

Università Degli Studi di Padova
Dipartimento di Scienze Chimiche
Laurea Triennale in Scienza dei Materiali

Materiali Cementizi Sostenibili ed Economia Circolare

Un'analisi di vari tipi di materiali cementizi e le loro proprietà

Relatore: Prof. Valentini Luca

Laureando: Fabris Giulio
n° 1104384

Impatto ambientale del cemento Portland

Produzione di cemento portland:

- Materiale tra i più prodotti globalmente (primo tra tutti il calcestruzzo)
- Responsabile del 3-4% delle emissioni totali di CO₂
- La domanda e produzione è destinata a crescere nei paesi in via di sviluppo

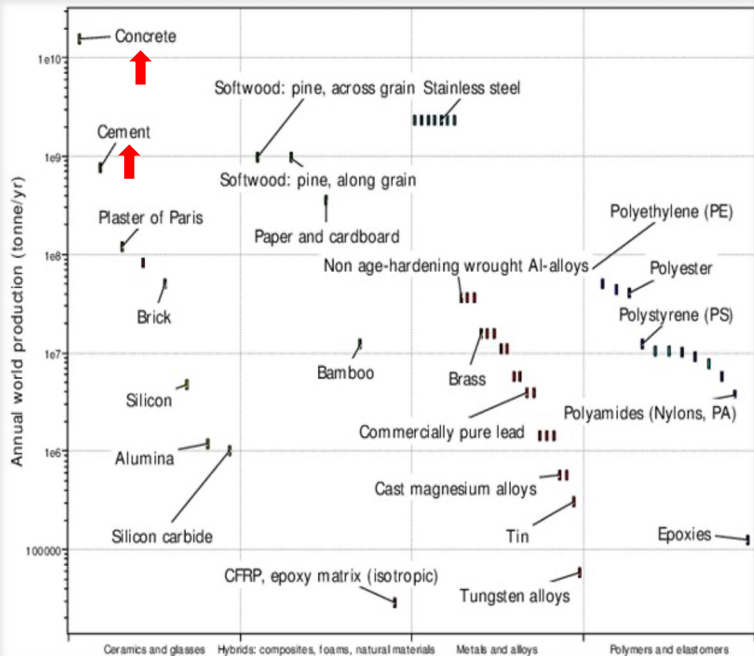


Figura 1: Produzione annuale dei materiali principalmente usati [1]

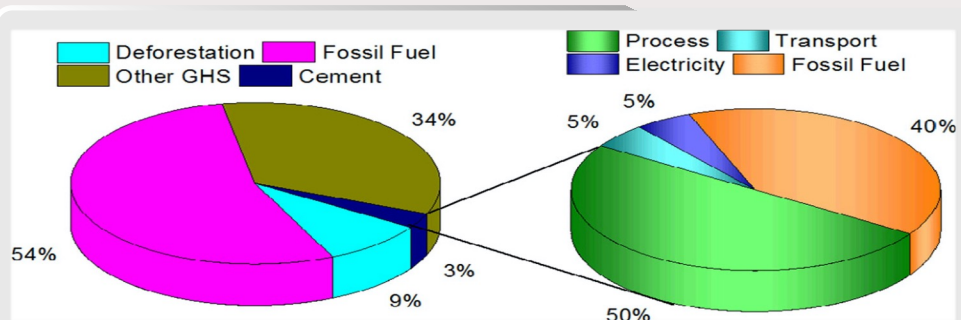


Figura 2: Emissioni di CO₂ generali e specifiche rispetto i processi di produzione del cemento [2]

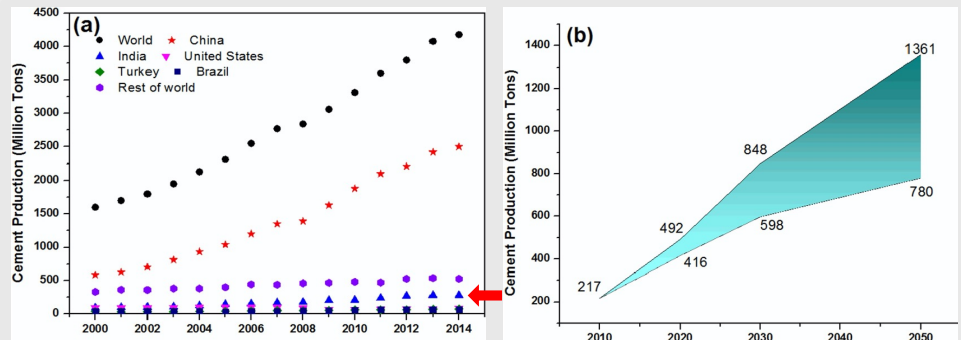


Figura 3: Produzione di cemento annuale per nazione e proiezione della domanda di cemento in India (secondo stato produttore) [3]

Materiali presi in analisi

SCM

Classe di materiali che vengono aggiunti al cemento Portland riducendone la frazione totale



Figura 4 : Vari tipi di SCM[4]

AAM

Classe di materiali che sviluppano proprietà di leganti attraverso un attivazione alcalina eliminando completamente l'utilizzo del cemento Portland

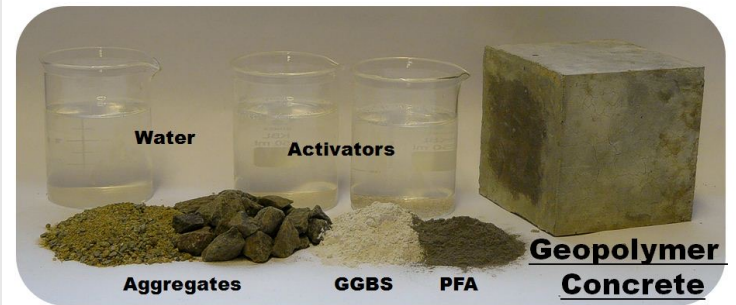


Figura 5 : Componenti per sintesi di cemento a base di AAM [5]

SCM - Supplementary Cementing Materials

Gli SCM sono una categoria di materiali utilizzati in aggiunta al cemento Portland .
Le miscele così ottenute prendono il nome di blended cements e questi hanno come scopo:

