impasto contenente l'argilla tedesca T35 ha un D50 leggermente più elevato (4-5 µm) rispetto agli altri impasti (4 µm) → più elevato contenuto di quarzo

Impasto contenente l'argilla appenninica A20
Più bassa espansione post-pressatura e più
elevate densità in verde

→ più elevate plasticità

	REF	Dev Std	T35	Dev Std	A20	Dev Std
VERDI Espansione post-press (cm/m)	0,49	0,05	0,58	0,02	0,42	0,01
Densita' (g/cm ³)	2,153	0,010	1,977	0,012	2,162	0,006
SECCHI Densita' (g/cm ³)	2,015	0,006	1,850	0,011	2,024	0,006
Umidità (%)	7,79	0,06	7,56	0,05	7,63	0,16

Risultati... PROPRIETA' TECNOLOGICHE DEI COTTI



RISPETTO AL RIFERIMENTO REF

L' impasto con l'argilla tedesca (**T35**) tende a far aumentare la temperatura di massima densificazione (AA > 0,5%)

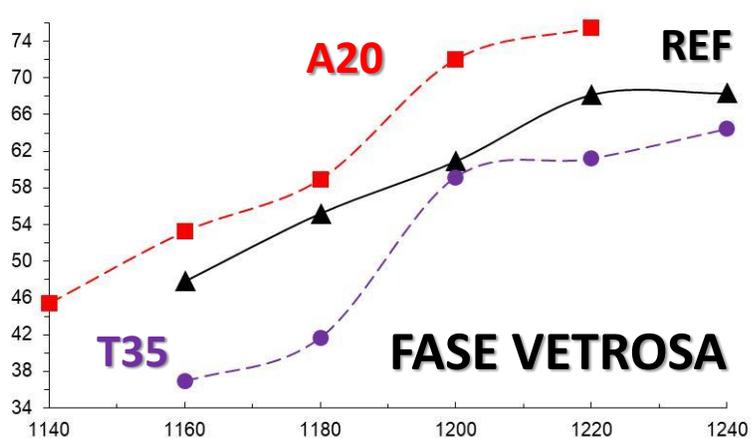
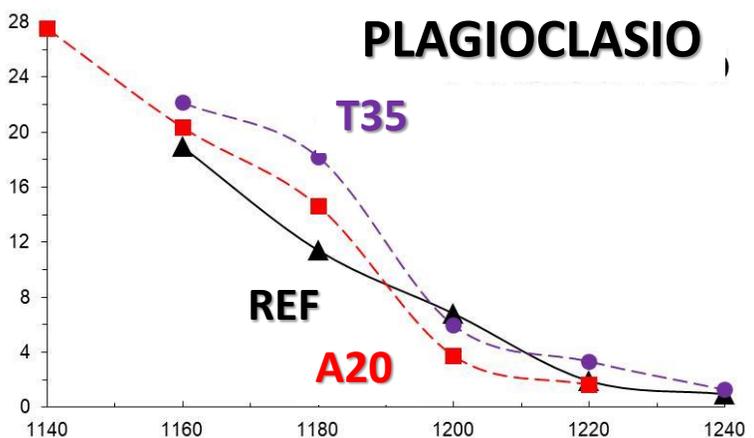
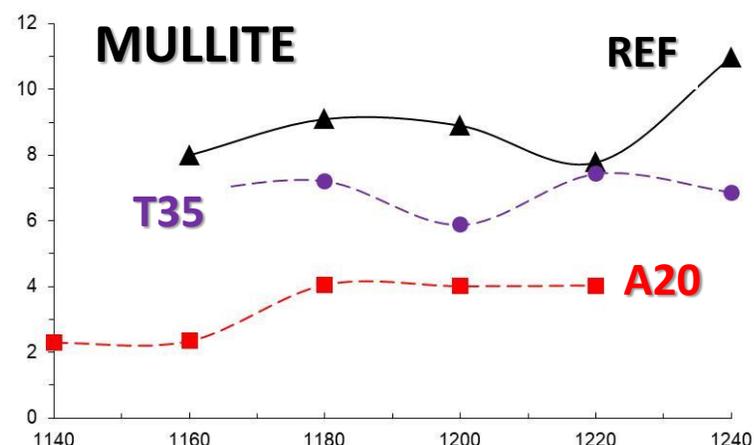
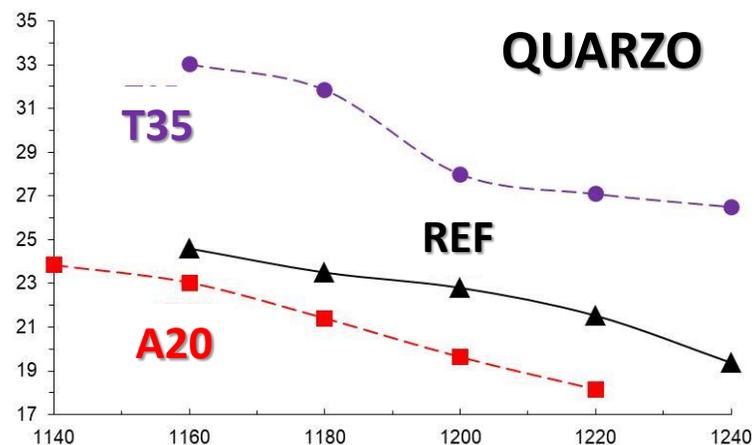
L' impasto con l'argilla appenninica (**A20**) tende a diminuire la temperatura di massima densificazione (AA > 0,5%).



