

Materiali nanostrutturati nell'industria del cemento

AIRI/Nanotec IT

Dr. Fabio Corazza



Indice

- Introduzione leganti idraulici
- Proprietà del calcestruzzo
- Materiali nanostrutturati fotocatalitici
- Materiali nanostrutturati con tubi di carbonio
- Futuri sviluppi



Materiali leganti: aerei e idraulici

Nel settore delle costruzioni, con la denominazione “materiali leganti” sono definiti quei prodotti che, mescolati con acqua, danno origine a impasti che induriscono progressivamente con il tempo.

I leganti generalmente non sono usati da soli ma miscelati con materiali lapidei granulari (sabbie o ghiaie), in tal modo essi consentono di trasformare un aggregato incoerente in un materiale modellabile e resistente.



***Pantheon
(Roma),
27-25 a.C.***



Interno della cupola



***Acquedotto Romano antico
(Pont du Gard), 19 a.C.***

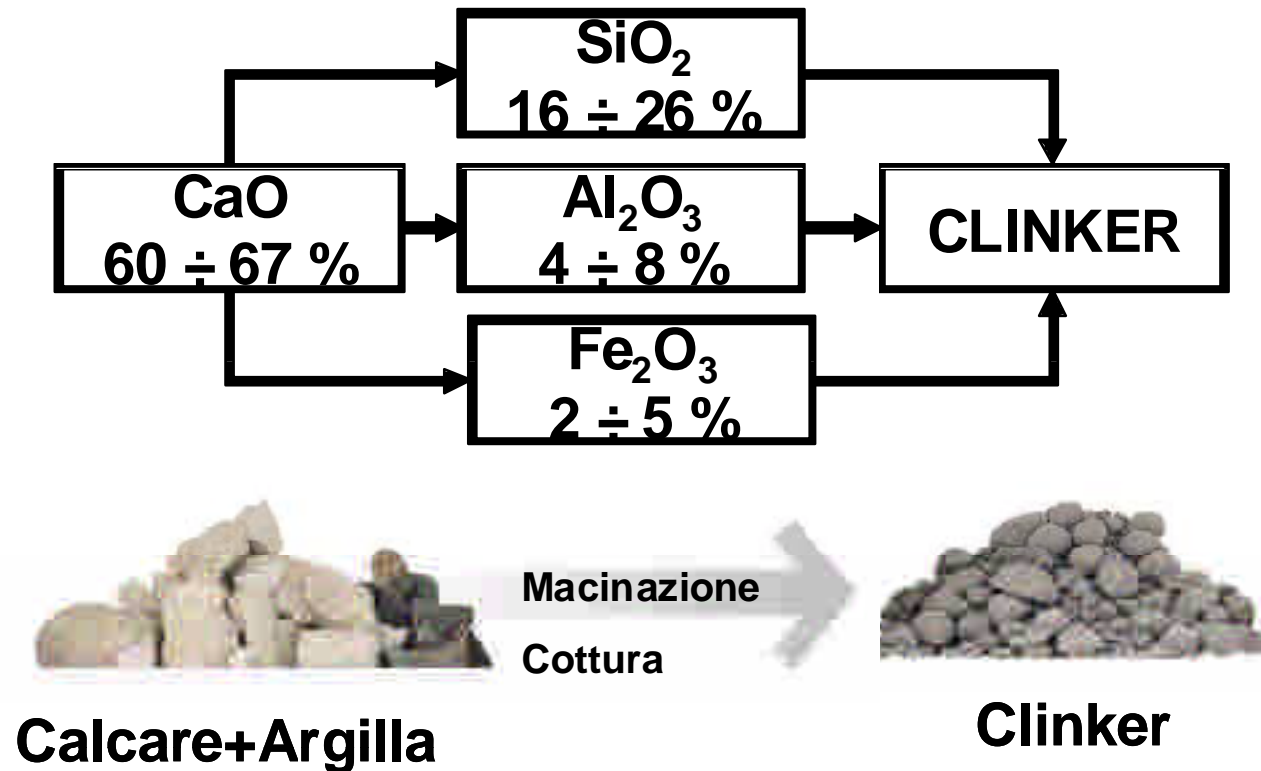


***Strada Romana
(Pompei), IV a.C.***

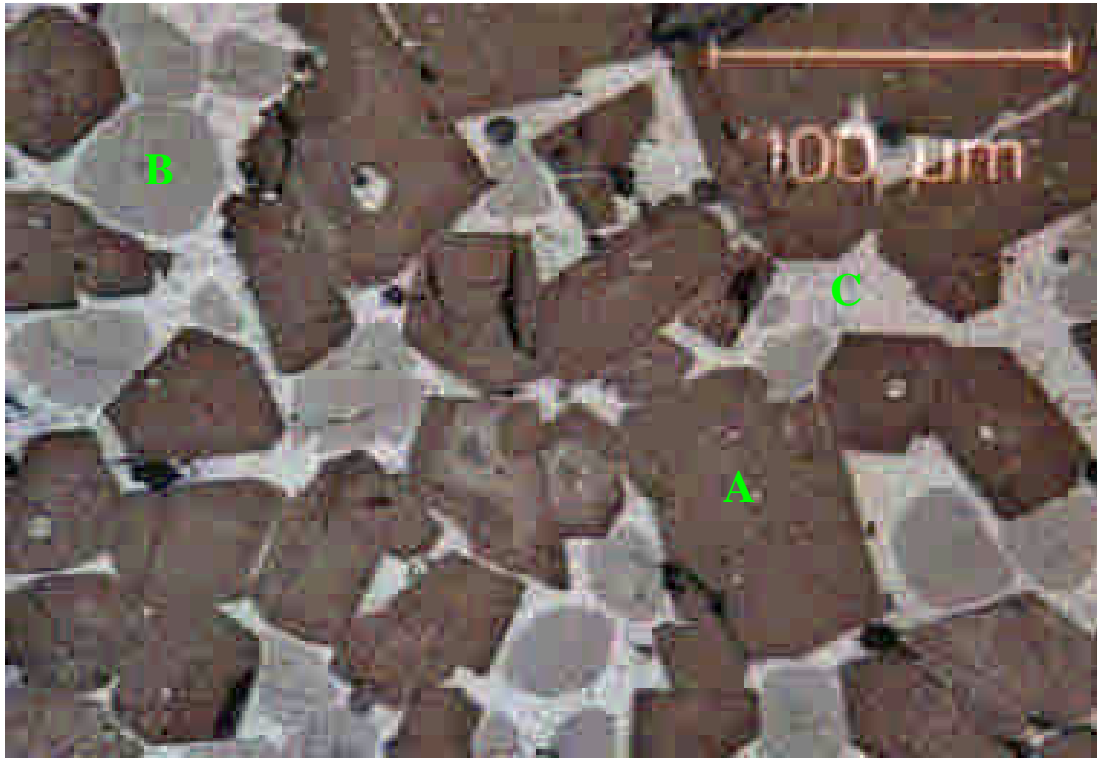
Clinker per cemento portland

I prodotti appartenenti a questa famiglia, cementi, hanno come componente comune, il prodotto primario dei cementifici, cioè il CLINKER.

Il clinker é ottenuto per cottura ad alta temperatura di miscele intime di minerali per lo più di origine naturale, portatori di CaO , SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 .



Clinker: fasi minerali



Micrografia del clinker

Minerali del clinker:

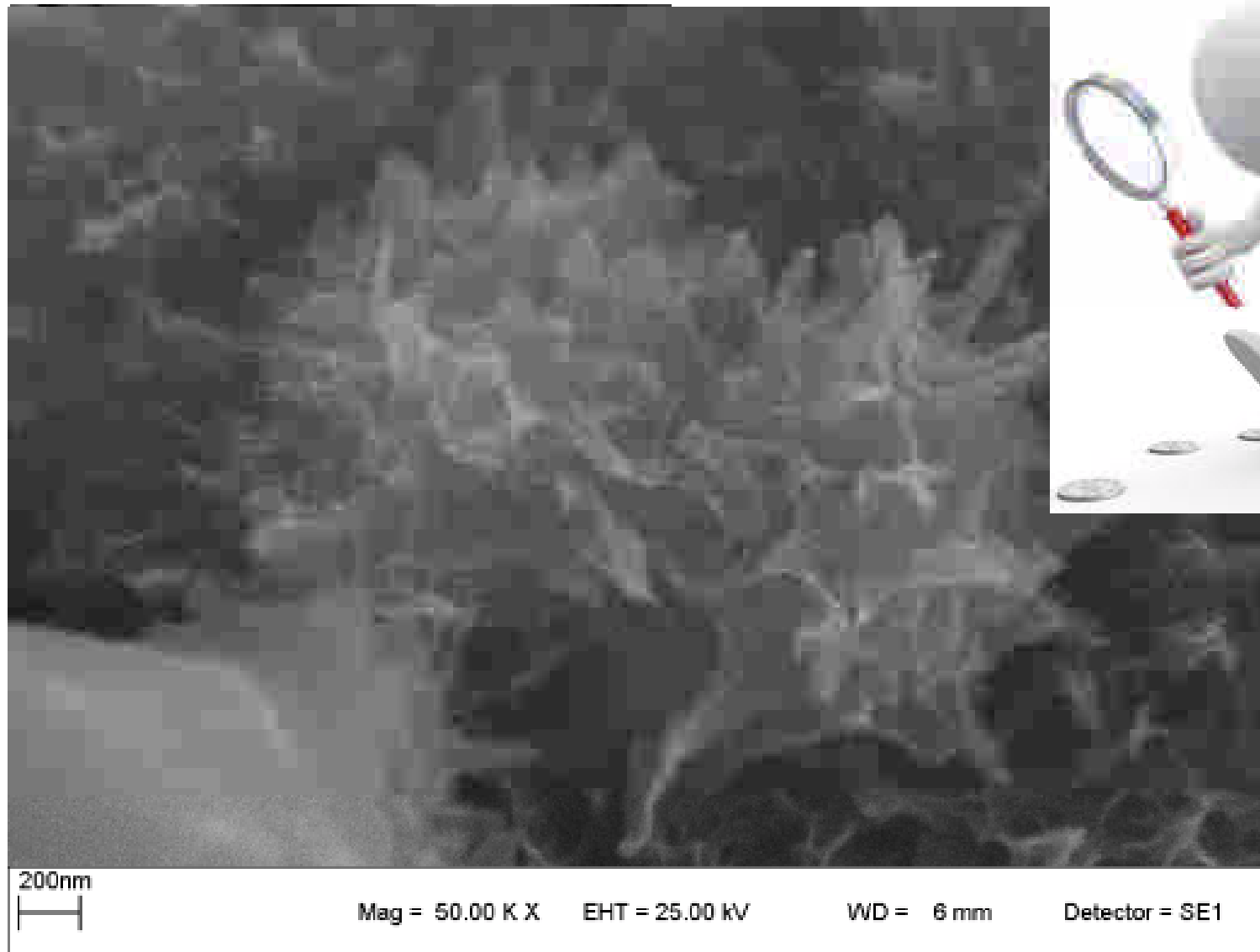
- ↪ A: alite poligonale (C_3S)
- ↪ B: belite tondeggiante (C_2S)
- ↪ C: massa interstiziale costituita da ferrito chiaro ed alluminato tricalcico più scuro

Leganti idraulici: idratazione

Dissoluzione dei componenti anidri del clinker, saturazione della soluzione, precipitazione degli idrati



Calcestruzzo: ... è un materiale nanostrutturato?



