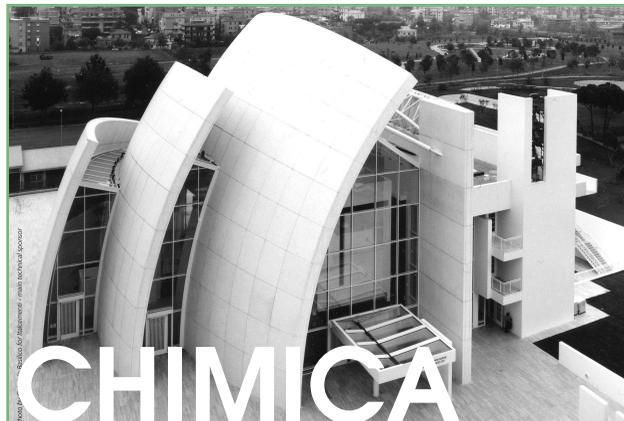


di Luigi Cassar
Direttore Centrale Ricerca & Sviluppo - CTG SpA - Italcementi Group.
l.cassar@itcgr.net



IL RUOLO DELLA CHIMICA nel settore dei materiali inorganici

Il settore delle costruzioni rappresenta una delle più rilevanti industrie sia in termini di valore economico sia di materiali utilizzati. In quest'ultimo secolo l'industria del cemento ha investito massicciamente nell'innovazione di processo portando a consistenti miglioramenti in termini di costi di produzione, di riduzione delle emissioni inquinanti e di qualità del prodotto.

A livello mondiale il settore delle costruzioni vale diversi miliardi di euro e assorbe materiali per un valore di centinaia di miliardi per anno. Il settore si contraddistingue, quindi, per la grande utilizzazione di materiali, tra i quali giocano un ruolo importante il cemento, l'acciaio, il legno, il vetro, i materiali ceramici e i polimeri. Tra questi materiali il cemento e il calcestruzzo rappresentano oltre il 20% per cento dei consumi totali. La Figura 1 mostra che c'è una buona correlazione tra il consumo annuo dei materiali e il suo prezzo di mercato, e conferma che il successo dei materiali cementizi è determinato in maniera importante dal costo necessario per la loro produzione (1). La Figura 2 mostra inoltre che i materiali cementizi, collocandosi tra i materiali a più basso costo energetico, possono continuare a mantenere la loro leadership di costo e di consumo. Un terzo fattore d'estrema importanza e attualità per i materiali è la facile riciclabilità. Per i materiali cementizi la riciclabilità è garantita dallo stesso meccanismo di formazione: l'idratazione del cemento porta, infatti, alla formazione del calcestruzzo; la sua disidratazione termica può permettere di riottenere il cemento. Questa ipotesi, già sperimentata nei laboratori di

Italcementi Group, conferma un possibile riciclo economico di questi materiali. È importante inoltre sottolineare che le emissioni di CO, CO₂, SO₂, NO_x, polveri e idrocarburi generate

durante la produzione di diversi materiali da costruzione, collocano il calcestruzzo, principale derivato del cemento, a livello dei materiali meno inquinanti (Tabella 1). Questo risultato è anche dovuto a importanti innovazioni di processo realizzate negli ultimi vent'anni.

Il materiale

I materiali cementizi (2) stanno vivendo una fase di innovazione che riguarda sia le proprietà meccaniche, sia la reologia del materiale allo stato non indurito, sia alcune proprietà innovative, ad esempio la fotocatalisi. La maggior parte di queste innovazioni sono state fortemente influenzate da nuovi additivi polimerici e inorganici principalmente forniti dall'industria chimica.