Tenori più elevati di **FASI REFRAATTARIE NEL CAMPIONE T35**
e di **ARGILLE FUSIBILI E ALCALI NELL'IMPASTO A20**

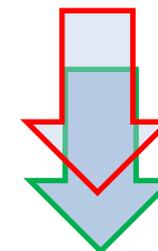
Risultati...COMPOSIZIONE DI FASE

QUARZO – MULLITE – PLAGIOCLASIO - FASE VETROSA – EMATITE - RUTILO



All'aumentare della temperatura non si evidenziano sostanziali differenze in relazione alle quantità delle principali fasi presenti.

IL FERRO NON ALTERA LE CINETICHE DI DISSOLUZIONE



Nel dettaglio, le differenze sono ereditate dalla formulazione degli impasti:

ARGILLA TEDESCA (T35) piu' QZ e KAOI
si può osservare una **maggior quantità di QUARZO**

ARGILLA APPENNINICA (A20) meno QZ e piu' I/S) si forma **MENO MULLITE**

Risultati...EFFETTO DELLE QUANTITÀ RELATIVAMENTE ELEVATE DI OSSIDO DI FERRO sulla sinterizzazione, con particolare attenzione alla SPECIAZIONE DEL FE NEGLI IMPASTI DEL GRES PORCELLANATO

Il gres porcellanato è tipicamente costituito per circa il **60-70% da FASE VETROSA**, che ha una **COMPOSIZIONE CHIMICA VICINA AI FUSI PERALLUMINOSI** piuttosto ricchi di silice, dove Na prevale su K, Ca e Mg, etc

Il ruolo strutturale del ferro, ferroso-ferrico nelle fusioni di alluminosilicato e l'effetto del ferro sulla viscosità e sull'energia di attivazione del flusso viscoso sono argomenti trattati in letteratura in modo approfondito

Il rapporto Fe^{3+}/Fe_{tot} diminuisce all'aumentare della temperatura e al diminuire della fugacità di ossigeno.

Alla temperatura massima ($\cong 1200^{\circ}C$) e alla fugacità di ossigeno dei forni a rulli, utilizzati per la COTTURA DEL GRES PORCELLANATO, si prevede che

Fe^{3+} SIA PIÙ ABBONDANTE DI Fe^{2+} NEL FUSO

Nello stesso sistema, tuttavia, il Fe^{2+} PUÒ PREVALERE SUL Fe^{3+} A BASSE CONCENTRAZIONI DI FERRO COME QUELLE NORMALMENTE PRESENTI NEL GRES PORCELLANATO.