- Diminuire la frazione totale di cemento Portland così da ridurre le emissioni di CO₂ dovute alla calcinazione
- Riutilizzo di materiali di scarto industriali
- Mantenimento (o miglioramento) delle caratteristiche meccaniche

Gli SMC presentano proprietà comuni quali:

- Elementi chimici analoghi al cemento Portland
- Attività pozzolanica
- Granulometria fine



Figura 6 – SCM provenienti da scarti industriali [6]

SMC – Fisica e chimica degli SMC

Due importanti caratteristiche che coinvolgono gli SCM sono:

- 1** **FISICA → Filler effect:**
 I blended cements hanno velocità d'idratazione più rapida rispetto al cemento Portland data effetti di:
- 1) **Diluizione fasi:** l'aggiunta di SMC provoca una sotto-saturazione (essendo w/c costante), ciò rende più disponibili in concentrazione i reagenti reattivi
 - 2) **Nucleazione:** le particelle di SCM presenti fungono da ulteriori substrati e superfici che stimolano un'ulteriore nucleazione eterogenea

- 2** **CHIMICA → Reazione pozzolanica:**
 L'aggiunta di SCM che contengono alluminosilicati porta alla formazione di ulteriori prodotti d'idratazione reagendo con l'idrossido di calcio presente nel sistema (portlandite)

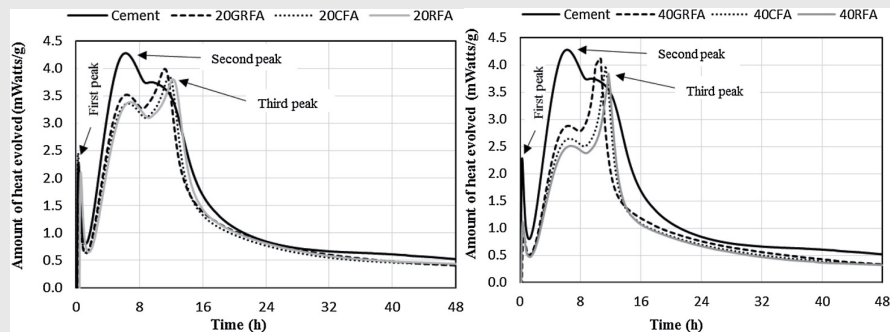


Figura 7 – Grafici relativi alle curve di calore rilasciato rispetto diverse composizioni chimiche di SMC (fly ash) a diverse concentrazioni in peso [7]

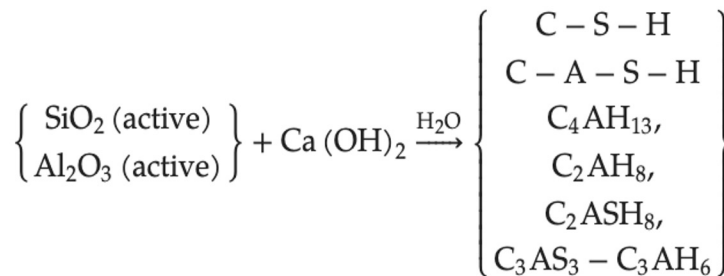
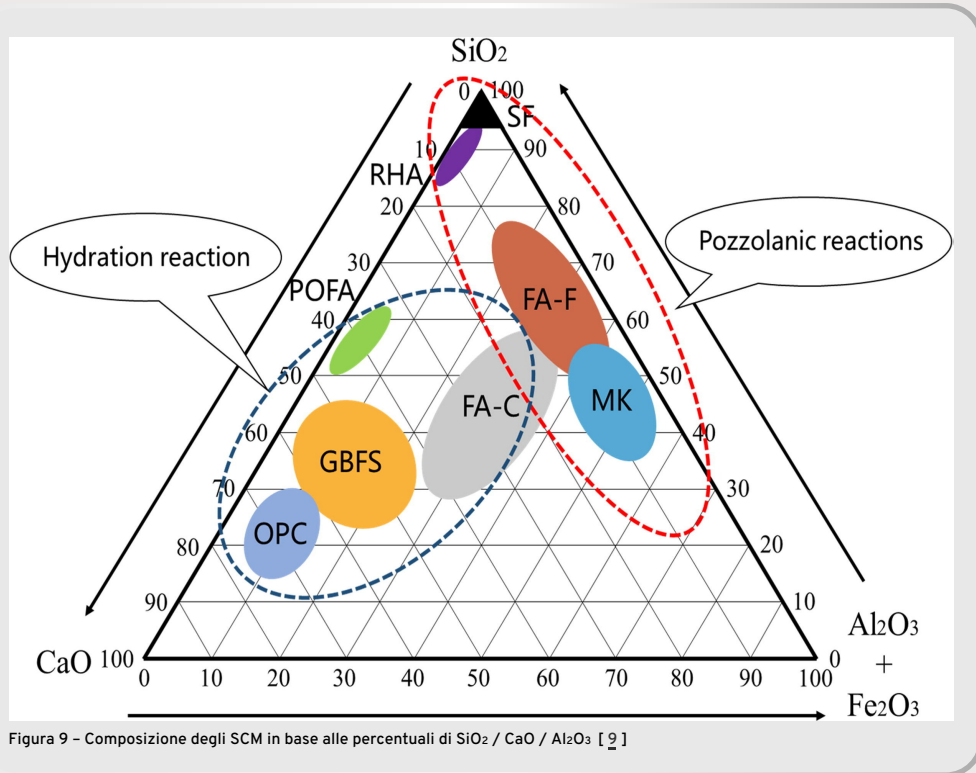


Figura 7 – Schematizzazione della reazione pozzolanica con alcuni e tra i più importanti prodotti di reazione [8]

SMC- Tipologie di SMC

Alcune tipologie di SCM che verranno viste più in dettaglio:

1. Fumo di silice (SF)
2. Rice husk ashes (RHA)
3. Scorie d'altoforno (GGBS)
4. Fly ash (FA-F / FA-C)
5. Metakaolinite (MK)



SCM 1- Fumi di silice (SiO_2)

- Scarti industriali della produzione di silicio metallico
- Prodotte 1,5 tonnellate l'anno
- Principalmente composti da $\text{SiO}_2 \approx 90-95\%$
- Pericolosi a causa delle particelle ultrafini di cui sono composti