Dai materiali cementizi nanostrutturatiai nanocompositi

Un nanocomposito è un materiale solido multifase dove una delle fasi ha una, due o tre dimensioni minori di 100 (nm), o strutture aventi distanze che ripetono la nano-scala nelle diverse fasi che costituiscono il materiale^[1]

Nel senso più ampio questa definizione può includere mezzi porosi, coloidi, gel e copolimeri, ma di solito si intende la combinazione solida di una matrice grossolana (bulk) e la fase (o fasi) nano-dimensionale (-i) che differiscono per le proprietà a causa delle differenze nella struttura e nella chimica.

Le proprietà catalitiche, meccaniche, elettriche, termiche, ottiche, elettrochimiche, dei nanocompositi si distinguono nettamente da quelle dei materiali componenti.

[1] P M Ajayan; I S Schadler; P V Braun, *Nanocomposite science and technology* (in en), Wiley, 2003

Cemento e fotocatalisi



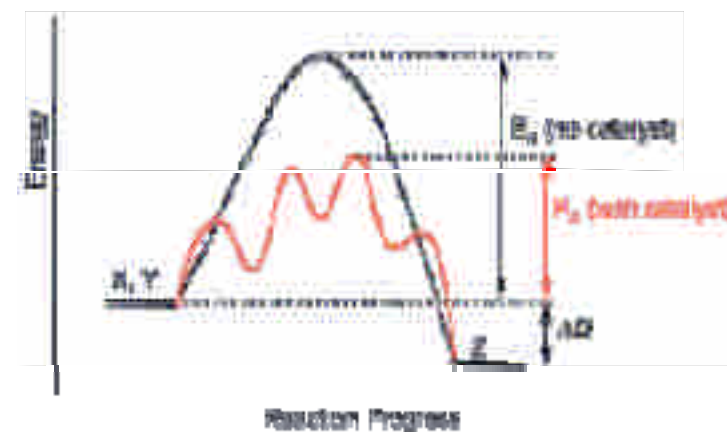
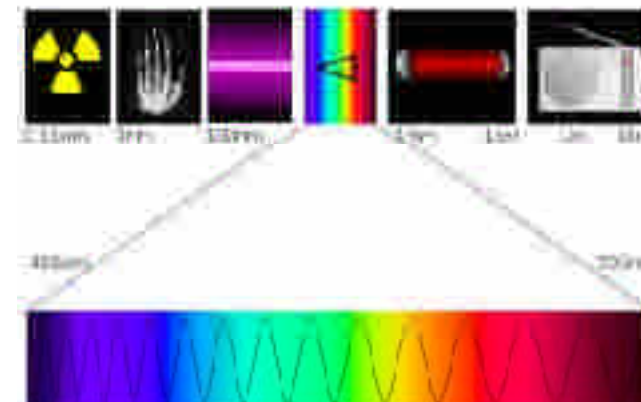
Perchè Foto-catalisi?

La catalisi in presenza di luce (fotocatalisi) fu per la prima volta descritta da A. Fujishima^[2] in un articolo pubblicato su Nature nel 1972 che descriveva il trattamento e la purificazione dell'acqua, impiegando un catalizzatore opportunamente attivato in presenza di luce.

[2] A. Fujishima and K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, Nature, 238, (5358), 37(1972)

Foto : fenomeno indotto da una radiazione luminosa avente una lunghezza d'onda di circa 400 nm (artificiale o naturale)

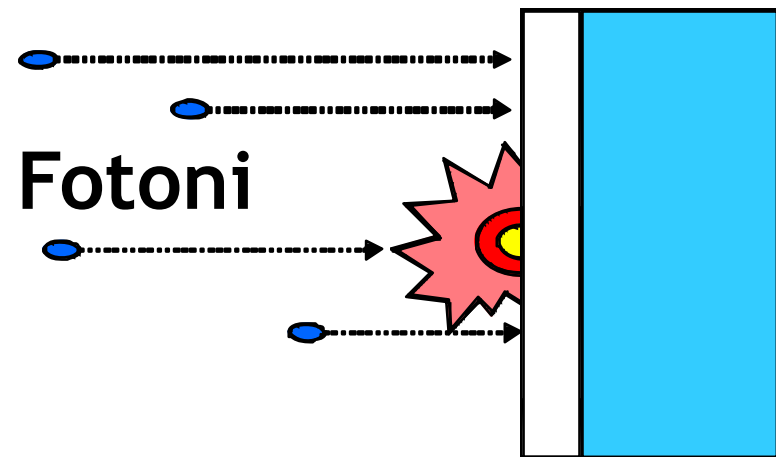
Catalisi : processo indotto da una specie chimica che pur non prendendo parte alla reazione, ne accelera il suo svolgimento, rimanendo inalterata e costantemente disponibile.



L'attività fotocatalitica

Sfruttando l'energia luminosa, i fotocatalizzatori inducono la formazione di sostanze fortemente ossidanti che sono in grado di decomporre, per ossidazione, le sostanze tossiche organiche e inorganiche presenti nell'atmosfera.

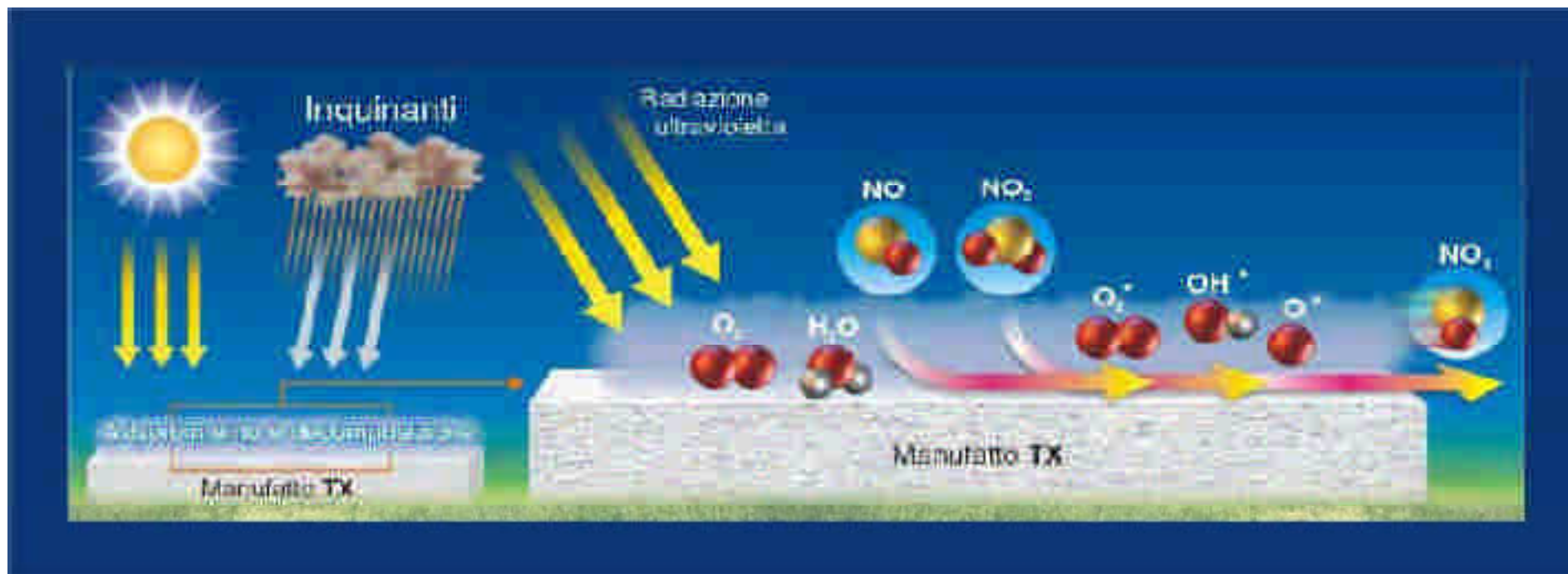
La fotocatalisi, quindi, non fa altro che accelerare quei processi di ossidazione che avrebbero comunque luogo in natura ma ad una velocità molto bassa permettendo così la rapida decomposizione degli inquinanti.



- Energia solare che raggiunge la superficie della Terra x anno: 5×10^{24} Joule
- Consumo mondiale di energia x anno : $\sim 10^{20}$ Joule

Cemento e TiO_2 : l'attività fotocatalitica

Nell'ambito di una strategia mirante a ridurre l'inquinamento ambientale attraverso l'uso di materiali da costruzione che contengano **fotocatalizzatori** si è investigato un modello comprendente **cemento e biossido di titanio (TiO_2) nella forma anatasio**.



Meccanismo di decomposizione degli inquinanti in aria e acqua in presenza di superfici fotocatalitiche

Cemento e TiO_2 : l'attività fotocatalitica su alcuni inquinanti

- **biossido di azoto** NO_2

La degradazione del **biossido di azoto** forma essenzialmente nitrati solubili in acqua e, eventualmente nitriti. La quantità formata di queste specie è molto contenuta per cui esse non costituiscono problema per le acque dilavate.

- **biossido di zolfo** SO_2

viene ossidato ad acido solforico H_2SO_4 a sua volta immediatamente adsorbito dal substrato alcalino del rivestimento fotocatalitico. Il risultato è la formazione di solfato di calcio CaSO_4 , debolmente solubile in acqua. Il solfato di calcio, comunemente conosciuto come gesso, non costituisce problema per l'ambiente.

Cemento e TiO_2 : stima dell'efficienza

Risultati di sperimentazioni condotte fino ad oggi hanno permesso di concludere che **materiali cementizi contenenti TiO_2 , irradiati con luce, mostrano una elevata efficienza nell'ossidare le sostanze organiche ed inorganiche (NO_x , SO_x) che si depositano sul materiale.**

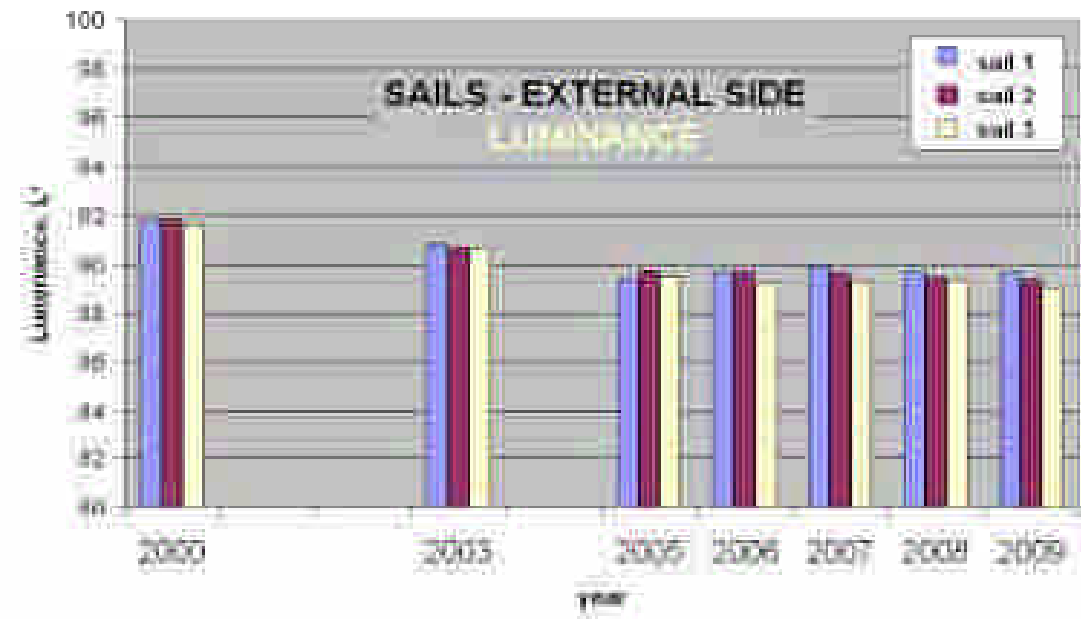
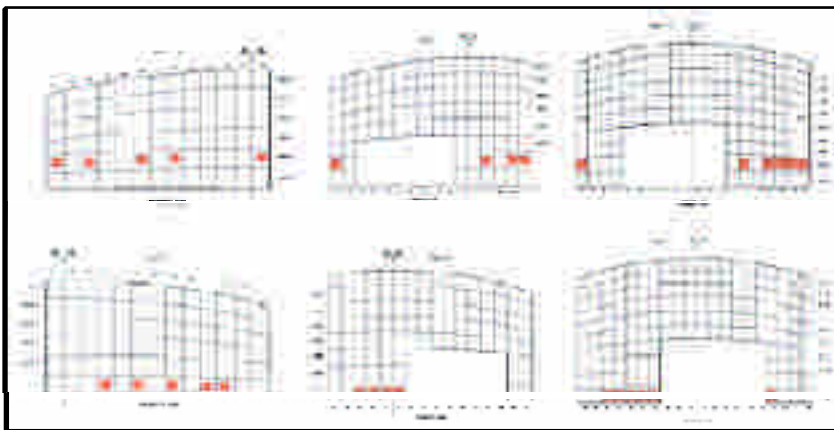
- In condizioni ottimali di illuminazione e attività del fotocatalizzatore risulta che **1000 m²** di superficie fotocatalitica sono capaci di pulire un volume di aria di **200.000 m³** al giorno (considerando 10 ore di illuminazione/giorno).
- Ne consegue che **1 m²** di superficie fotocatalitica può pulire un volume di **200 m³** al giorno.
- Sulla base di un modello approssimato per la città di Milano si può ipotizzare che il trattamento del **15%** delle superfici esterne di edifici/strade possono abbattere significativamente gli inquinanti urbani