Risultati...speciazione del Fe negli impasti del gres porcellanato

La presenza di ferro con diversi stati di valenza e ruoli strutturali, che tendono a cambiare in base alla TEMPERATURA E ALLA COMPOSIZIONE DEL FUSO, ha effetti importanti sulle proprietà chiave per il processo di sinterizzazione

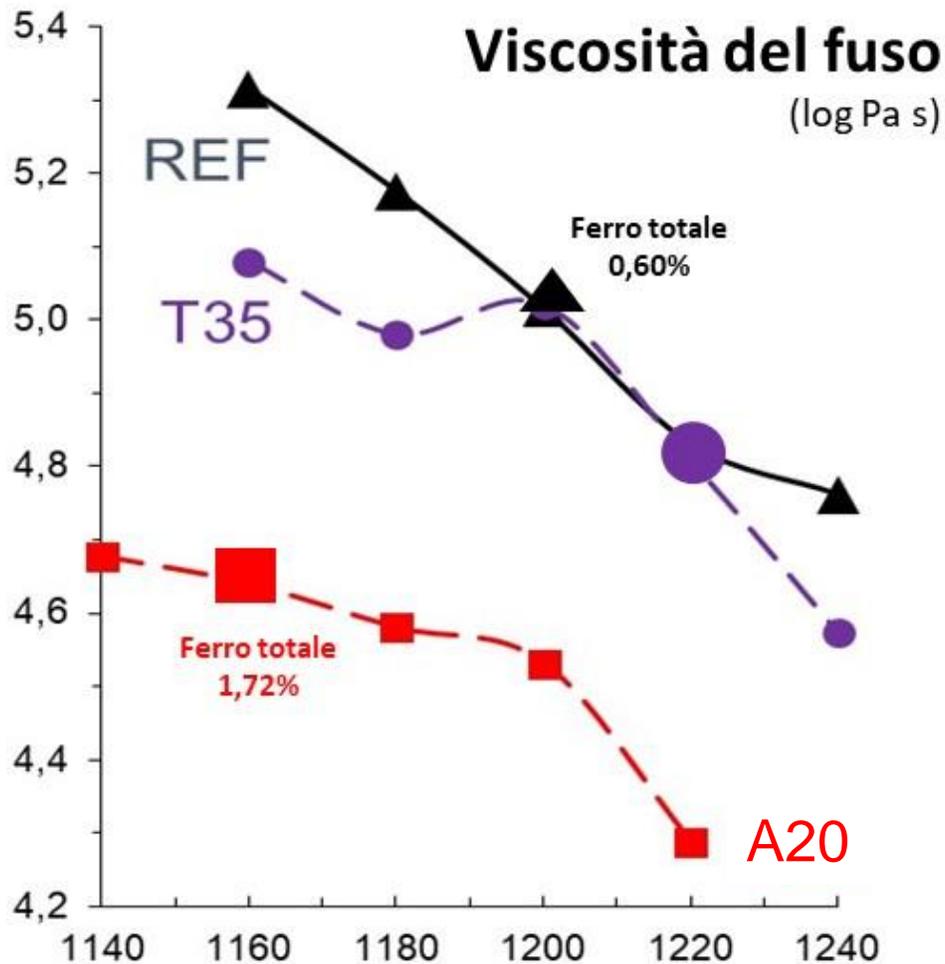
(principalmente la VISCOSITÀ DELLA FASE LIQUIDA).

La variazione del rapporto $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$, in particolare, comporta una variazione significativa della viscosità del fuso. Finché il ferro trivalente forma un reticolo vetroso, poiché la carica è compensata principalmente dagli alcali, la diminuzione della viscosità rispetto all'Al è modesta.