ADDITIVI PER CALCESTRUZZO: FLUIDIFICANTI, SUPERFLUIDIFICANTI E IPERFLUIDIFICANTI

Anno	Tipo di additivo
1940	Ligninsolfonati
1950	Idrossiacidi
1960	Naftalensolfonati, melamminsolfonato
1990	Acrilici-etossilati

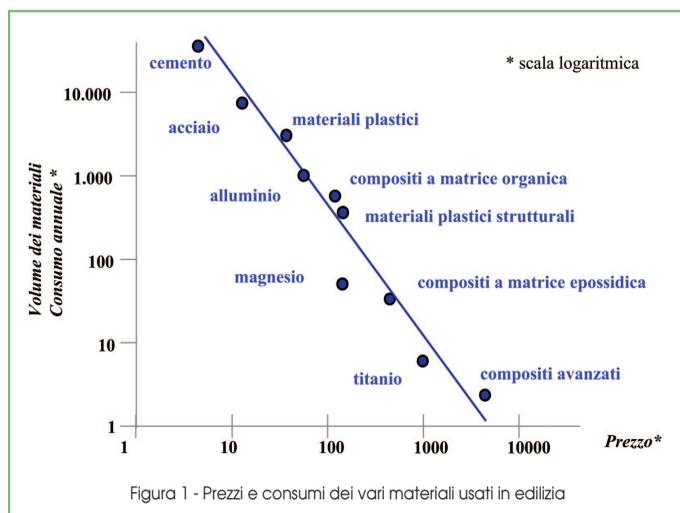
EMISSIONI GENERATE DURANTE LA PRODUZIONE DI ALCUNI MATERIALI DA COSTRUZIONE (1)

Materiali da costruzione	CO ₂ kg/t	CO kg/t	SO ₂ kg/t	NO _x kg/t	CH kg/t	Polveri kg/t
Legno	124	1,2	-	-	0,1	0,5
Calcestruzzo	147	-	0,2	0,6	-	0,1
Vetro	2.100	-	2,7	9,3	-	1,6
Plastica e oli	6.000	-	5,0	5,0	-	1,0
Metalli	3.000	-	3,0	5,0	-	0,5

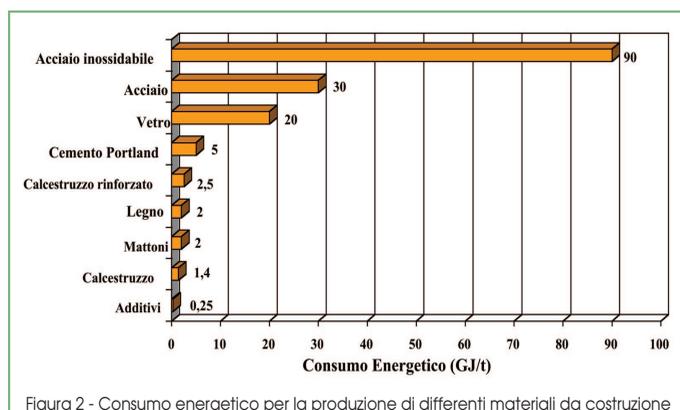
Relazione presentata in occasione del Convegno "Omaggio a Giulio Natta", Politecnico di Milano, 6 ottobre 2003.

Influenza degli additivi per calcestruzzi ad alte prestazioni

L'introduzione di additivi fluidificanti è iniziata nel 1940 e ha comportato l'utilizzo di diverse classi di composti organici (Tabella 2). Attraverso l'uso di additivi sempre più efficaci è stato possibile, negli anni, ridurre il rapporto acqua/cemento negli impasti da valori di 0,7 fino a valori di 0,2, producendo materiali a resistenza meccanica sempre più elevata ed entrando così nell'era dei calcestruzzi ad alte prestazioni (Figura 3). Lo sviluppo di calcestruzzi ad alte prestazioni (3-5) ha permesso anche di migliorare in modo rilevante la durabilità dei calcestruzzi fino a poter garantire per