1) Caratteristiche chimico/fisiche:

- SiO_2 in fase principalmente amorfa
- Particelle sferiche
- Ampia superficie e dimensioni ridotte
- Attività pozzolanica

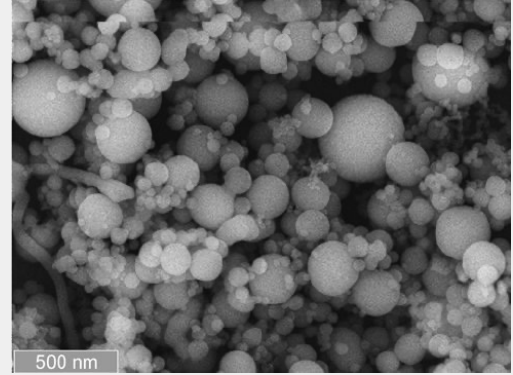


Figura 10 – SEM silica fumes [10]

2) Caratteristiche meccaniche:

➤ Resistenza a compressione:

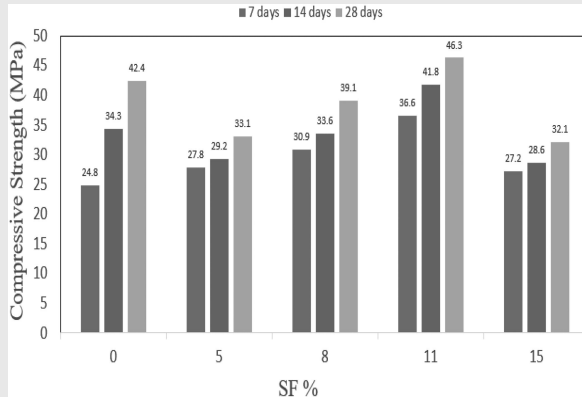


Figura 11 – Resistenza a compressione per miscele SF [11]

➤ Altre proprietà: [23]

SCM Type	Silica fume	
Water requirements	↑	Alta reattività rapido consumo di acqua
Workability	↓	Particelle ultrafini aumentano la viscosità
Air content	↓	La densità degli aggregati non lascia volume libero per l'aria
Heat of hydration	—	Principalmente dovuto all'aggregato Portland
Setting time	—	Influenza dalle particelle di cemento più grandi in dimensione

Figura 12 – SMC e proprietà (parziale)

SCM 2- Rice Husk Ash (SiO_2)

- Scarto secondario ottenuto dalla combustione degli strati esterni del riso
- Prodotte 120 milioni di tonnellate all'anno di scarto primario
- Scarto primario usato come combustibile, il 20-25% è scarto secondario
- Principalmente composto da $\text{SiO}_2 \approx 90\%$

1) Caratteristiche chimico/fisiche:

- SiO_2 presente in fase amorfa
- Alta area superficiale
- Particelle porose, non uniformi a grana grossa (macinazione)
- Attività pozzolanica

2) Caratteristiche meccaniche:

- Resistenza a compressione:

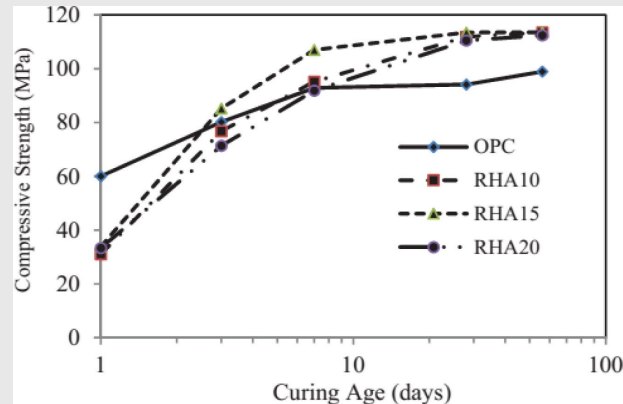


Figura 14 – Resistenza a compressione con aggiunte di RHA [14]

- Altre proprietà : [23]

SCM Type	Rice Hull Ash	
Water requirements	↑	Particelle agglomeranti necessitano più acqua per disperdersi
Workability	↓ *	La richiesta di H_2O rende il cemento meno lavorabile (variabile)
Air content	↓	L'attività pozzolanica crea una microstruttura più densa
Heat of hydration	↓	Ridotto dall'attività pozzolanica
Setting time	↑ **	Dipende dalla dimensione delle particelle (variabile)

Figura 15 – SMC e proprietà (parziale)

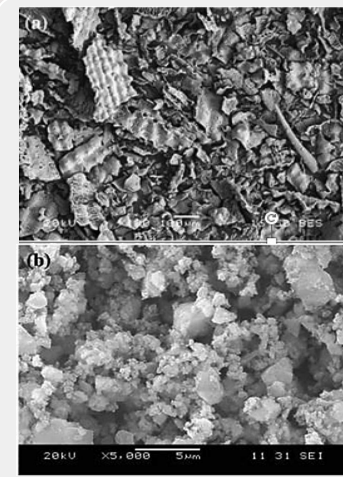


Figura 13 - SEM Rice Husk Ash prima e dopo macinazione [13]

SCM 3- GGBS (CaO/SiO_2)

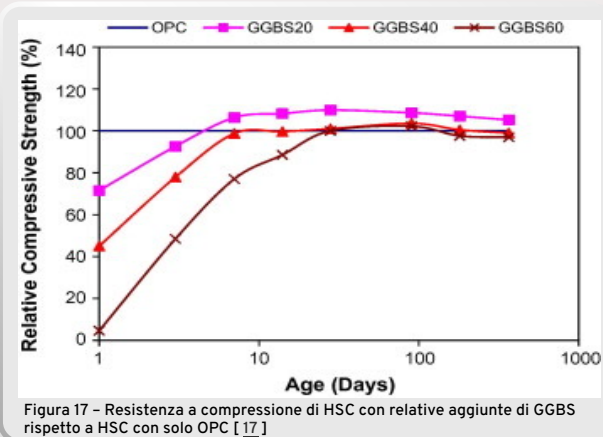
- GGBS : scarti primari della produzione d'acciaio
- Prodotte 300-360 milioni di tonnellate l'anno
- Composti da 37-50% CaO , 28-41% SiO_2 , 5-14% Al_2O_3
- Sottoprodotti amorfizzati per rapido raffreddamento e macinati