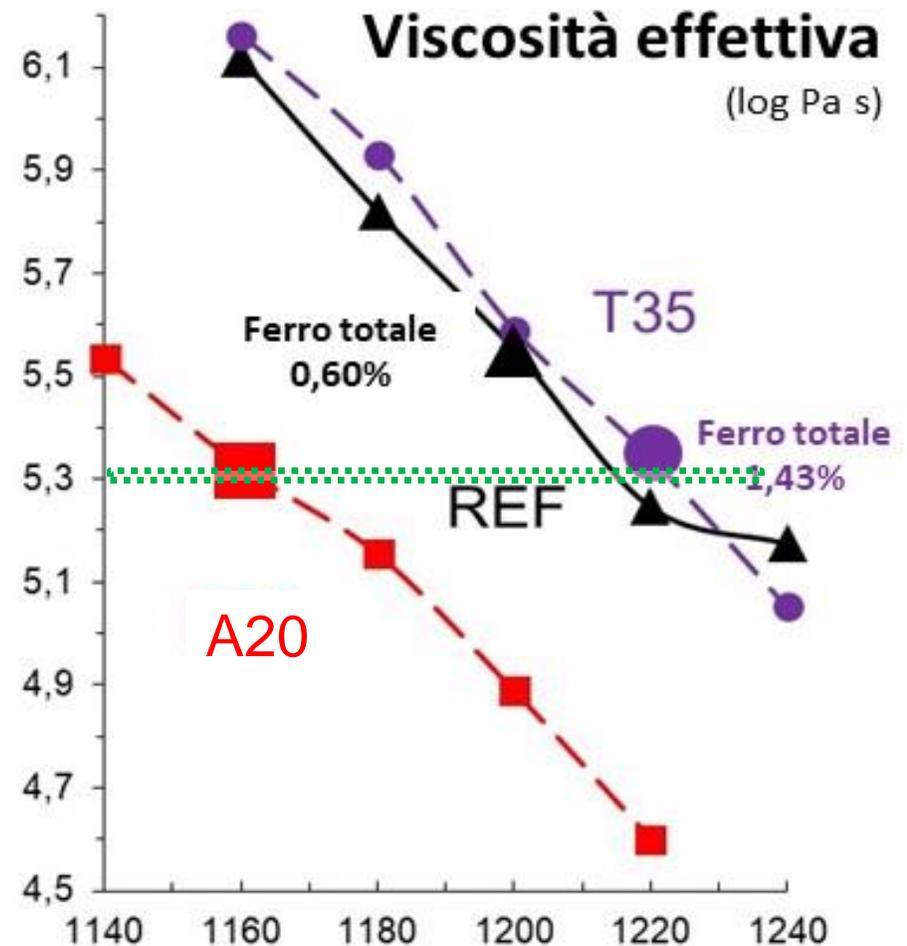
Inoltre, è importante il fenomeno dell'EFFICIENZA DELLA DENSIFICAZIONE, a causa del possibile rilascio di gas – legato all'equilibrio



PUÒ AUMENTARE I FENOMENI DI RIGONFIAMENTO



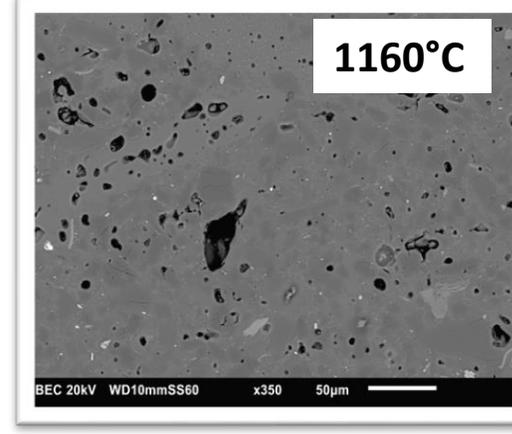
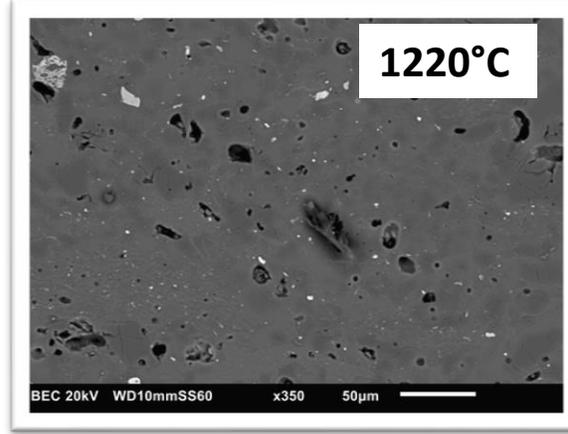
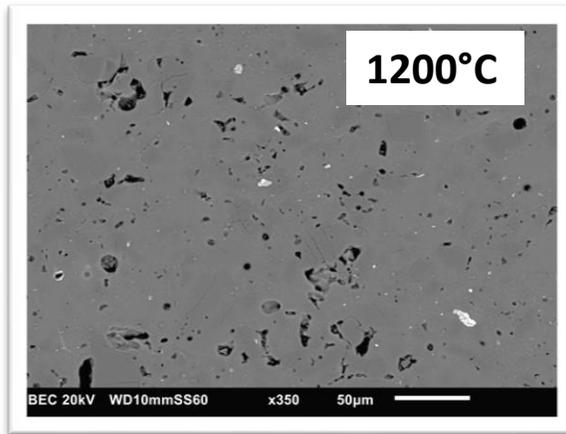
VISCOSITÀ EFFETTIVA DEL FUSO
CALA GRADUALMENTE
CON LA TEMPERATURA