100 anni opere anche in condizioni ambientali severe (ponte di Vasco de Gama a Lisbona, Öresund Link tra Danimarca e Svezia ecc.). Anche per quanto riguarda la duttilità, una proprietà critica del calcestruzzo, l'uso di fibre metalliche in calcestruzzo ad alte prestazioni ha permesso di implementare queste proprietà di circa 300 volte passando da energie di frattura di 110 j/m² a 30.000 j/m². Tutte queste innovazioni permettono di prevedere un'evoluzione del settore delle costruzioni verso strutture più leggere e con un migliorato impatto ambientale. Nella Figura 4 sono riportati i valori di resistenza alla compressione ottenibili con materiali cementizi dall'inizio del Novecento. Come si può osservare, in un secolo, si è passati da 200 kg/cm² a oltre 2.000 kg/cm², ed esistono indicazioni che permettono di prevedere l'ottenimento di materiali cementizi con resistenze meccaniche ancora superiori (8.000 kg/cm²). È importante anche considerare che un materiale con resistenza alla compressione di oltre 2.000 kg/cm² è ottenibile in modo riproducibile e a livello industriale. Anche la resistenza alla flessione sta sviluppandosi in modo molto interessante. A partire dagli anni Ottanta i valori di resistenza alla flessione dei materiali cementizi sono notevolmente aumentati, grazie agli



studi sulla microstruttura e sulla riduzione dei difetti interni del materiale. È possibile oggi preparare materiali cementizi con resistenze alla flessione maggiori di 600 kg/cm², ed è prevedibile nei prossimi anni la produzione industriale di manufatti con resistenza alla flessione di oltre 2.000 kg/cm². Si tratta di un valore di grande interesse industriale, che può permettere di entrare in nuovi settori applicativi con materiali cementizi di spessore sottile (6, 7).

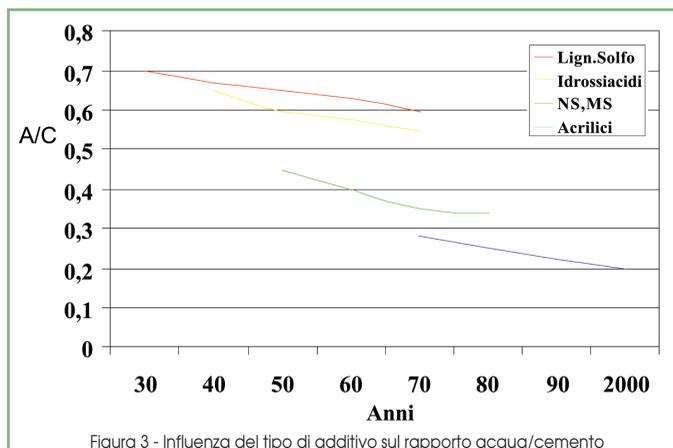
Influenza degli additivi per calcestruzzi autocompattanti (SCC)

I calcestruzzi autocompattanti rappresentano una classe di materiali cementizi innovativi con caratteristiche reologiche di fluidità che ne permettono la messa in opera senza vibrazione. Caratteristica peculiare di un materiale autocompattante è di mantenere un'elevata omogeneità durante la produzione, il trasporto e la messa in opera senza mostrare fenomeni di segregazione e di essudamento. Per la realizzazione di questa tecnologia sono attualmente indispensabili due classi di additivi: i superfluidificanti a base acrilica e gli agenti modificatori di viscosità. I polimeri acrilici etossilati giocano un ruolo importante anche in calcestruzzi ad alte prestazioni. L'azione principale di questi polimeri funzionali è di dare all'impasto cementizio un'elevata fluidità anche a bassi rapporti acqua/cemento.

Gli agenti modificatori di viscosità sono in gran parte prodotti polimerici (Tabella 3) e permettono di ottimizzare il bilanciamento tra deformabilità e resistenza alla segregazione riducendo la dipendenza delle caratteristiche dell'impasto dalle variazioni di composizione e di temperatura.

Materiali cementizi fotocatalitici

La tecnologia relativa alla fotocatalisi su semiconduttori ha raggiunto un elevato stadio di maturità tanto da essere accreditata fra le migliori nel campo dei "Metodi Avanzati di Ossidazione" (Advanced Oxidation Methods) applicati alla riduzione o eliminazione dell'inquinamento ambientale globale, riconosciuto



ADDITIVI E SCC: AGENTI MODIFICATORI DI VISCOSITÀ

BIOPOLIMERI: polisaccaridi ottenuti da piante/alghe attraverso fermentazione condotta attraverso batteri (Welan gum, Xanthan gum ecc.)

ORGANICI NATURALI modificati per via chimica (eteri di cellulosa, derivati del guaro ecc.)