1) Caratteristiche chimico/fisiche:

- Distribuzione granulometrica irregolare
- Fasi altamente amorphe e reattive
- Attività idraulica
- Attività pozzolanica

2) Caratteristiche meccaniche:

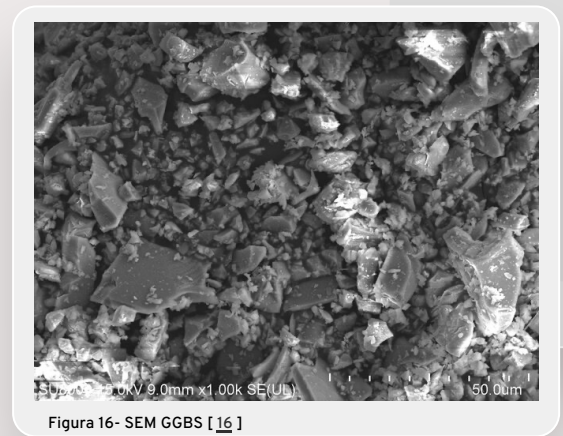
➤ Resistenza a compressione:



➤ Altre proprietà : [23]

SCM Type	Ground slag	
Water requirements	↓	Particelle a superficie liscia reazione ritardata
Workability	↑	Meno richiesta di H_2O rende il cemento più lavorabile
Air content	↓	L'attività pozzolanica crea una microstruttura più densa
Heat of hydration	↓	Ridotto dall'attività pozzolanica
Setting time	↑	Reazione con H_2O più lenta rispetto al cemento Portland

Figura 18 - SMC e proprietà (parziale)



SCM 4 - Fly ash ($\text{SiO}_2/\text{AlO}_3/\text{CaO}$)

- Scarti delle centrali termoelettriche
- Prodotte 750 milioni di tonnellate all'anno
- Principalmente composti da SiO_2 e AlO_3 (class F) o SiO_2 e CaO (class C)

1) Caratteristiche chimico/fisiche:

- Fase amorfa tra il 50-90%
- Particelle sferica
- Alta area superficiale
- Reazioni pozzolaniche

2) Caratteristiche meccaniche:

➤ Resistenza a compressione:

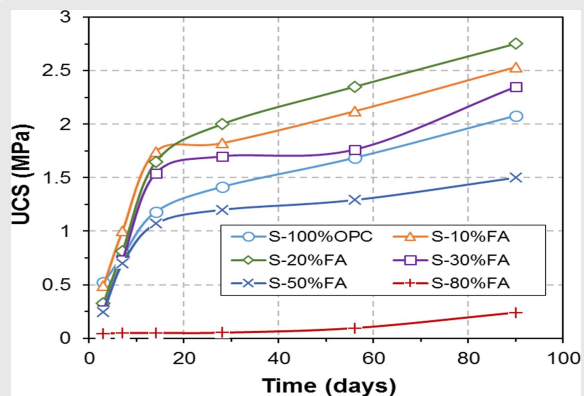


Figura 20 - Resistenza a compressione per varie % di SF [20]

➤ Altre proprietà [23]

SCM Type	Class F fly ash	
Water requirements	↓	Particelle sferiche aumentano la fluidità del cemento fresco
Workability	↑	Meno richiesta di H_2O rende il cemento più lavorabile
Air content	↓	L'attività pozzolanica crea una microstruttura più densa
Heat of hydration	↓	Ridotto dall'attività pozzolanica
Setting time	↑	Reazione con H_2O più lenta rispetto al cemento Portland

Figura 21 - SMC e proprietà (parziale)

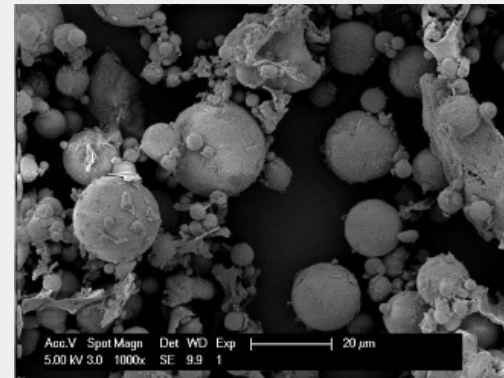


Figura 19 - SEM fly ash [19]

SCM 5- Metakaolinite ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)

- La calcinazione della kaolinite genera H_2O
- Processo termico tra 700-800 °C
- Alta disponibilità globale

1) Caratteristiche chimico/fisiche:

- Rapporto Si-Al 1:1
- Attività pozzolanica
- Fase amorfa
- Alta area superficiale

2) Caratteristiche meccaniche:

➤ Resistenza a compressione:

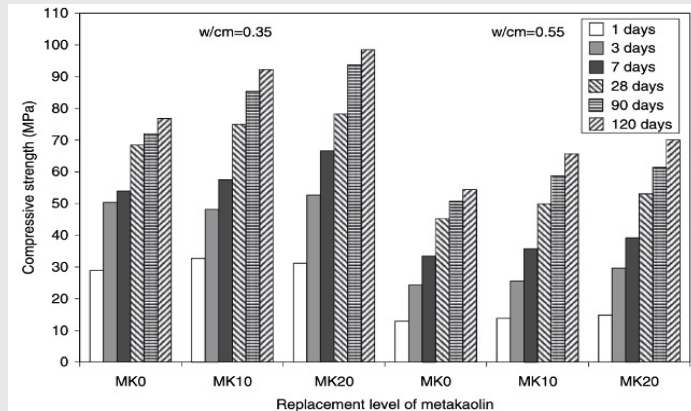


Figura 23 - Resistenza a compressione per diverse % di MK a diversi rapporti w/c [23]

➤ Altre proprietà : [23]

SCM Type	Metakaolin	
Water requirements	↑	L'alta reattività consuma velocemente H_2O
Workability	↓	Aumenta la coesione tra particelle
Air content	↓	L'attività pozzolanica crea una microstruttura più densa
Heat of hydration	↓	Ridotto dall'attività pozzolanica
Setting time	—	In base alla composizione ho risultati alterni il processo di idratazione risulta particolarmente complesso e interdependente

