

Abstract

Studio degli effetti dell'aggiunta di alloisiti funzionalizzate su cementi a base di magnesio

Study of the effects of the addition of functionalized halloysite on magnesium-based cements

Candidato: Andrea Bolognesi (andrea.bolognesi1@stud.unifi.it)

Relatore: Francesca Ridi (francesca.ridi@unifi.it)

Correlatore: Piero Baglioni (piero.baglioni@unifi.it)

Questo lavoro di tesi si inserisce nel contesto della ricerca di formulazioni cementizie innovative, alternative al cemento Portland. In particolare sono state studiate le proprietà di impasti cementizi a base di silicati di magnesio. A seguito della reazione di idratazione di miscele di periclasi (MgO) reattivo e silice (SiO₂) questi sistemi formano una fase idrata, il silicato idrato di magnesio (MSH) che ha proprietà leganti analoghe al silicato idrato di calcio (CSH) presente nei comuni cementi Portland. I cementi a base di MSH hanno proprietà interessanti sia perché possono essere prodotti con emissioni minime di CO₂ (a differenza del Portland) sia perché possono essere utilizzati in applicazioni specifiche, dove è richiesto un pH non troppo alcalino (ad esempio nel contenimento di rifiuti radioattivi). La principale limitazione del loro utilizzo sta nelle proprietà meccaniche inferiori rispetto al cemento tradizionale.

In questo lavoro di tesi è stato valutato l'effetto dell'aggiunta di nanotubi allumino-silicatici naturali (alloisiti, HNT) sulla reazione di idratazione e sulla formazione delle fasi idrate di miscela MgO+SiO₂. Inoltre le HNT sono state funzionalizzate superficialmente aggiungendo un gruppo fosfato (HNT-PO₄). È noto infatti che l'aggiunta di additivi a base di fosfato (in particolare esametafosfato di sodio) permette di ridurre l'acqua necessaria per ottenere impasti lavorabili, con un conseguente miglioramento delle proprietà meccaniche. La presenza di strutture 1D all'interno degli impasti è una procedura già nota nell'industria cementizia per migliorare le proprietà meccaniche dei materiali. Queste proprietà dovrebbero essere ulteriormente migliorate mediante l'aggiunta dei gruppi funzionali fosfato. La funzionalizzazione è stata realizzata mediante due diverse sintesi. La prima è stata eseguita utilizzando come reattivi 4-bromobutirilcloruro e acido fosforico, con trietilammina come catalizzatore; nella seconda invece sono stati usati come reagenti APTES, ε-caprolattone ed infine ossicloruro di fosforo. La resa di queste reazioni è stata valutata mediante spettri FTIR, mentre per quantificare il fosforo legato abbiamo sottoposto i campioni ad un'analisi ICP-AES.

Successivamente sono stati preparati i due campioni di cemento, idratando MgO e SiO₂ miscelati rispettivamente con HNT e con HNT-PO₄. Questi campioni sono stati studiati mediante DSC, DTG, XRD, FTIR e misure di pH nel corso della reazione di idratazione e confrontati con un impasto di solo MgO+SiO₂ per poter osservare le differenze dovute a questi due nanotubi. Mediante gli spettri IR, i diffrattogrammi XRD e i termogrammi DTG abbiamo notato che il campione di cemento con HNT presenta una maggiore quantità di brucite (Mg(OH)₂) e di MSH. Il campione contenente HNT-PO₄ mostra inizialmente una minor produzione di queste fasi idrate, che però aumentano nel periodo successivo, fino a presentare una maggior quantità di MSH e ad uguagliare la quantità di brucite (rispetto al campione con HNT non modificate). Per entrambi i campioni osserviamo che la cinetica di idratazione non varia molto rispetto quella del cemento senza additivi. I valori di pH in presenza di HNT e HNT-PO₄ sono risultati leggermente maggiori rispetto al campione non additivato durante tutto il corso dell'idratazione.

Alla fine di tutte queste analisi possiamo constatare che HNT e HNT-PO₄ possono essere, soprattutto il secondo, additivi molto promettenti per poter migliorare le proprietà dei cementi a base di ossido di magnesio. Sono però necessarie delle prove di indentazione per poter osservare gli effetti di questi due additivi sulle proprietà meccaniche del materiale.