Mantenimento dell'estetica - proprietà self-cleaning



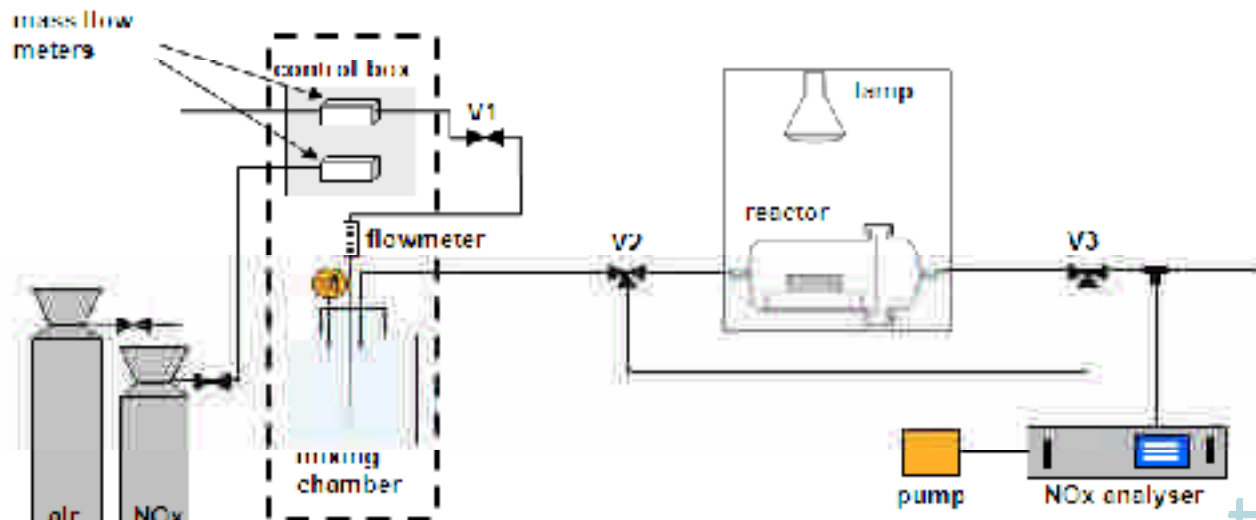
Chiesa "Dives in Misericordia"
Roma

Mappa delle misure

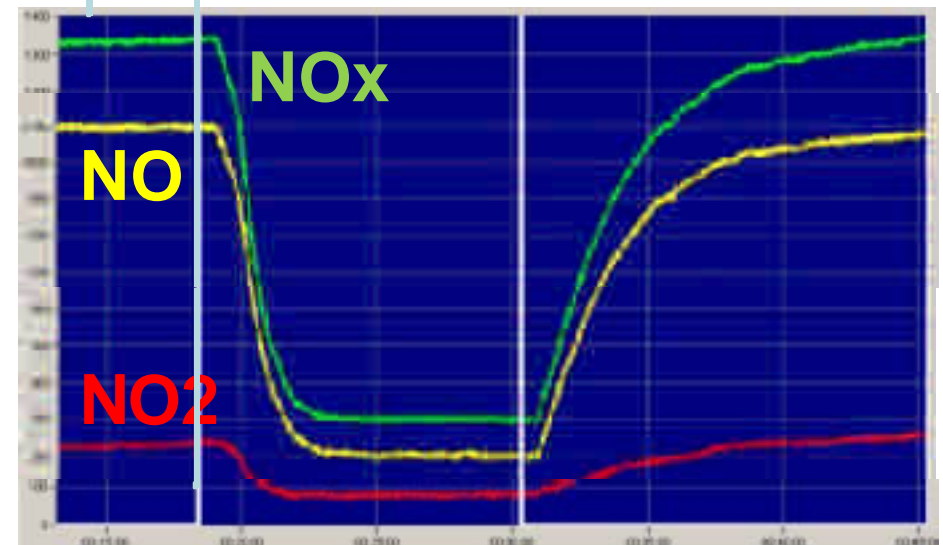
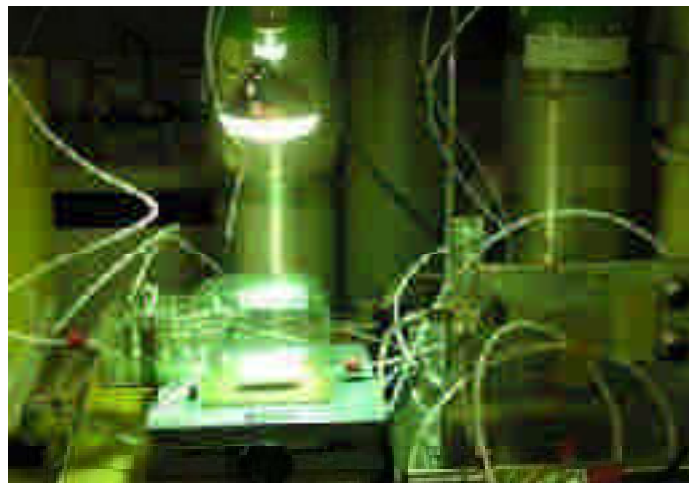


Depollution effect – Standard measurement

Metodo a flusso continuo (UNI 11247 standard)



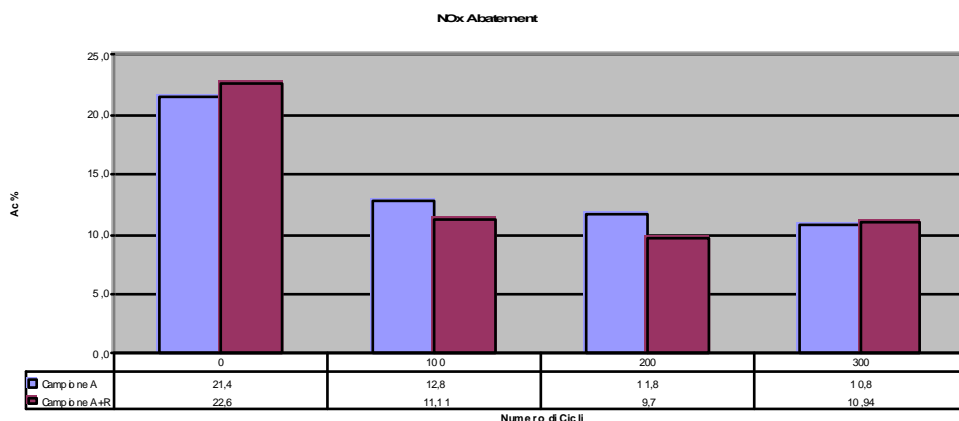
dopo 5min $\rightarrow \Delta = -76\%$



Durabilità di Prodotti fotocatalitici

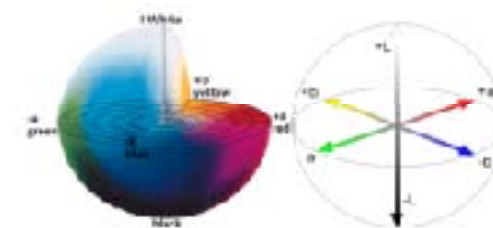
Cicli di invecchiamento in camera climatica

Phase	Phase action	T _{air} [°C]	T _{H2O} [°C]	RH [%]	Duration [min]
1	Rain	20	15÷20	-	60
2	Icing	-20	-	-	90
3	Humid hot	55	-	95	60
4	Dry hot without UV	70	-	40	80
5	UV radiation	30	-	40	80

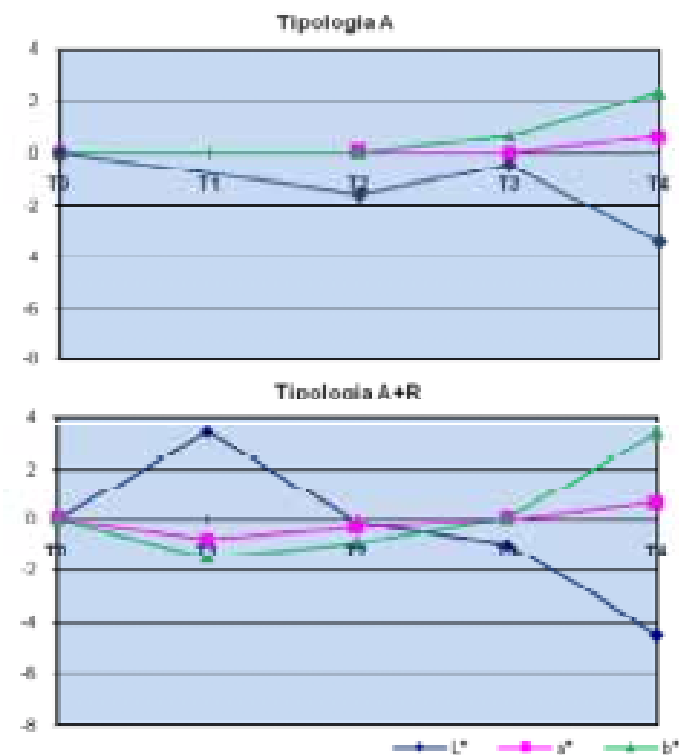


Campione A ed A+R : intonaci fotocatalitici

Pur diminuendo dopo 300 cicli
si misura una buona attività fotocatalitica



Analisi Colorimetrica – Metodo CIELAB



Non ci sono variazioni colorimetriche significative,
per i primi 200 cicli sui campioni A ed A+R

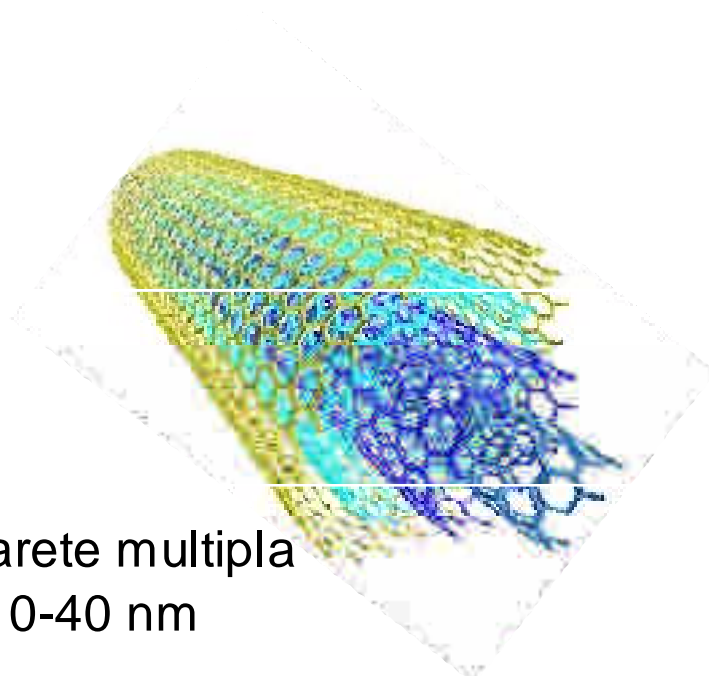


Cemento e nanotubi

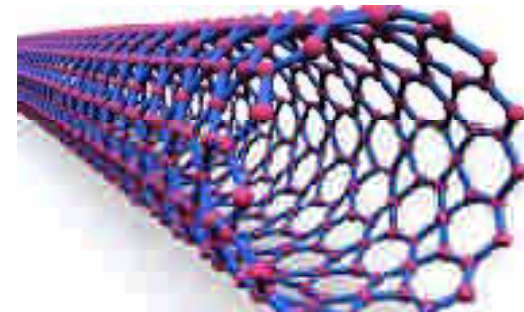


Nanotubi in carbonio

Scoperti da Sumio Iijima nel 1991 in Giappone, i nanotubi in carbonio sono fogli di grafite arrotolati su se stessi con le estremità chiuse.