Figura 24 - SMC e proprietà (parziale)

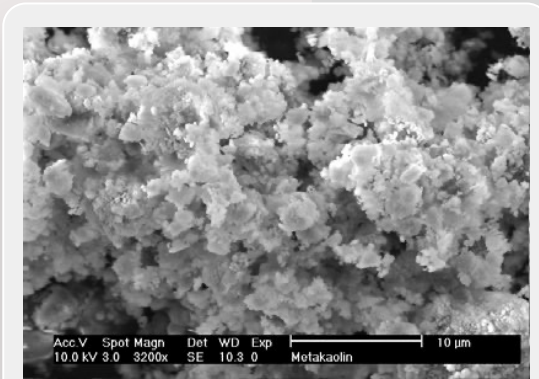


Figura 22 - SEM Metakaolinite [22]

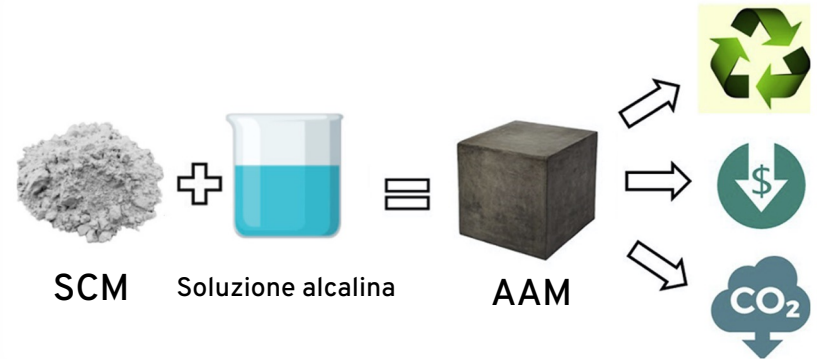
AAM – Alkali-Activated Materials

Categoria di materiali prodotta a partire da alluminosilicati amorfi (SCM):

- Non utilizzano cemento Portland per la reazione
- Inerti in H_2O diventano reattivi in soluzioni a $pH > 13$

Gli AAM presentano le seguenti proprietà :

- Diminuiscono sensibilmente la produzione di CO_2
- Sottoprodotti come reagenti di partenza (SCM)

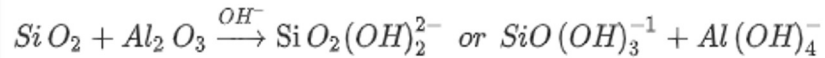


AAM - Reazioni e prodotti d'idratazione

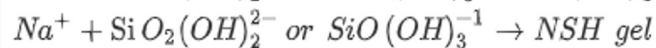
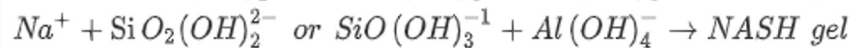
Attivatori alcalini

- (K)/ NaOH
 - (K)/ $\text{Na}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
- _____ → con tutti gli SCM
- Na_2CO_3
 - (K)/ Na_2SO_4
- _____ → con SCM molto reattivi

Stage 1: Dissolution of SiO_2 and Al_2O_3 in alkali solution:



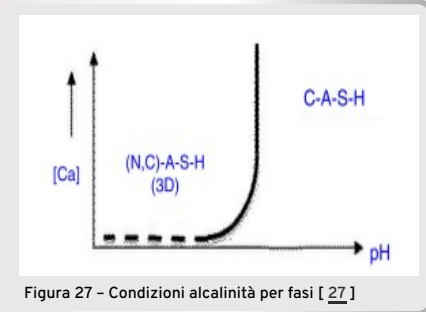
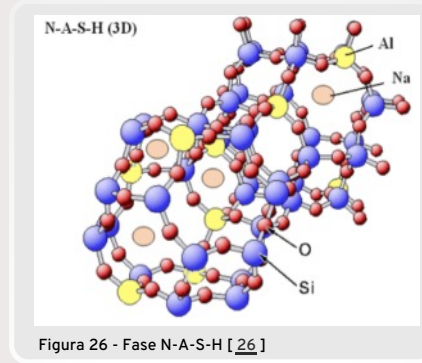
Stage 2: Precipitation reactions:



AAM - Prodotti d'idratazione

Prodotti d'interesse che si formano sono i seguenti :

- Fase N-A-S-H
- Fase C-A-S-H (in alta presenza di Ca^+ reattivo)
- Prodotti di carbonatazione (trona, thermonatrite gaylussite, pirssonite) a seconda del SCM di partenza



I carbonati alcalini idrati tendono a dare fenomeno di efflorescenza:

- Processo sia superficiale che interno
- Reazione dovuta ad eccesso di soluzione alcalina con CO_2 esterna
- Fenomeno estremamente espansivo

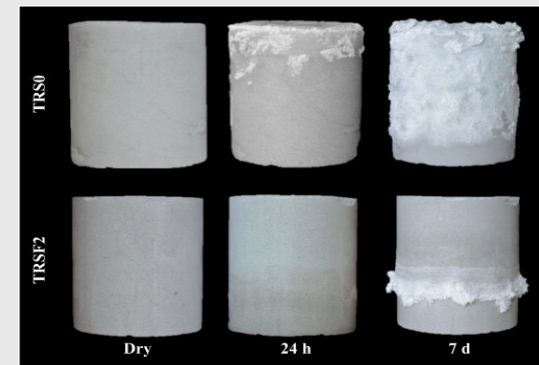


Figura 28- Formazione efflorescenze [28]

AAM - Proprietà meccaniche

I rapporti elementari presi in considerazione modificando la microstruttura hanno effetto sulle proprietà meccaniche

Valori fuori range:

- Minori: pH troppo basso non attiva la reazione
- Maggiori; eccesso di attivatore favorisce efflorescenza

$$0.6 < \frac{\text{Na}}{\text{Al}} < 1$$

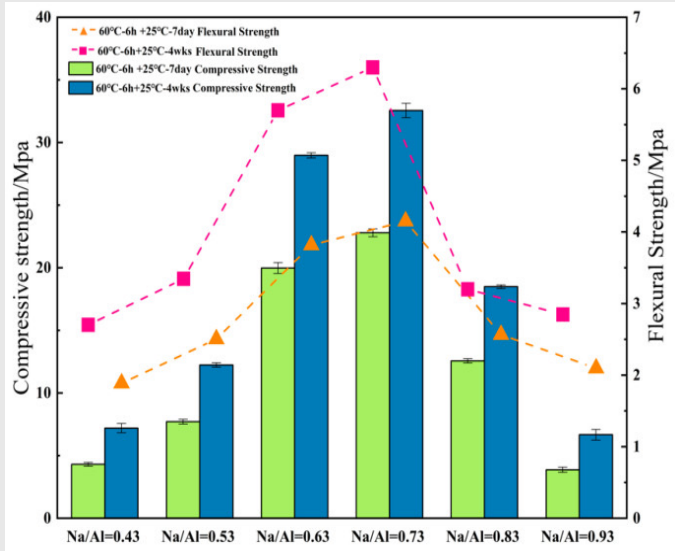


Figura 29- Effetto dato da rapporto tra attivatore e reagente [29]

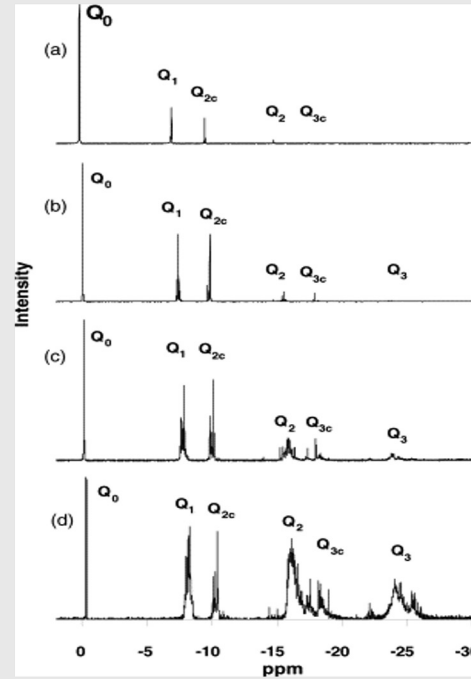


Figura 30 - Picchi delle specie presenti a rapporti Si/Na di a) 0.5 b) 1.0 c) 1.5 d) 2.0 [30]

$$\frac{\text{Si}}{\text{Na}}$$

Rapporto rispetto la quantità di silicio nell'attivatore, utilizzare Na₂SiO₅ piuttosto che NaOH porta a più formazione di fase NASH

AAM - Proprietà meccaniche

In generale sono meno lavorabili:

- la soluzione alcalina risulta più viscosa del H_2O utilizzata nel cemento Portland
- I fluidificanti PCE non sono molto efficienti

La resistenza a compressione varia dalla composizione :

- In generale risultano aumentare la resistenza meccanica a temperature più alte
- I rapporti elementari vanno ad influire considerevolmente sul risultato finale

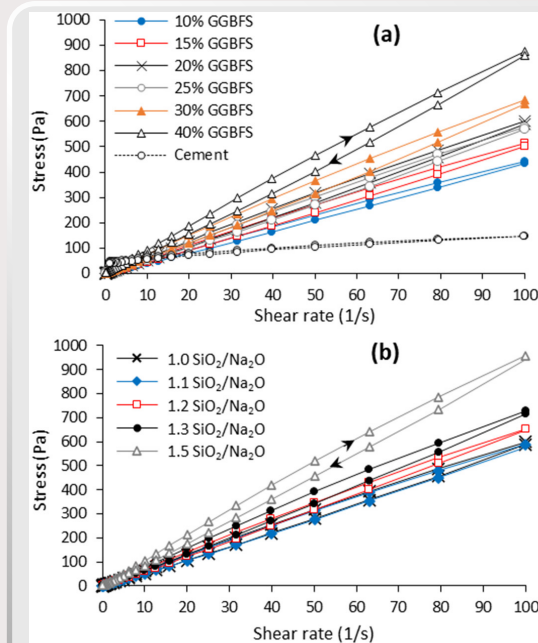


Figura 31 - Reologia di vari tipi di AAM rispetto OPC [31]

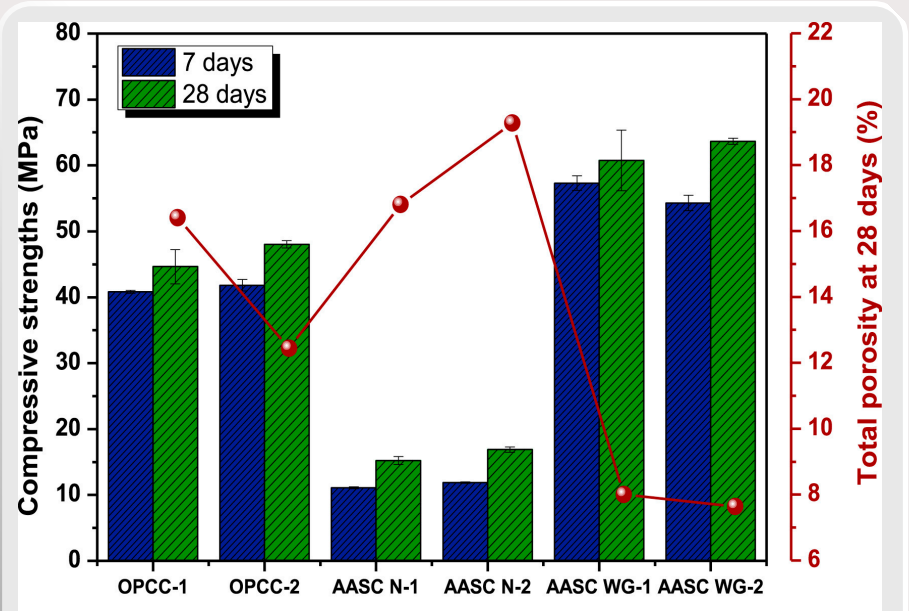


Figura 32 - Resistenza a compressione rispetto cemento Portland in funzione del attivatore AASC-N (NaOH) AASC-WG (NaSi) [32]