VISCOSITÀ EFFETTIVA
tiene conto anche del carico solido
SI INDIVIDUA UNA VISCOSITÀ EFFETTIVA CRITICA AL
DI SOTTO DELLA QUALE SI HA SOVRACOTTURA.

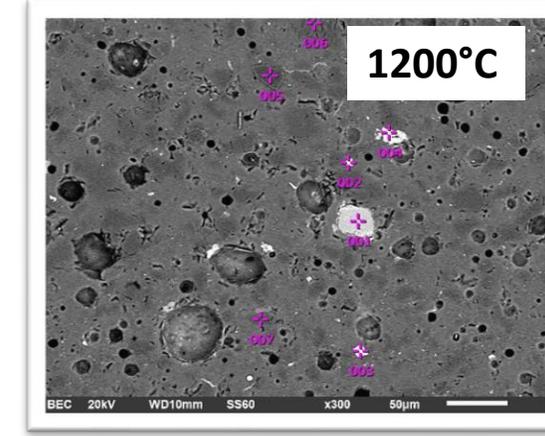
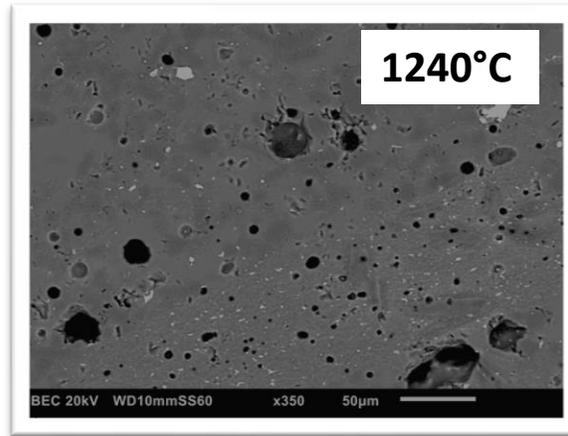
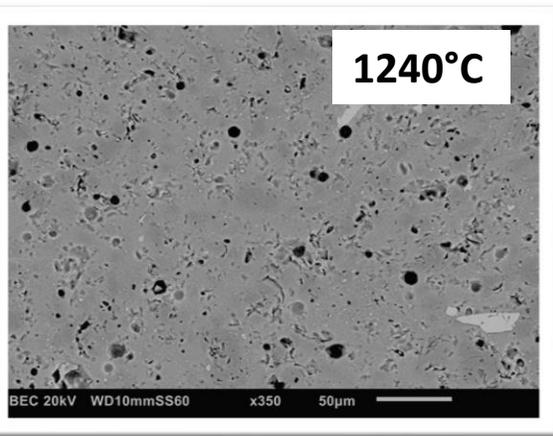
Risultati... Analisi Microstrutturale

TEMP. MASSIMA DENSIFICAZIONE



TUTTI GLI IMPASTI raggiungono un'adeguata greificazione, anche con alte percentuali di argilla rossa, con microstrutture simili, ma a temperature diverse

TEMP. SOVRA COTTURA



Fe^{2+} termodinamicamente favorito al crescere della temperatura →
Reazione con rilascio di ossigeno → bolle.