A parete multipla
 Φ : 10-40 nm

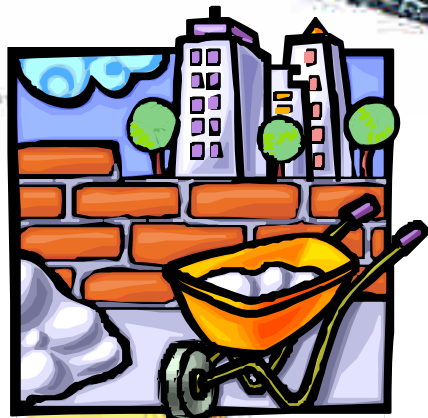
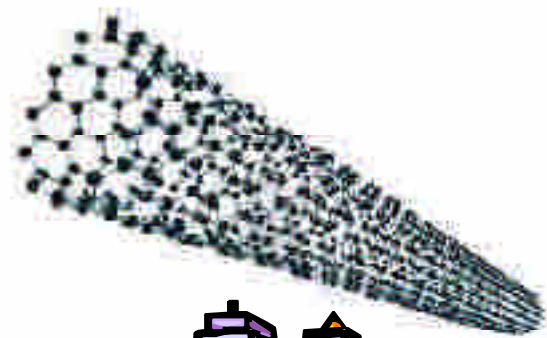


A parete singola
 Φ : 0,7-10 nm

Proprietà dei nanotubi

1. La superficie specifica varia tra 40 e 300 m²/g (\approx 1000 volte inferiori a quelle delle particelle di cemento);
2. Modulo di elasticità ≥ 1 Tpa
3. Resistenza a trazione = 20 ÷ 60 GPa (\approx 50 volte maggiore rispetto a quella dell'acciaio);
4. Deformazione variabile tra il 6 e il 10%.
5. Stabili termicamente fino a temperature dell'ordine dei 2500 °C.
6. Conducibilità elettrica, nell'intervallo 10^2 - 10^{-4} S/cm, è circa due volte quella del diamante e tre ordini di grandezza superiore a quella del rame.

Compositi cementizi



Proprietà Meccaniche



Proprietà Elettriche

Proprietà Reologiche

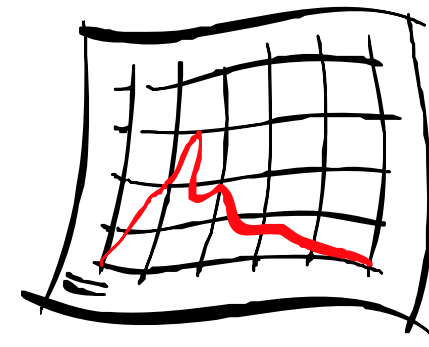
Compositi cementizi rinforzati con
nanotubi di carbonio: CNTs

Obiettivi ...

La ricerca è stata orientata verso lo studio delle proprietà elettriche che i manufatti cementizi contenenti nanotubi di carbonio ed in particolare, sfruttando le capacità di resistività/conducibilità dei nanotubi, la creazione di nanocompositi cementizi che fossero in grado di misurare variazioni di sforzo delle strutture/manufatti.



Misura della resistività elettrica al variare del carico applicato



Sistema per misurare le variazioni di sforzo

Applicazioni



Monitoraggio strutture:

- Stato di sforzo
- Volumi di traffico
- Peso veicoli



Durabilità:

- Riscaldamento impalcati da ponte
- Riscaldamento piste aereoportuali



Domotica:

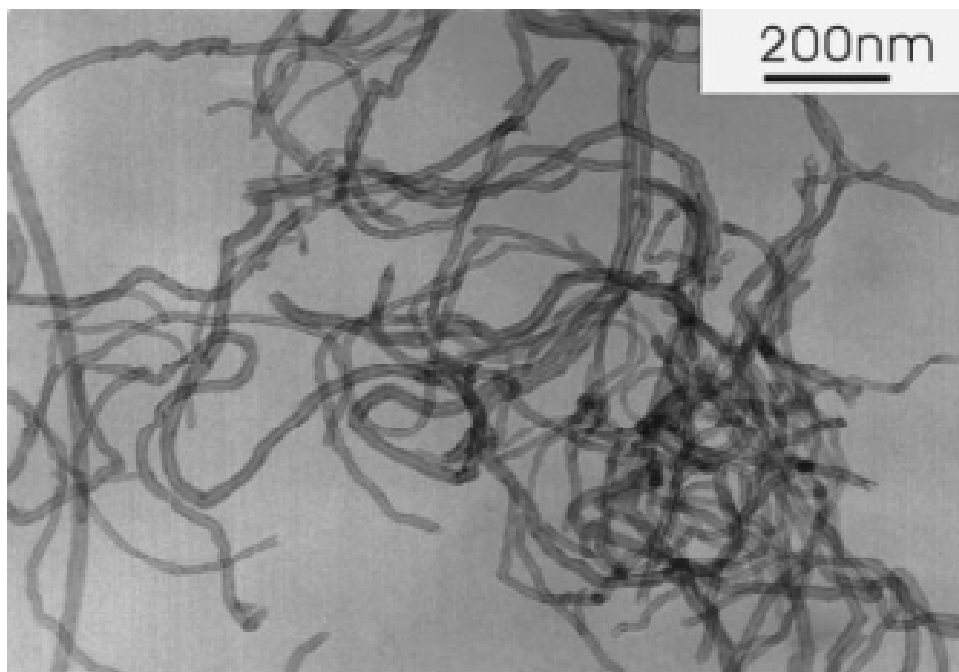
- Attivazione automatica impianti elettrici
- Controllo accessi

Nanotubi in carbonio utilizzati

MULTIWALLED

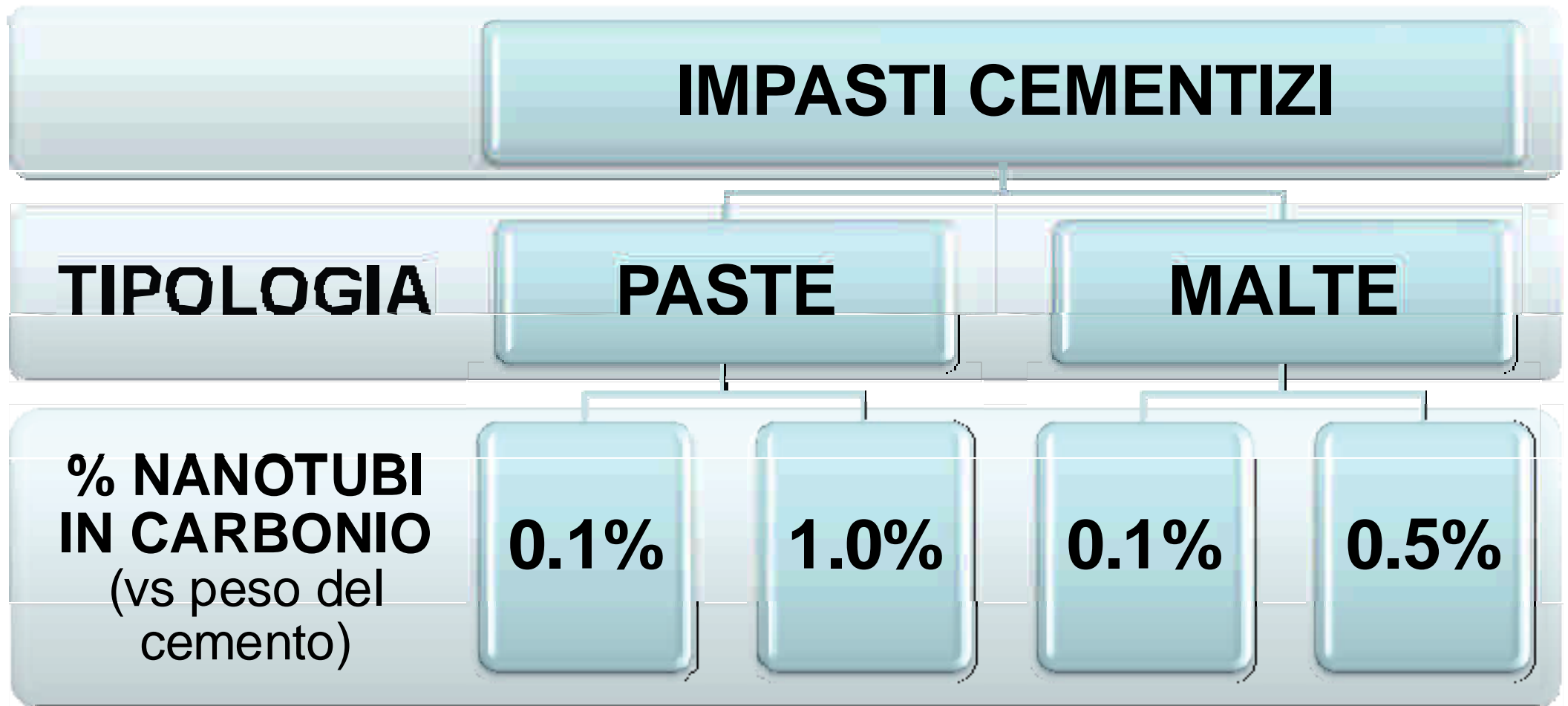
L - MWNT - 1030

Prodotti Shenzhen NANO Tech. Port. Co. Ltd. (China)



Diametro esterno	10 ÷ 30 nm
Lunghezza	5 ÷ 15 µm
Purezza	> 95%
Carbonio amorfo	< 2%
Cenere	< 0.2%
Superficie specifica	70 ÷ 90 m ² /g
Densità	4 ÷ 6 ml/g
Conduttività elettrica	100 ÷ 0.0001 S/cm