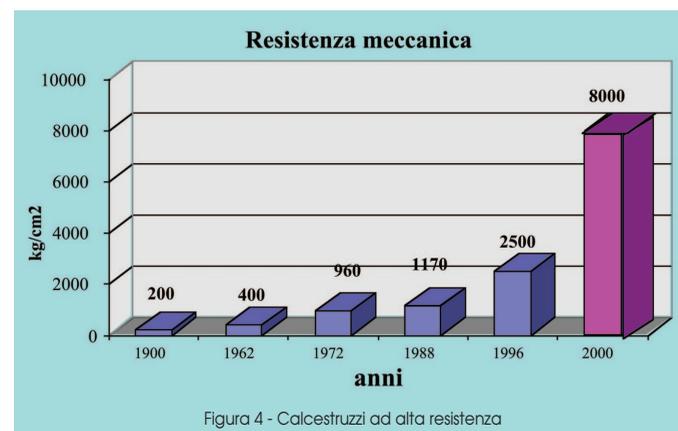
ORGANICI DI SINTESI (poliacrilati, poliossietilene ecc.)

INORGANICI DI SINTESI (silice colloidale)

ormai come un serio problema. Fra tutti i semiconduttori il TiO_2 è stato scelto come il fotocatalizzatore più interessante grazie alle seguenti proprietà: il forte potere ossidante che consegue all'assorbimento di luce, la sua inerzia chimica (resistente agli acidi e agli alcali concentrati), l'assenza di tossicità e il costo non proibitivo. Dal 1970 ad oggi sono stati effettuati studi importanti sulle proprietà del TiO_2 che ne hanno dimostrato l'efficacia in svariate applicazioni (8, 9). Il campo dove il TiO_2 ha dimostrato, però, in maniera sorprendente la sua straordinaria efficacia rimane quello della fotocatalisi per scopi ambientali. Queste applicazioni si basano sullo sfruttamento del forte potere ossidante del TiO_2 attivato con luce di lunghezza d'onda inferiore ai 380 nm e normalmente presente nella luce solare. Nonostante il TiO_2 assorba una porzione limitata dello spettro solare (componente UV), a questa sono tuttavia associati i fotoni aventi maggiore energia. Convertita in energia termica, l'energia dei fotoni, la cui lunghezza d'onda luminosa sia inferiore ai 400 nm, è circa equivalente a quella che si avrebbe ad una temperatura di 30.000 °C. La maggior parte dei componenti organici può essere "bruciata" a temperatura ambiente, nella ovvia ipotesi che la concentrazione del reagente sia abbastanza bassa (parti per milione). Inoltre, una grande varietà di composti inorganici tossici (ad esempio NO_x , CN^- , SO_2) sono efficacemente convertiti in composti accettabili dal punto di vista ambientale. Questo aspetto è fondamentale: il tipo di fotocatalisi di cui parliamo non si prefigge la produttività dei processi di sintesi per i quali sono necessarie strutture a nido d'ape particolari, bensì l'eliminazione di pochi ppm di inquinanti presenti nell'ambiente. Esiste una sinergia tra il biossido di titanio e il cemento che rende quest'ultimo un supporto inorganico ottimale per applicazioni ambientali (10-15). Vari composti foto-ossidabili, quali ad esempio NO_2 e SO_2 , hanno carattere acido e il cemento, come supporto avente caratteristiche basiche, possiede proprietà ideali per fissare in superficie

sia gli inquinanti reagenti, sia gli ioni prodotti nella reazione. Un esempio significativo di quanto sopra illustrato riguarda l'abbattimento degli NO_x . Risultati estremamente interessanti sono stati ottenuti con procedure sperimentali messe a punto da esperti di fotocatalisi (Cnr Ferrara), di qualità dell'aria (Centro di Ricerca di Ispra e il Cnr di Roma) e di emissioni inquinanti (ex I.C.I.T.E.). Tali risultati, ottenuti quindi da più laboratori indipendenti, dimostrano come sia possibile realizzare un abbattimento degli NO_x da 300 ppb a 100 ppb in 40', con un rapporto superficie-volume di 10. A Segrate (MI) l'applicazione del materiale fotocatalitico è stata effettuata su 220 m di una strada urbana, pari a circa 6.000 m^2 di superficie. Tale sperimentazione risulta essere forse la più estesa prova sul campo relativamente all'abbattimento di inquinanti. Un controllo in continuo sulla concentrazione di NO_x eseguito con un misuratore a chemiluminescenza ha mostrato un abbattimento che va dal 30 al 50% sulla strada cementizia a base di TiO_2 rispetto a quella coperta da asfalto tradizionale. Tali risultati devono essere considerati positivi considerando la limitata superficie fotocatalitica di esposizione.