Sembra esserci una quantità critica di Fe^{2+} per dare sovracottura

REF

T35

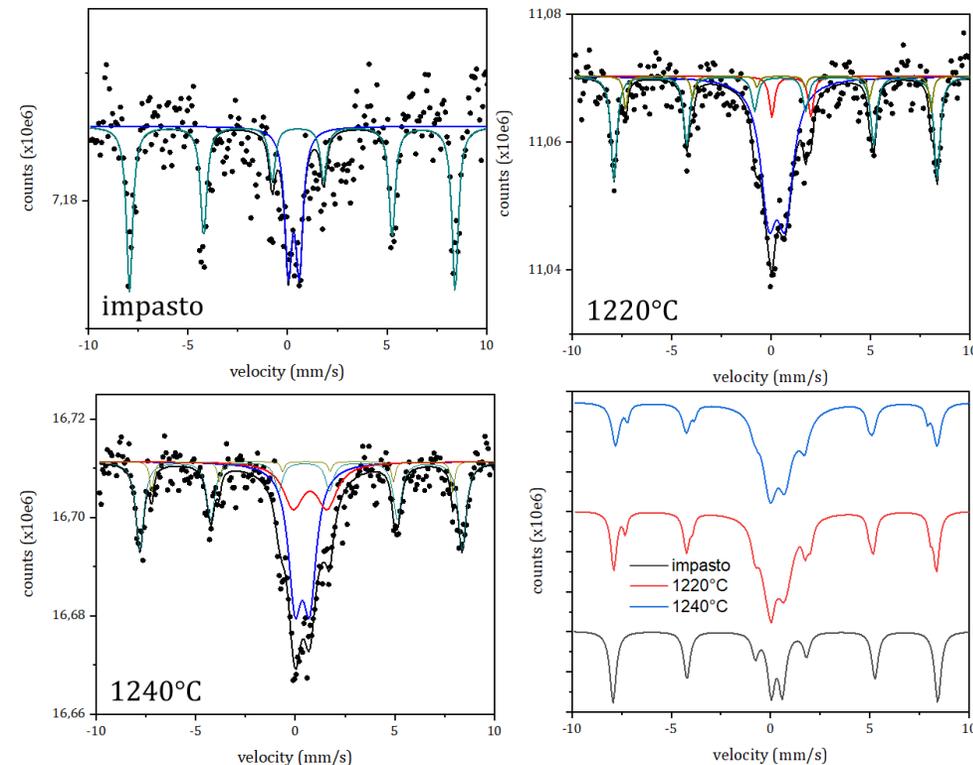
A20

Risultati...speciazione del Fe negli impasti del gres porcellanato

La **spettroscopia Mössbauer** è una **tecnica nucleare in stato solido** che permette di investigare le interazioni locali tra un **nucleo Mössbauer attivo e il suo intorno chimico**.

Lo spettro che si ottiene è rappresentativo di tutti i **nuclei Mössbauer attivi contenuti nella matrice solida e delle loro caratteristiche, i.e. stato di ossidazione, stato di spin, coordinazione e, se presente, dell'accoppiamento magnetico**.

I dati sperimentali vengono fittati con una serie di sottospettri in modo da ottenere uno spettro calcolato che descriva nel modo migliore possibile (con senso fisico) dati sperimentali ottenuti. I sottospettri sono caratterizzati dai parametri iperfini che ci permettono di descrivere il nucleo Mössbauer attivo in esame.