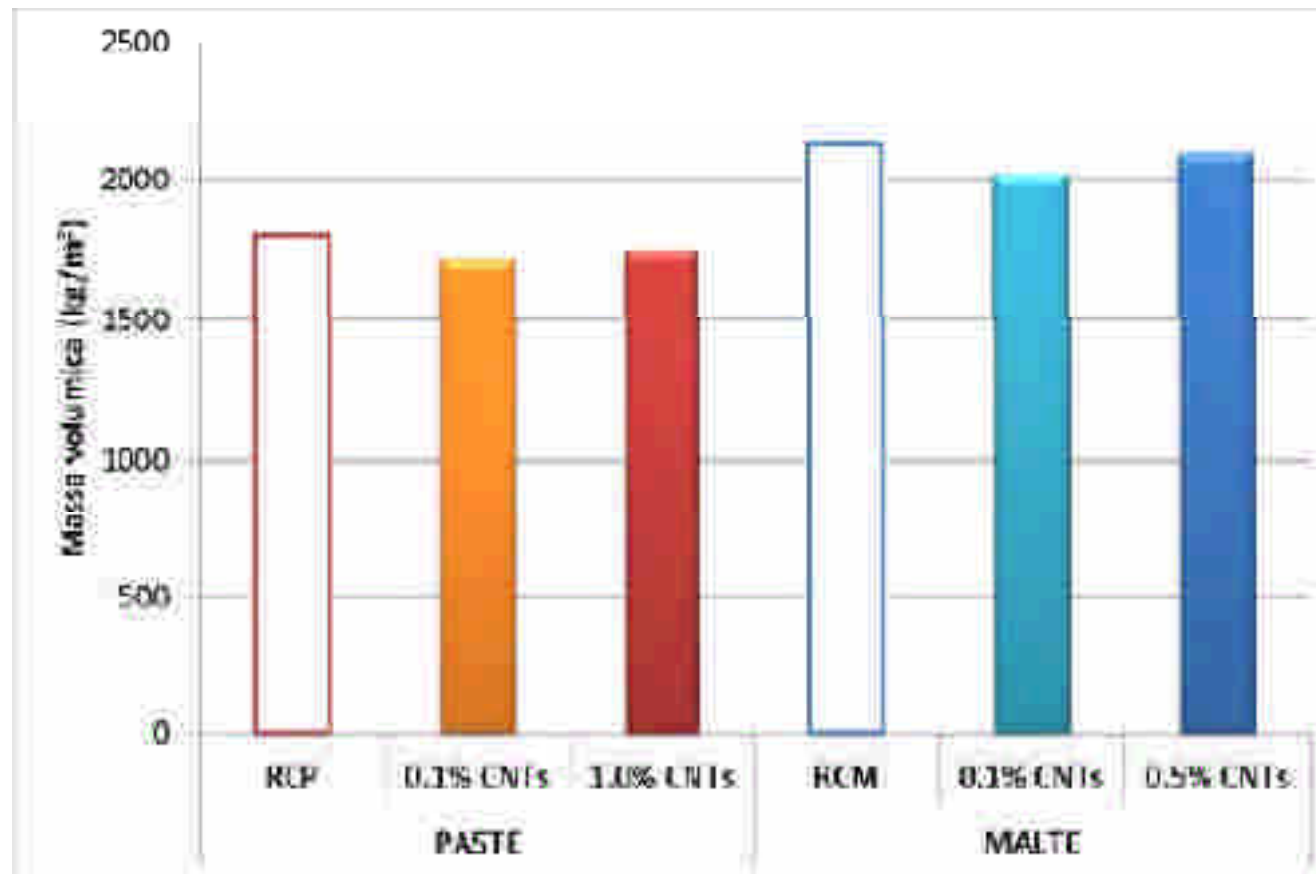
Campioni preparati



Prove allo stato fresco



Massa volumica



Non si evidenziano variazioni significative in termini di massa volumica e spandimento

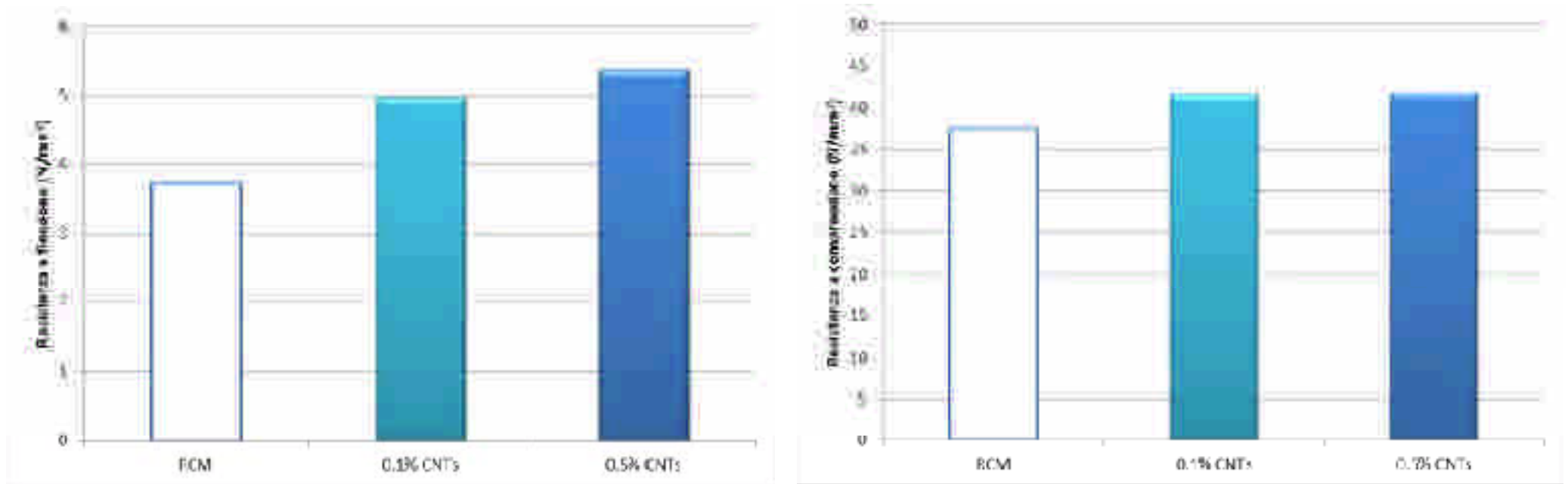
Ottima compatibilità cemento-nanotubi

Proprietà meccaniche

- Resistenza a flessione
- Resistenza a compressione



Resistenza a flessione e compressione



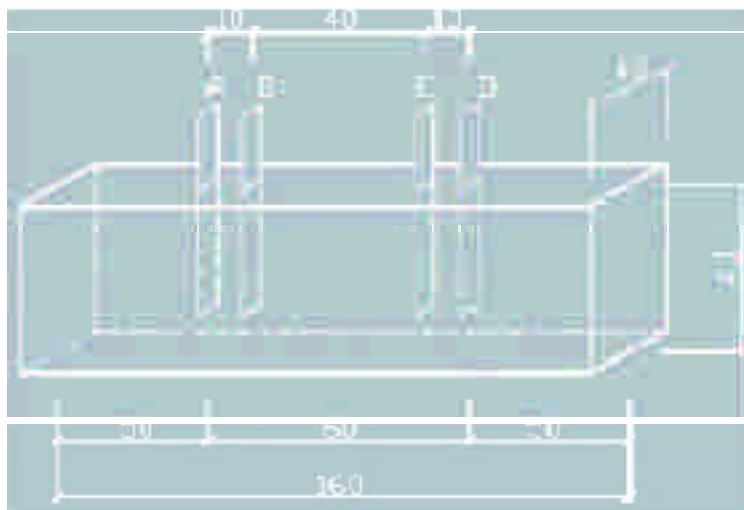
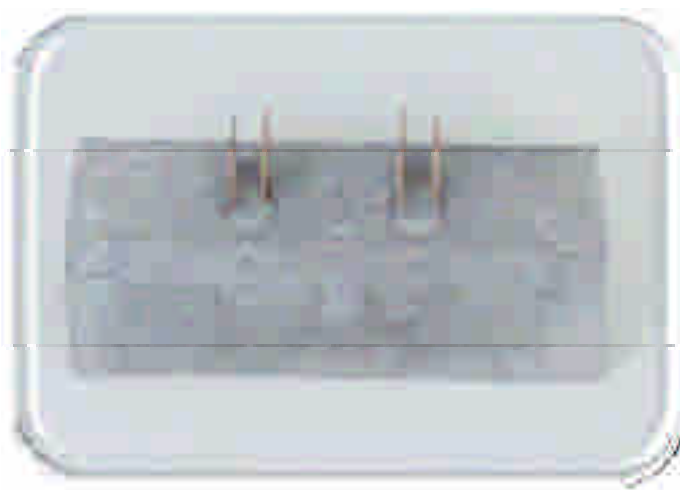
Le resistenze meccaniche (flessione e compressione) non variano significativamente all'aumentare del contenuto di nanotubi.