Bibliografia

- Figura 1 - [Ghenai, Chaouki. \(2012\). Life cycle assessment of Packaging Materials for Milk and Dairy Products. International Journal of Thermal and Environmental Engineering](#)
- Figura 2 - [Ismail Amer, Mohamed Kohail, M.S. El-Feky, Ahmed Rashad, Mohamed A. Khalaf. \(2021\). A review on alkali-activated slag concrete, Ain Shams Engineering Journal Volume 12, Issue 2, Pages 1475-1499](#)
- Figura 3 - [P.V. Nidheesh, M. Suresh Kumar. \(2019\). An overview of environmental sustainability in cement and steel production, Journal of Cleaner Production, Volume 231, Pages 856-871](#)
- Figura 4 - <https://ec.europa.eu/programmes/erasmus-plus/project-result-content/042f8e7c-4475-4d7f-bb07-76ded4bc92b2/IT-Modulo%201.2%20-%20Documento%20Didattico%20-%20IMC.pdf>
- Figura 5 - <https://blogs.qub.ac.uk/geopolymer/geopolymer-background/>
- Figura 6 - [ACM Chemestires – Concrete 101 \(Concrete Technology Videos\)](#)
- Figura 7 - [Farzad Moghaddam, Vute Sirivatnanon, Kirk Vessalas \(2019\)- The effect of fly ash fineness on heat of hydration, microstructure, flow and compressive strength of blended cement pastes](#)
- Figura 8 - [Golewski, G.L. The Role of Pozzolanic Activity of Siliceous Fly Ash in the Formation of the Structure of Sustainable Cementitious Composites. *Sustain. Chem.* 2022, 3, 520-534](#)
- Figura 9 - [Keyu Chen, Dazhi Wu, Linling Xia, Qimao Cai, Zhenying Zhang, \(2021\). Geopolymer concrete durability subjected to aggressive environments – A review of influence factors and comparison with ordinary Portland cement, Construction and Building Materials, Volume 279](#)
- Figura 8 - <https://www.norchem.com/>
- Figura 9 - [Snellings, Ruben & Mertens, Gilles & Elsen, Jan. \(2012\). Supplementary Cementitious Materials. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 74. 211-278](#)
- Figura 10 - [Sudhansu Tak, Priyanshu Gupta, Alok Kumar, A. Sofi, Chin Mei Yun. \(2023\) Effect of using silica fume as a partial replacement of cement in concrete. Materials Today: Proceedings.](#)
- Figura 11 - Taylor, Peter C., and Gerald F. Voigt. *Integrated materials and construction practices for concrete pavement: A state-of-the-practice manual*. No. FHWA HIF-07-004. United States. Federal Highway Administration. Office of Pavement Technology, 2007.
- Figura 12 - <https://www.gurucorporation.in/product/rice-husk-ash/>
- Figura 13 - [Ayesha Siddika, Md. Abdullah Al Mamun, Rayed Alyousef, Hossein Mohammadhosseini, State-of-the-art-review on rice husk ash: A supplementary cementitious material in concrete, Journal of King Saud University - Engineering Sciences, Volume 33, Issue 5, 2021, Page](#)
- Figura 14 - [Christopher Fapohunda, Bolatito Akinbile, Ahmed Shittu, Structure and properties of mortar and concrete with rice husk ash as partial replacement of ordinary Portland cement – A review, \(2017\), International Journal of Sustainable Built Environment](#)
- Figura 15 - Taylor, Peter C., and Gerald F. Voigt. *Integrated materials and construction practices for concrete pavement: A state-of-the-practice manual*. No. FHWA HIF-07-004. United States. Federal Highway Administration. Office of Pavement Technology, 2007.
- Figura 16 - [Chen, Sung-Ching & Lin, Wei-Ting & Lin, Kae-Long & Huang, Po-Yu. \(2021\). A study on the mixed properties of green controlled low strength cementitious. Materials Science-Poland. 39](#)
- Figura 17 - [M.A. Megat Johari, J.J. Brooks, Shahid Kabir, Patrice Rivard, Influence of supplementary cementitious materials on engineering properties of high strength concrete, Construction and Building Materials, Volume 25, Issue 5, 2011, Pages 2639-2648](#)