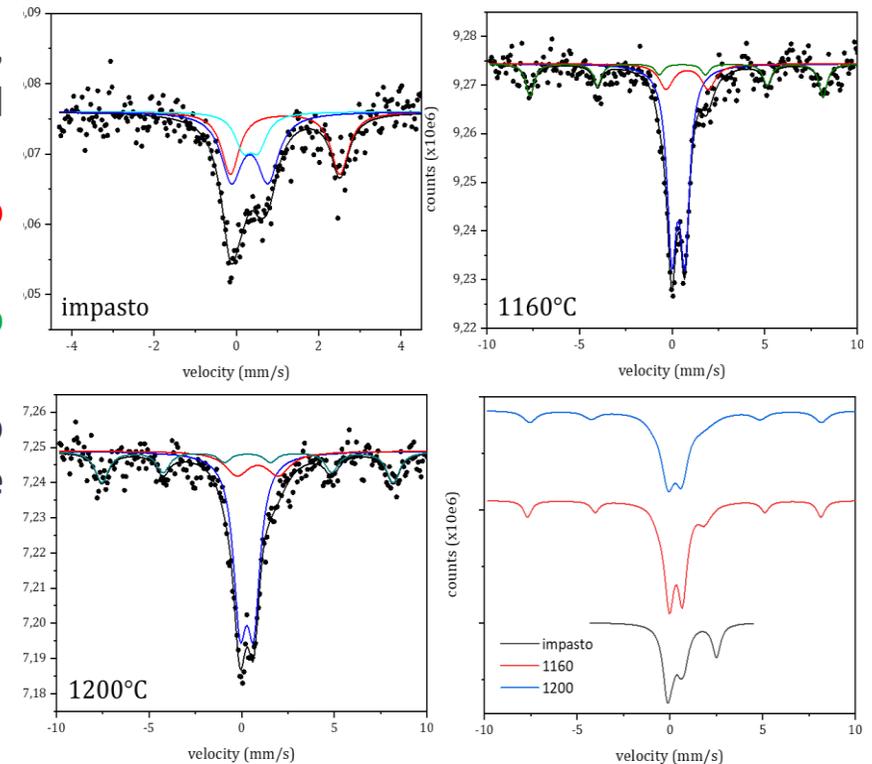
Linea nera, spettro calcolato,
Linea blu sottospettro relativo al
Fe(III) strutturale;

Linea rossa sottospettro relativo
al Fe(II) strutturale;

Linea verde sottospettro relativo
al Fe(III) nell'ematite;

Linea ocra sottospettro relativo
alla fase ossidica contenente
Fe(III) di neoformazione.

Analisi condotte da Luca Nodari
CNR-ICMATE Padova



T35

A20

Risultati...speciazione del Fe negli impasti del gres porcellanato

IMPASTI:
dov'è il ferro?