Proprietà elettriche: confezionamento provini

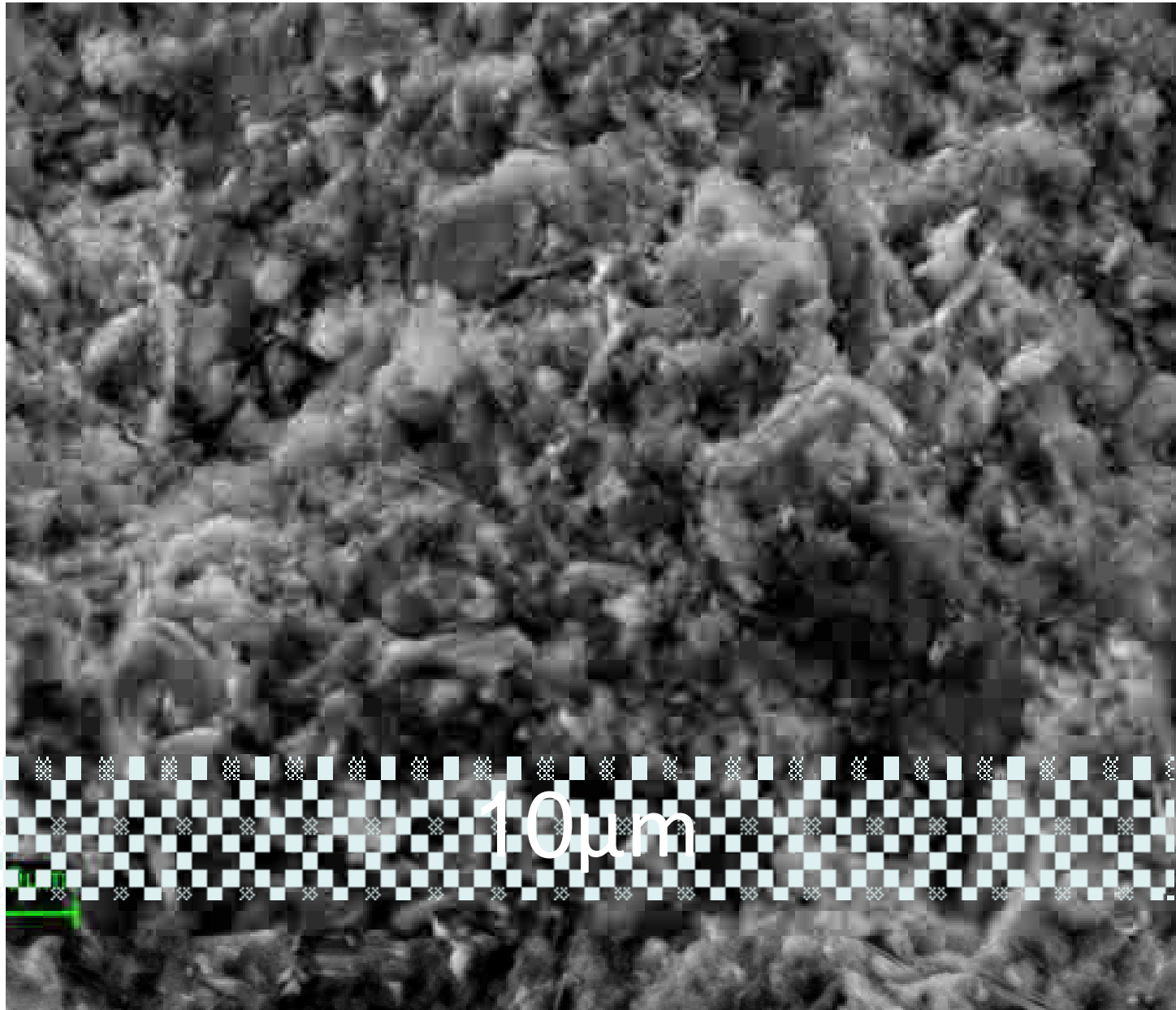
**SENZA
ELETTRODI**



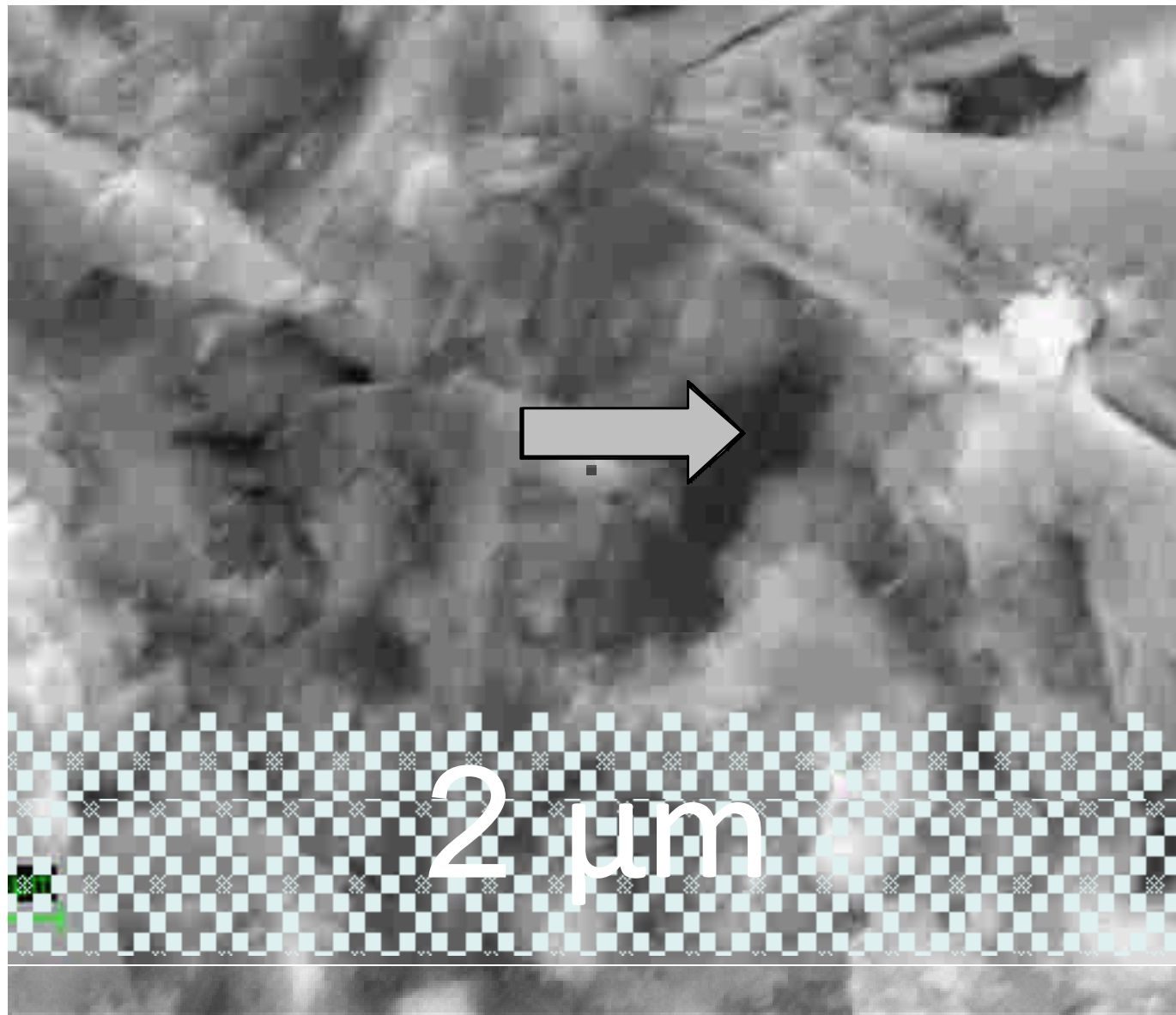
**CON ELETTRODI DI
RAME (50x15x2)**



Immagini SEM



Immagini SEM



STRUMENTAZIONI

**MULTIMETRO A 4
ELETTRODI**

CONDIZIONI DI CARICO

ASSENZA DI CARICO

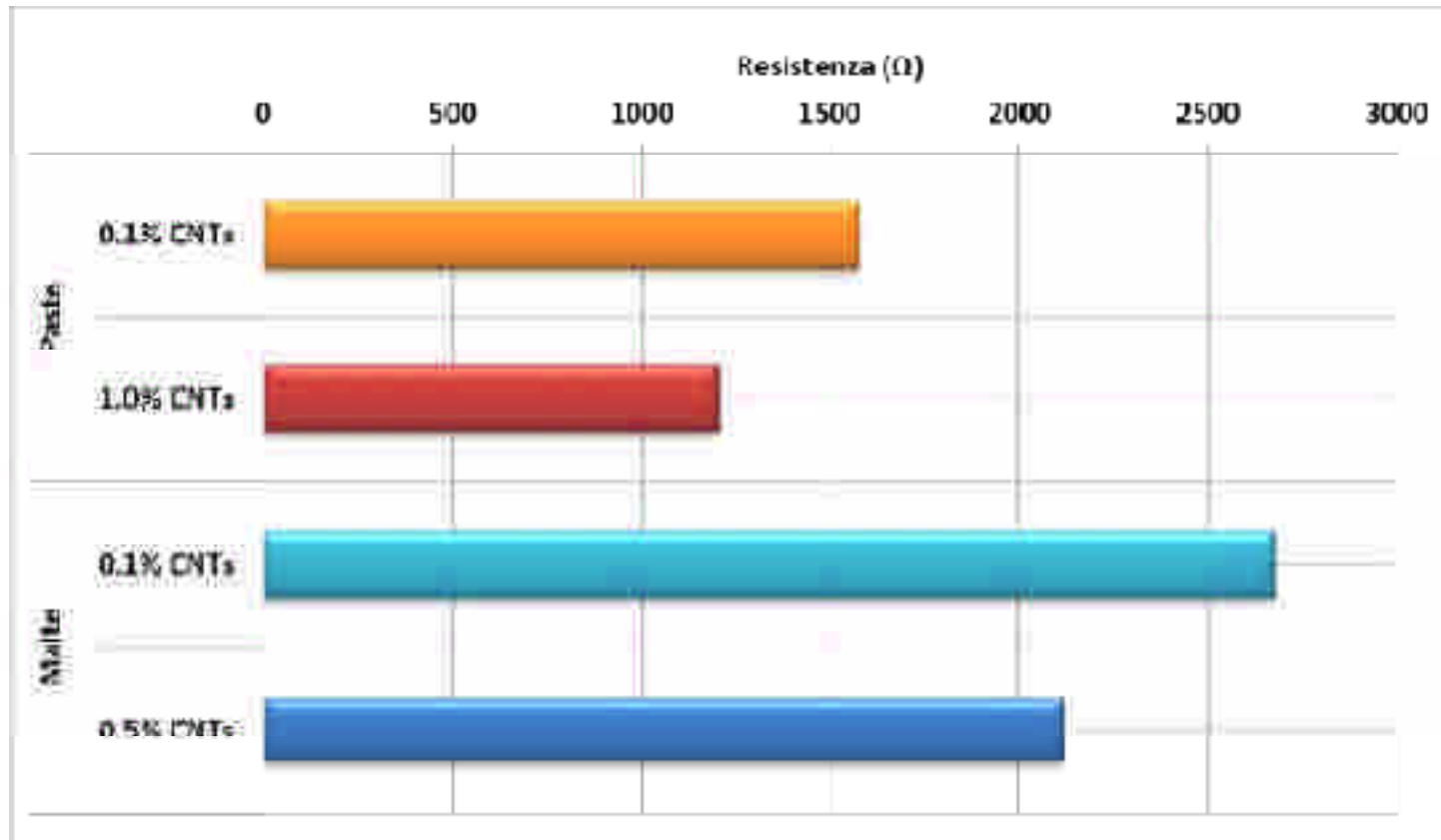
8 CICLI AL 12% σ_R

**CICLO FINO AL
12% σ_R , 20% σ_R , 30% σ_R**

Prove con multimetro



Resistenza (Ω) in assenza di carico



All'aumentare  della percentuale di nanotubi

...  diminuisce la resistenza elettrica

... soglia di percolazione

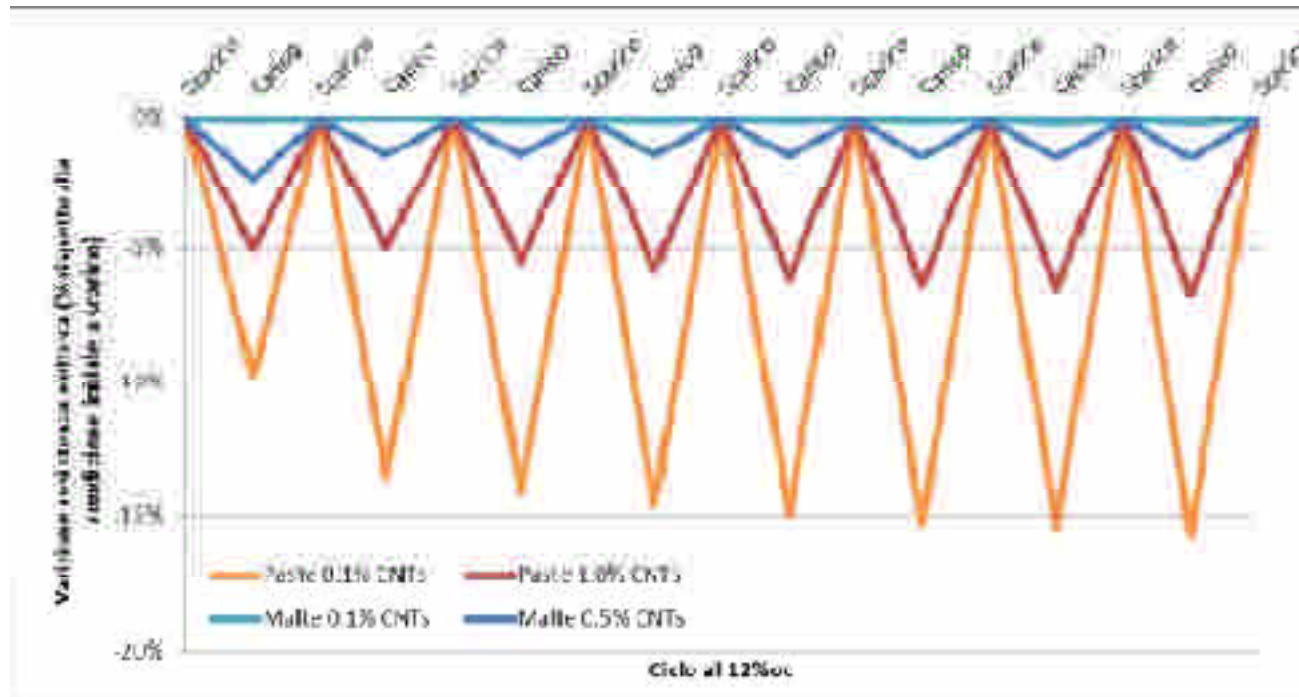
Percolazione

La percolazione affronta il problema puramente geometrico della connettività di un sistema di punti disposti nello spazio secondo una distribuzione predefinita. Nel caso più semplice i punti sono distribuiti su un reticolo (in d dimensioni). Dati i punti e la loro distribuzione, occorre fornire anche una definizione di connessione tra due punti. Si usa il termine *site-percolation* quando due punti adiacenti sono definiti connessi, di *bond-percolation* quando tra due punti esiste un legame che ha una sua *probability* di esistere. Una delle domande principali che si pone la teoria è la valutazione del valore del parametro di controllo (la densità di siti in *site-percolation* o la probabilità di legame in *bond-percolation*) per il quale il sistema raggiunge una configurazione percolante, cioè che include un cluster di dimensioni confrontabili a quelle del sistema. Altrettanto importante è predire il comportamento di osservabili che risentono delle proprietà di connettività in vicinanze della cosiddetta soglia di percolazione.