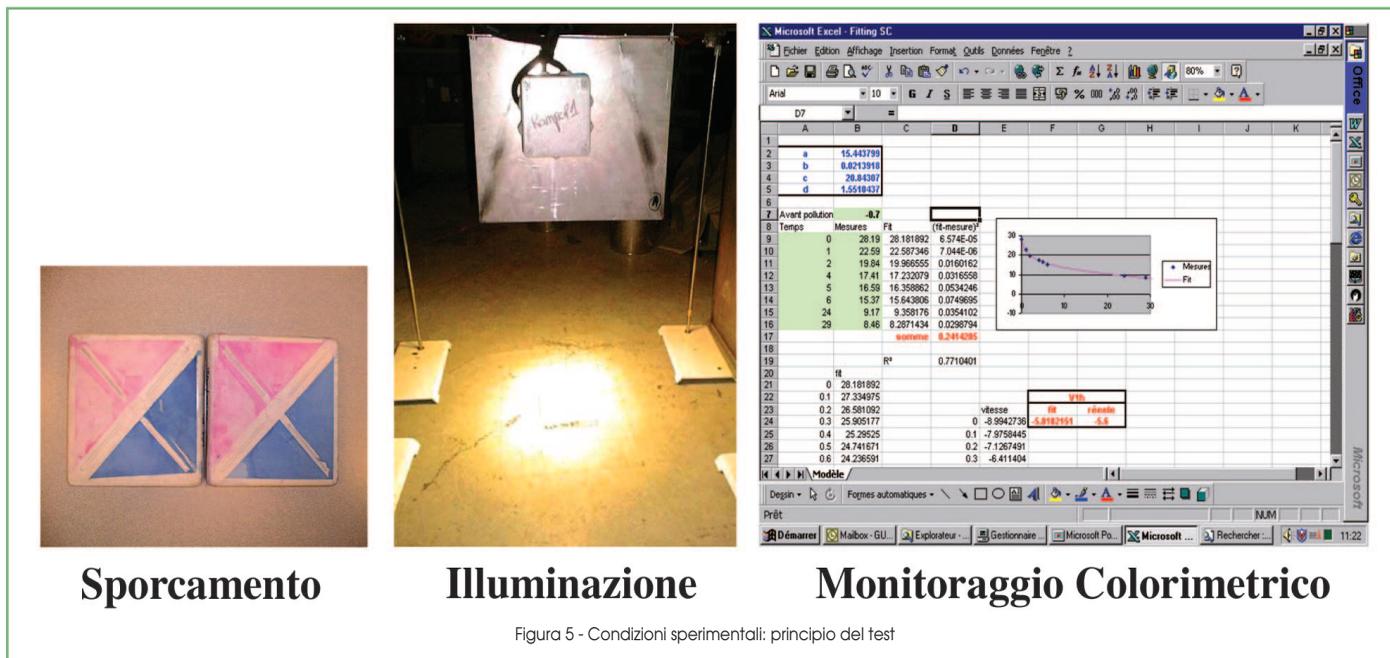
In Lombardia sono state verniciate con un rivestimento fotocatalitico una decina di abitazioni e ambienti interni con risultati positivi di mantenimento del colore iniziale dopo circa 6 anni dal trattamento. In laboratorio sono state condotte anche prove atte a dimostrare la fotodegradazione di substrati organici differenti su campioni di cemento bianco additivato con TiO_2 . In particolare è stata verificata la fotoossidazione del fenantrochinone (un composto colorato) su provini di malte cementizie contenenti TiO_2 . I campioni sono stati dapprima addizionati in modo omogeneo con uguali quantità di fenantrochinone (0,1 mg di secco



The Role of Chemistry in Inorganic Materials Field

The building field is one of the most important industries as economic value as materials use. In the last century concrete industry largely invested in process innovation, leading to great improvements in production costs, reduction of pollutant emissions e product quality.