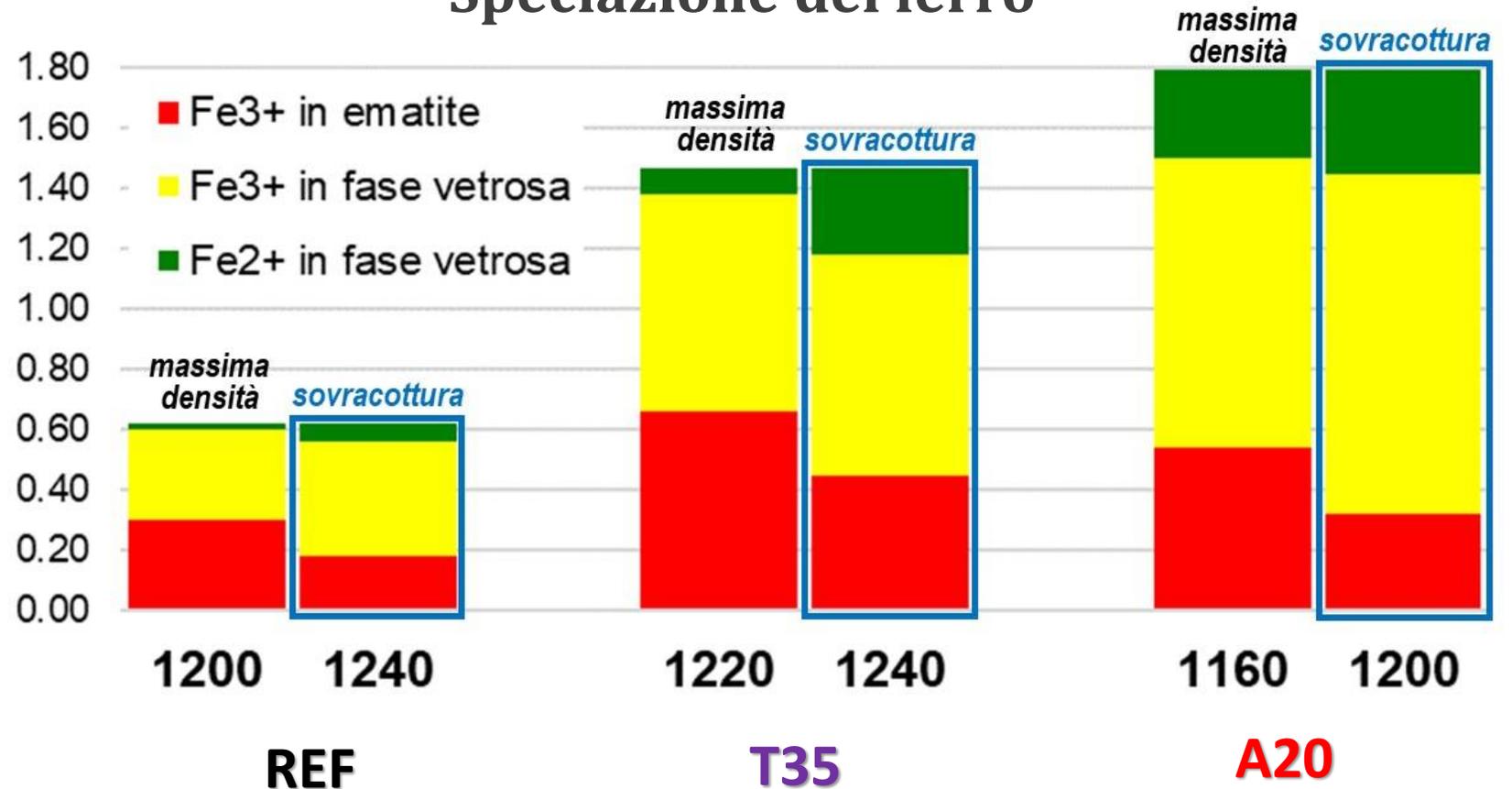
T: quasi tutto in EMATITE ed OSSIDROSSIDI di Fe^{3+}
A: sia in OSSIDROSSIDI di Fe^{3+} che nei MINERALI ARGILLOSI (soprattutto Fe^{2+} ottaedrico)

COTTURA circa 1200°C:
dov'è il ferro?

T: Ematite si scioglie parzialmente – **RIMANE EMATITE RESIDUA e Fe^{3+} PREVALENTE NEL FUSO**

A: il ferro ossida parzialmente a Fe^{3+} nel fuso e come ematite neoformata

Speciazione del ferro



Ruolo del Ferro in Impasti di Gres Porcellanato

La **mineralogia delle argille rosse** influenza la speciazione del ferro negli impasti di gres porcellanato **ma NON è determinante**

Se il **ferro resta stabile come ematite dà colore**, ma **non interferisce con la sinterizzazione**



Durante la cottura, il ferro nella fase amorfa/vetrosa prima **ossida a Fe³⁺** e poi **tende parzialmente a ridursi a Fe²⁺** (un rapporto Fe²⁺/Fe_{tot} attorno a 0.8 è previsto per il gres porcellanato)

Come **Fe³⁺** influisce limitatamente sulla viscosità

La **reazione a Fe²⁺** rilascia ossigeno e quindi **formazione di bolle se si va in sovracottura** (anche nel gres porcellanato ordinario).

*Grazie per
l'attenzione!!*

Dr.ssa Chiara Zanelli
chiara.zanelli@issmc.cnr.it

Prof. Rossella Arletti
rossella.arletti@unimore.it