In vicinanza della soglia di percolazione, come nei fenomeni critici vicino il punto critico, molte proprietà connesse alla connettività mostrano leggi di scale (potenze), cioè mostrano l'assenza di una lunghezza caratteristica.

Ciclo al 12% della resistenza a compressione

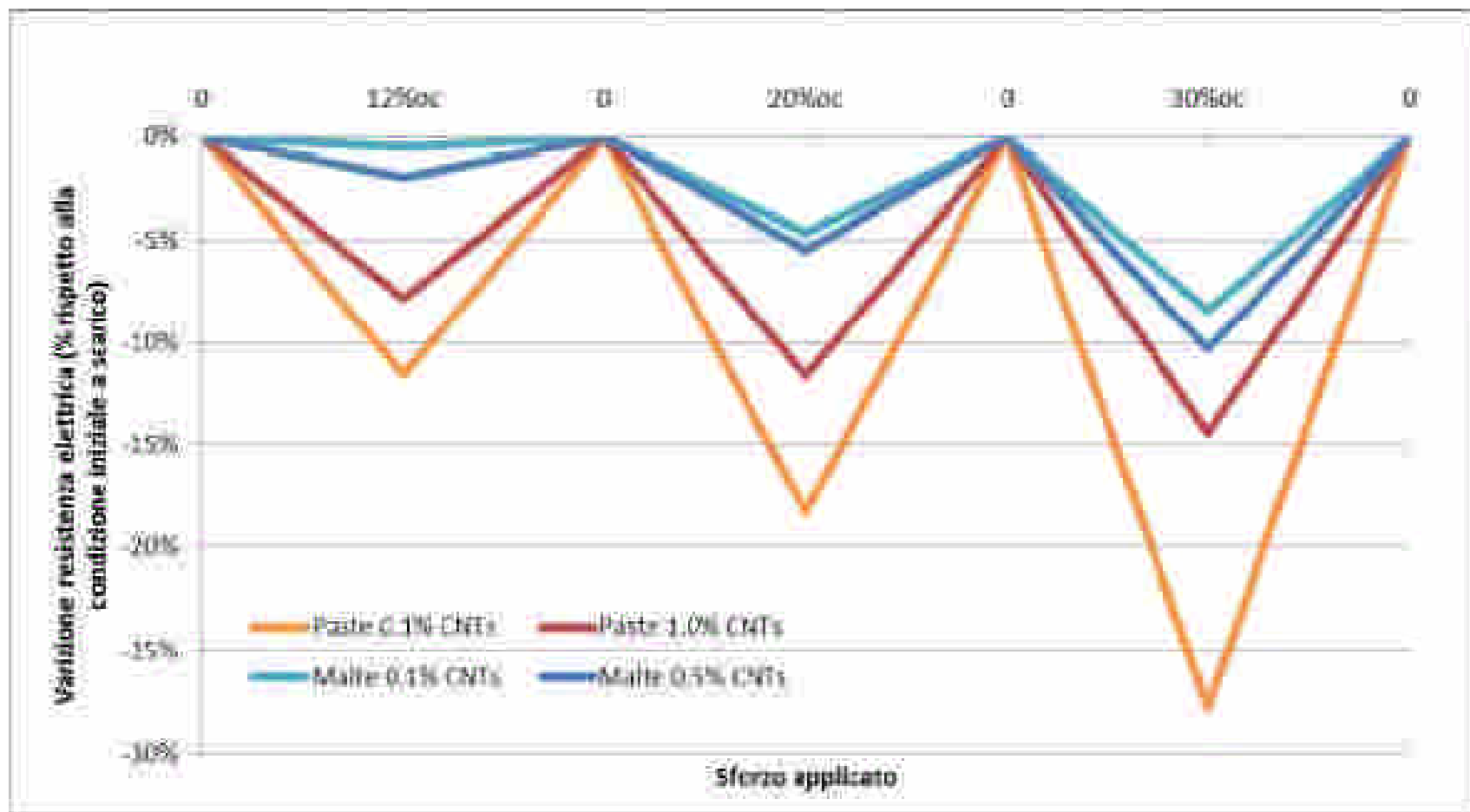


Le paste sono maggiormente sensibili alle variazioni di sforzo rispetto alle malte
...matrici continue

0.1% CNTs → all'aumentare dello sforzo, aumentano i punti di contatto tra i nanotubi all'interno della matrice e diminuisce la resistività elettrica

1.0% CNTs → data la rilevante quantità, molti nanotubi sono già in contatto tra di loro per cui all'aumentare dello sforzo si registrano solo deboli variazioni della resistività elettrica

Ciclo in regime non-elastico



Alcune considerazioni: Resistenza (Ω) vs sforzo (paste)

Esiste una correlazione tra sforzo applicato e resistenza elettrica del materiale.



SFORZO (%vs σ_R)	Resistenza elettrica (% vs condizioni di scarico)
12	- 10
20	- 15
30	- 25

variazioni in % rispetto al sistema scarico

Alcune considerazioni: Resistenza (Ω) vs sforzo (malte)

Esiste una correlazione tra sforzo applicato e resistenza elettrica del materiale.



SFORZO (%vs σ_R)	Resistenza elettrica (% vs condizioni di scarico)
12	- 2.0
20	- 6.0
30	- 11.0

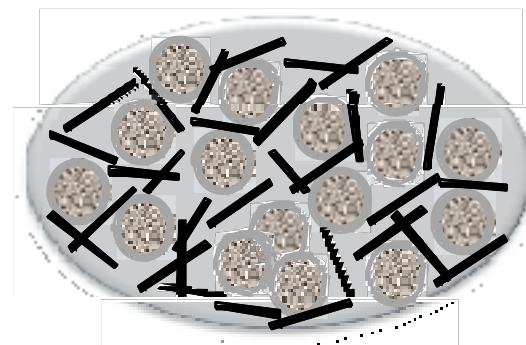
variazioni in % rispetto al sistema scarico

Perché la sensibilità delle malte è inferiore alle paste

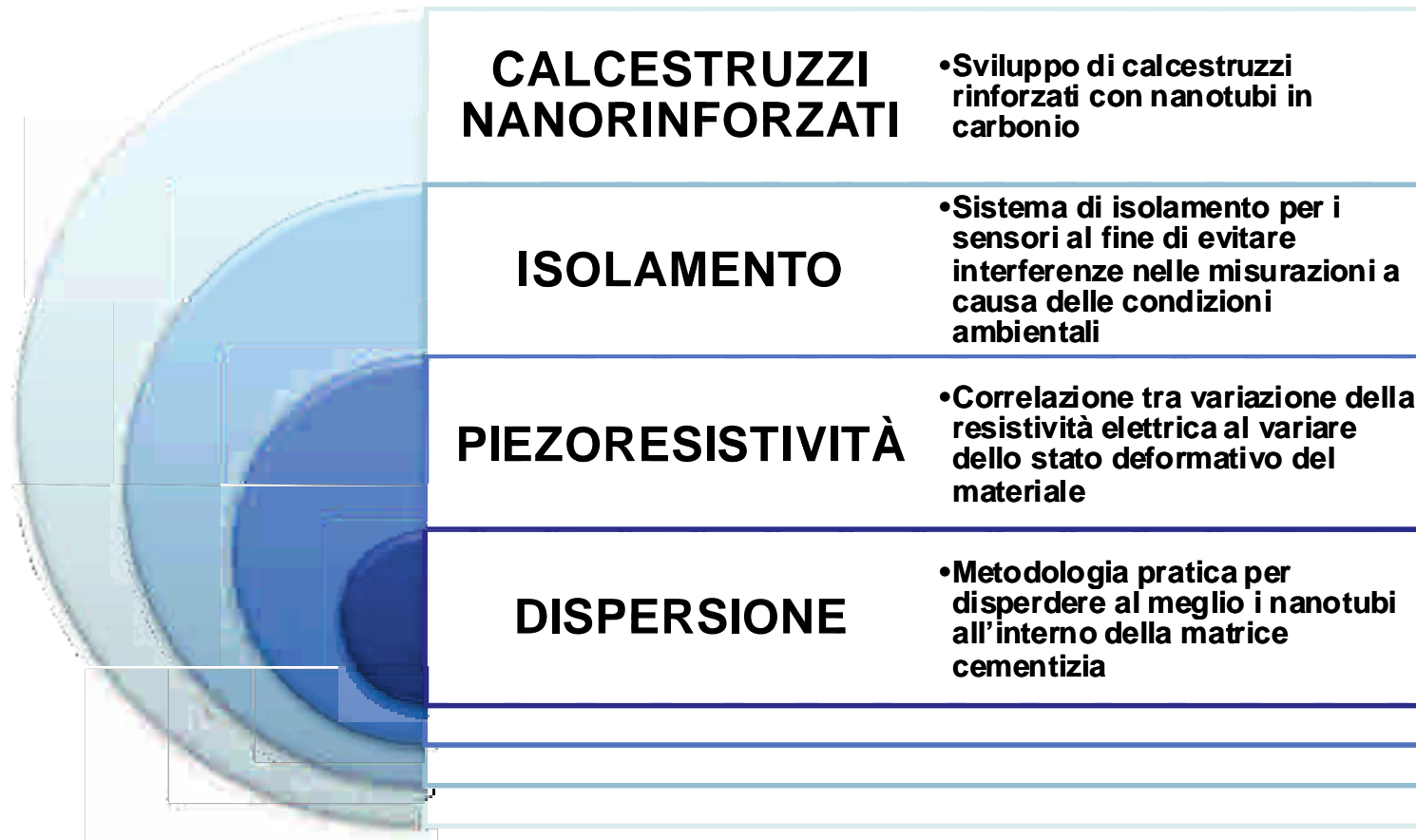
Le malte contenenti lo 0.1% di nanotubi sono quasi insensibili alle variazioni di carico; aumentando il contenuto di nanotubi cresce leggermente la variazione di resistività al variare del tasso di sforzo applicato (DOSAGGIO TROPPO BASSI).

	NANOTUBI IN CARBONIO	
	% vs peso del cemento	kg/m ³
PASTE	0.1	1.10
	1.0	11.0
MALTE	0.1	0.40
	0.5	2.20

La maggiore sensibilità riscontrata nelle paste rispetto alle malte è direttamente ascrivibile sia alla minor resa di nanotubi nell'impasto sia alla presenza della sabbia (EFFETTO DI TORTUOSITÀ).



Futuri sviluppi



IN FUTURO

**CONTROLLO
ACCESSO IN
EDIFICI
SENSIBILI**



GRAZIE PER L'ATTENZIONE

Materiali leganti: aerei e idraulici

- Legante aereo : prodotto i cui impasti con acqua fanno presa e induriscono quando sono esposti all'aria.