ABSTRACT



per cm^2) e poi sottoposti ad irraggiamento. Dalle misure di riflettanza percentuale misurata a 450 nm, lunghezza d'onda di massimo assorbimento del fenantrocchinone adsorbito sul cemento, è stato confermato che dopo 8 ore di irraggiamento i campioni mostravano la totale scomparsa della colorazione gialla. I manufatti in cemento contenenti TiO_2 sono stati trattati con inquinanti organici colorati e successivamente sono stati sottoposti ad irraggiamento (Figura 5). Cicli ripetuti hanno dimostrato che le superfici recuperavano il loro aspetto originario dopo il trattamento con luce, indicando quindi che l'attività fotocatalitica del materiale rimane costante nel tempo. Con i cementi fotocatalitici è stato confezionato il calcestruzzo ad alte prestazioni per la Chiesa "Dives in Misericordia" (V. foto di apertura) a Roma consacrata nell'ottobre 2003.

Conclusioni

Nel XX secolo l'industria del cemento ha investito in modo massiccio nell'innovazione di processo. Questo sforzo ha permesso di ridurre i costi di produzione, ridurre le emissioni di polveri e di gas, migliorare la qualità del prodotto e rendere facile e automatico il controllo del processo produttivo. All'inizio del nuovo secolo si osserva un'accelerazione delle conoscenze di base maturate ed è iniziato il loro trasferimento verso discontinuità tecnologiche rilevanti. Le prospettive per nuove applicazioni sono numerose e promettenti. L'approccio multidisciplinare, già utilizzato con successo nella tecnologia dei polimeri, porterà a una nuova era con un salto tecnologico importante.

Bibliografia

- (1) V. Penttala, *ACI Materials Journal*, 1997, **94**(5), 409.
- (2) L. Cassar, Materiali cementizi innovativi, Seminario Fast "Materiali: Ricerca e Prospettive Tecnologiche alle Soglie del 2000, Milano, 10-14 novembre 1997.
- (3) S.P. Shah, *Material Technology of Concrete in the Future*, Betonwerk-Fertigteile - Technik 1993, **2**, 39.
- (4) H.H. Bache, *Design for Ductility in Concrete Technology: New Trends, Industrial Applications*, Rilem Proc. A. Aguado, R. Gettu, S.P. Shah (Eds.), 1995, **26**, 113.
- (5) O. Bonneau *et al.*, *Concrete International*, 1996, **8**(4), 47.
- (6) R. Di Maggio *et al.*, *PCT Patent Application WO 96/01234*.
- (7) G.L. Guerrini *et al.*, *Materials Engineering*, 1995, **6**(1-2), 167.
- (8) A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, *TiO₂ Photocatalysis - Fundamentals and Applications*, Bkc, Inc., Tokyo, 1999.
- (9) M. Kaneko, I. Okura, *Photocatalysis - Science and Technology*, Kodansha Ltd, Tokyo, 2002.
- (10) L. Cassar *et al.*, Materiali cementizi innovativi, Seminario Fast "Materiali: Ricerca e Prospettive Tecnologiche alle Soglie del 2000, Milano, 10-14 novembre 1997.
- (11) L. Cassaret *et al.*, *L'Industria Italiana del Cemento*, 2000, **751**, 160.
- (12) *European Patent N° 946450*, Italcementi SpA, 1999.
- (13) *US Patent N° 6,117,229*, Italcementi SpA, 2000.
- (14) *WO 01/00541*, Italcementi SpA, 2001.
- (15) L. Cassar *et al.*, White Cement for Architectural Concrete Possessing Photocatalytic Properties, 11th International Congress on the Chemistry of Cement, Durban (ZA), May 11-16, 2003.