Bibliografía

- Figura 18- Taylor, Peter C., and Gerald F. Voigt. *Integrated materials and construction practices for concrete pavement: A state-of-the-practice manual*. No. FHWA HIF-07-004. United States. Federal Highway Administration. Office of Pavement Technology, 2007.
- Figura 19 - [Snellings, Ruben & Mertens, Gilles & Elsen, Jan. \(2012\). Supplementary Cementitious Materials. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 74. 211-278](#)
- Figura 20 - [Haigiang Jiang, Hongshun Yi, Erol Yilmaz, Shiwei Liu, Jingping Qiu, Ultrasonic evaluation of strength properties of cemented paste backfill: Effects of mineral admixture and curing temperature. Ultrasonics, Volume 100, 2020](#)
- Figura 21 - Taylor, Peter C., and Gerald F. Voigt. *Integrated materials and construction practices for concrete pavement: A state-of-the-practice manual*. No. FHWA HIF-07-004. United States. Federal Highway Administration. Office of Pavement Technology, 2007.
- Figura 22 - [Olawale, Margaret. \(2013\). Syntheses, Characterization and Binding Strength of Geopolymers: A Review. International Journal of Materials Science and Applications. 2. 185-193.](#)
- Figura 23 - [Salahudeen, Nurudeen & Ahmed, Abdulkarim & Al-Muhtaseb, Ala'a & Dauda, Mohammed & Waziri, Saidu & Jibril, Baba. \(2015\). Synthesis and Characterization of Micro-Sized Silica from Kankara Kaolin. 19.](#)
- [Fonte 23 - Khan SU, Nuruddin MF, Ayub T, Shafiq N. Effects of different mineral admixtures on the properties of fresh concrete. ScientificWorldJournal. 2014 Feb 18;2014:986567. doi: 10.1155/2014/986567. PMID: 24701196; PMCID: PMC3948672](#)
- Figura 24 - Taylor, Peter C., and Gerald F. Voigt. *Integrated materials and construction practices for concrete pavement: A state-of-the-practice manual*. No. FHWA HIF-07-004. United States. Federal Highway Administration. Office of Pavement Technology, 2007
- Figura 25 - [García-Lodeiro, Ines & Palomo, Angel & Fernández-Jiménez, Ana. \(2015\). An overview of the chemistry of alkali-activated cement-based binders](#)
- [Figura 26- Carrasco, Manuel & Puertas, F.. \(2017\). Alkaline activation of different aluminosilicates as an alternative to Portland cement: Alkali activated cements or geopolymers. Revista Ingeniería de Construcción. 32. 5-12.](#)
- [Figura 27 - García-Lodeiro, Ines & Palomo, Angel & Fernández-Jiménez, Ana. \(2015\). An overview of the chemistry of alkali-activated cement-based binders.](#)
- [Figura 28 - Zuhua Zhang, John L. Provis, Andrew Reid, Hao Wang, Fly ash-based geopolymers: The relationship between composition, pore structure and efflorescence, Cement and Concrete Research, Volume 64, 2014, Pages 30-41](#)
- [Figura 29 - Wang H, Wu H, Xing Z, Wang R, Dai S. The Effect of Various Si/Al, Na/Al Molar Ratios and Free Water on Micromorphology and Macro-Strength of Metakaolin-Based Geopolymer. Materials \(Basel\). 2021](#)
- [Figura 30 - Peter Duxson, John L. Provis, Grant C. Lukey, Seth W. Mallicoat, Waltraud M. Kriven, Jannie S.J. van Deventer, Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Applied Polymer Science, Volume 144, 2007, Pages 1-13](#)
- [Figura 31 - Mohammed Fouad Alnahhal, Taehwan Kim, Ailar Hajimohammadi, Distinctive rheological and temporal viscoelastic behaviour of alkali-activated fly ash slag pastes: A comparative study with cement paste, Cement and Concrete Research, Volume 144, 2021](#)
- [Figura 32 - Wang H, Wu H, Xing Z, Wang R, Dai S. The Effect of Various Si/Al, Na/Al Molar Ratios and Free Water on Micromorphology and Macro-Strength of Metakaolin-Based Geopolymer. Materials \(Basel\). 2021](#)
- [Figura 33 - E. Batuecas, I. Ramón-Álvarez, S. Sánchez-Delgado, M. Torres-Carrasco, Carbon footprint and water use of alkali-activated and hybrid cement mortars, Journal of Cleaner Production, Volume 319, 2021](#)
- [Figura 34 - Ismail Amer, Mohamed Kohail, M.S. El-Feky, Ahmed Rashad, Mohamed A. Khalaf, A review on alkali-activated slag concrete, Ain Shams Engineering Journal, Volume 12, Issue 2, 2021, Pages 1475-1499](#)

Approfondimento AAM e SMC - Impatto ambientale

LCA: metodologia standardizzata per valutare l'impatto ambientale di prodotti/processi durante il ciclo di vita

GWP: sviluppato dal Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) e costantemente aggiornato, indicatore del potenziale riscaldamento globale e misurato in kg di CO₂

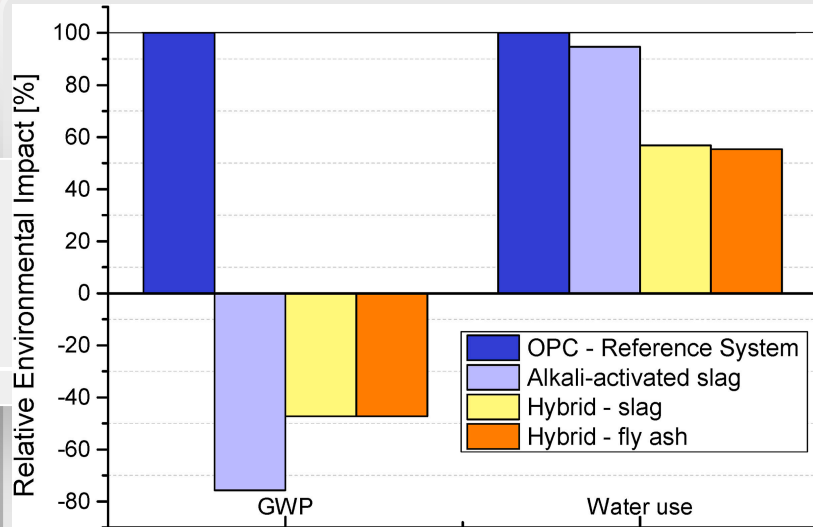


Figura 33 - Indici di impatto ambientale scalati rispetto cemento Portland per AAM e SMC [33]

Il grafico mostra come ad esempio in base alla necessità utilizzo del materiale l'impronta è diversa:

- Valutare l'ambito di applicazione
- Considerare la reperibilità di materiali alternativi

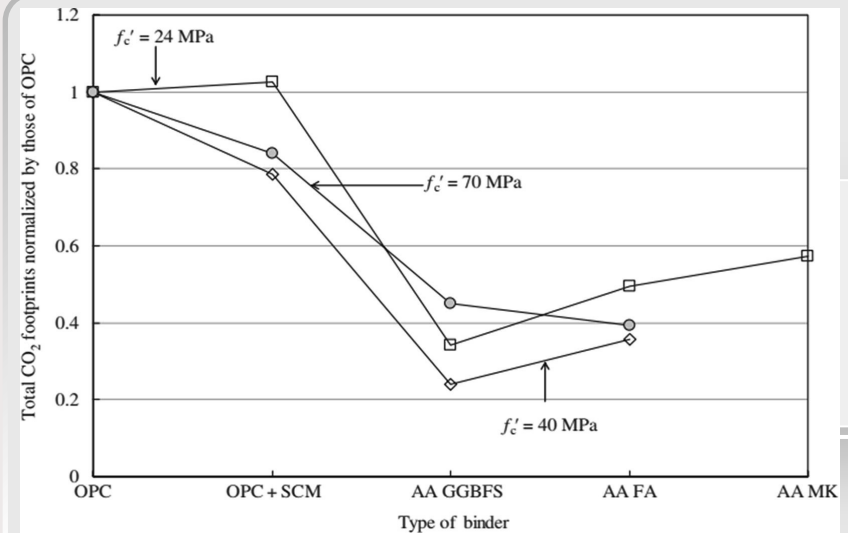


Figura 34- Footprint di CO₂ in relazione alla resistenza a compressione di diverse miscele cementizie [34]