Dopo indurimento **non hanno** in genere capacità di essere stabili quando sono immersi in acqua.

- Legante idraulico : prodotto i cui impasti con acqua possono indurire anche sott'acqua.

Essi producono pertanto impasti che dopo indurimento **sono stabili** all'acqua.

IDRAULICITÀ

- Sviluppo delle proprietà cementanti tramite reazione con l'acqua
- Capacità di resistere all'azione dilavante dell'acqua

La fotocatalisi eterogenea

Biossido di Titanio(TiO_2)



esiste in due forme

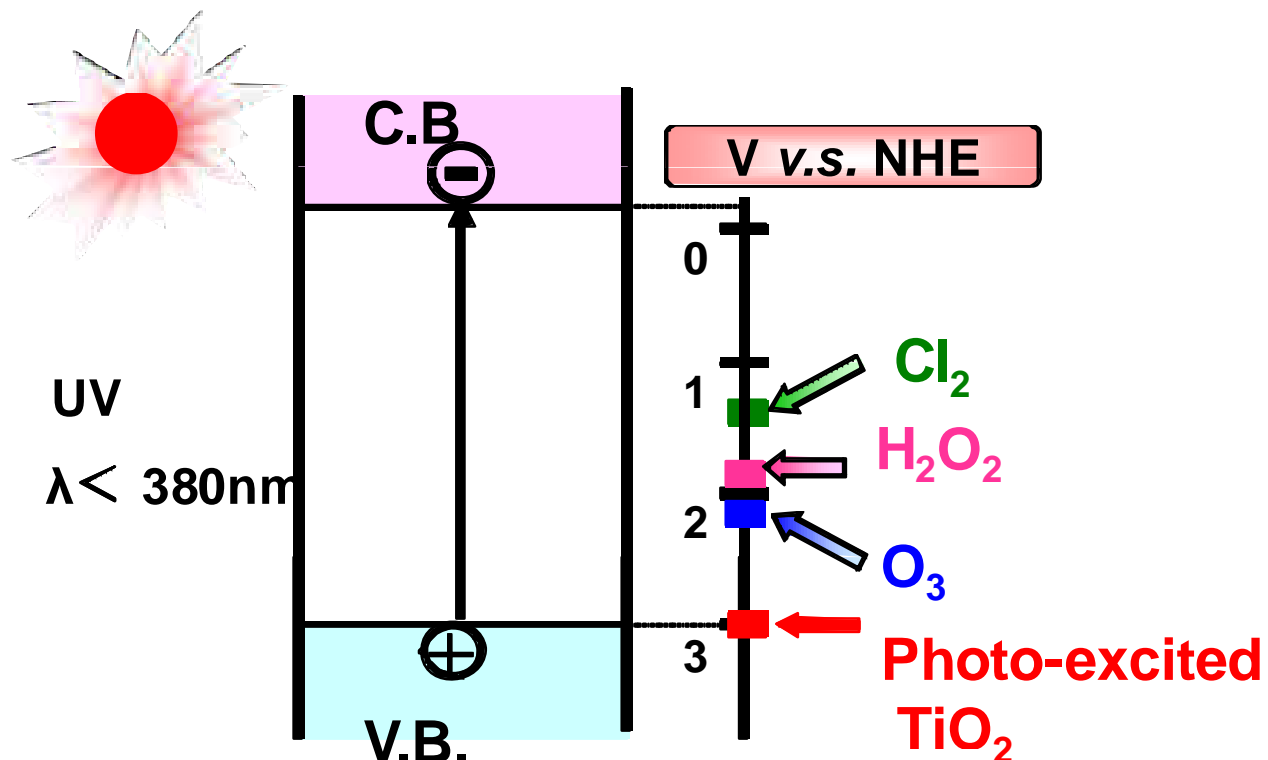


Photo-inactive
Rutile

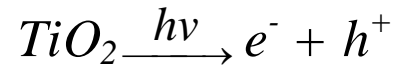


Photocatalyst

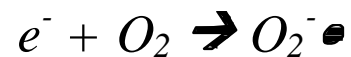
Photoactive
Anatase



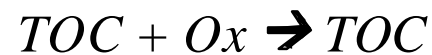
Processo fotocatalitico



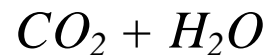
**Foto-generazione
elettroni/buche di carica**



Formazione di radicali



(specie parzialmente ossidate)+



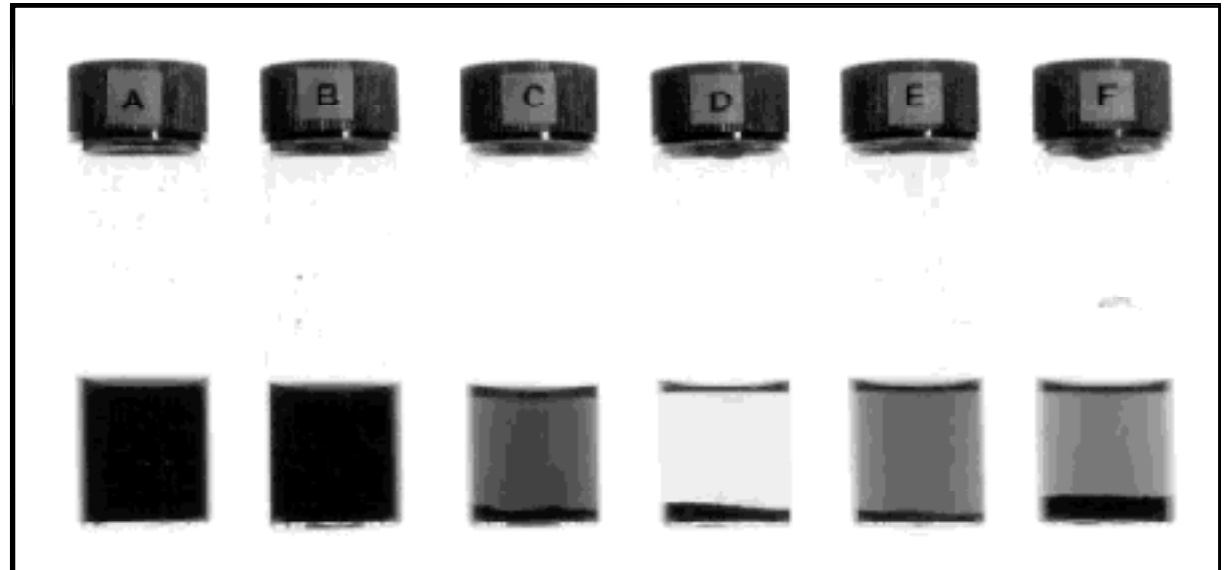
**Ossidazione radicalica di composti
organici.**



Ricombinazione di elettroni/buche di carica

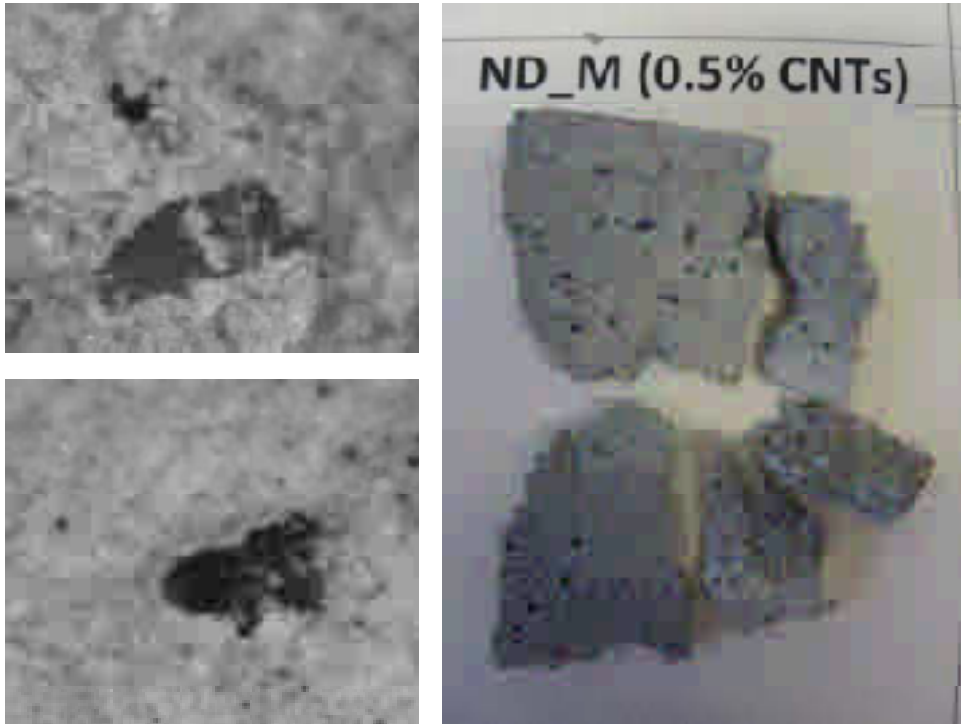
Dispersione dei nanotubi

- Acido nitrico + acido solforico
- Gomma Arabica
- Tensioattivi
- Etanolo
- Alcool isopropilico



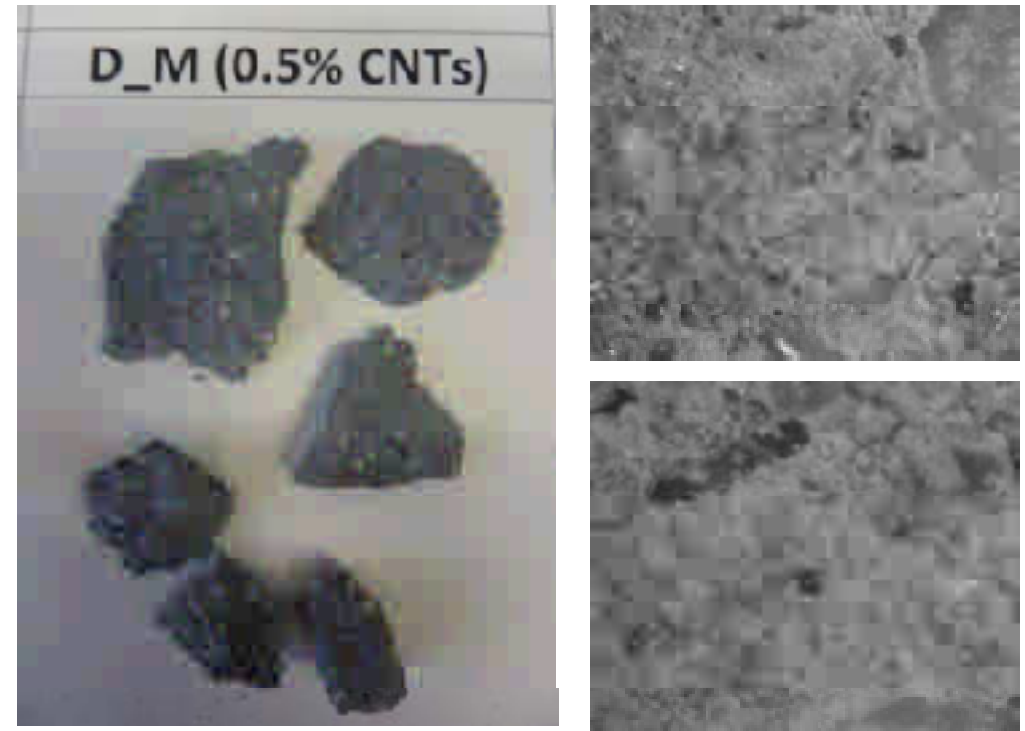
Dispersione CNTs / Malte

Senza disperdente



- colore più chiaro
- agglomerati di nanotubi visibili anche ad occhio nudo

Con disperdente



- colore più intenso
- maggiore presenza di aria
- assenza di agglomerati di nanotubi