

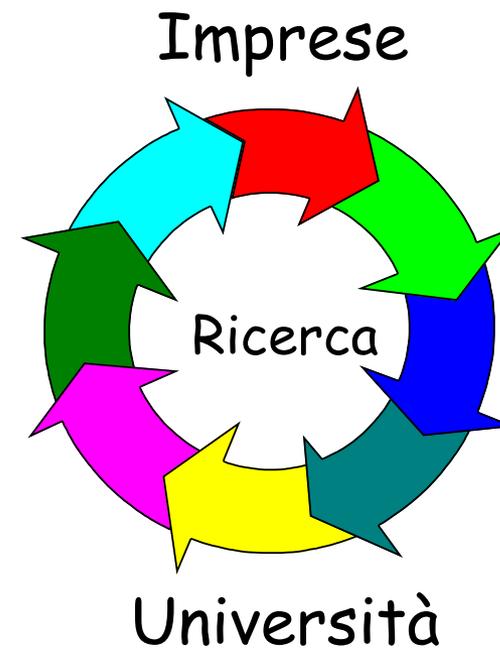
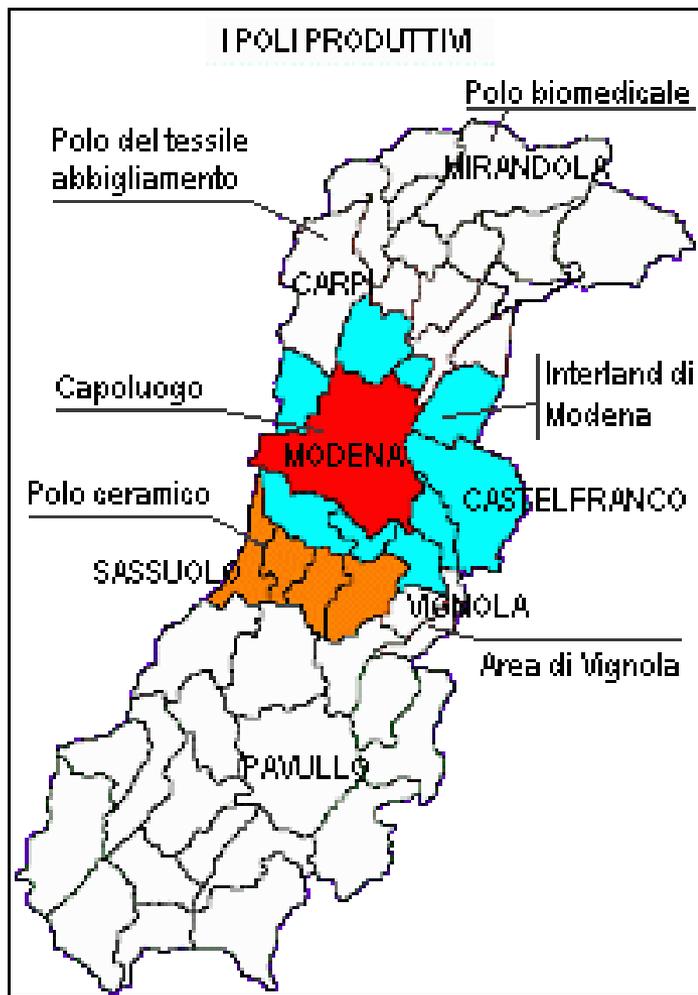
Prodotti ceramici e cementizi autopulenti: le nanotecnologie per l'ambiente

Federica Bondioli





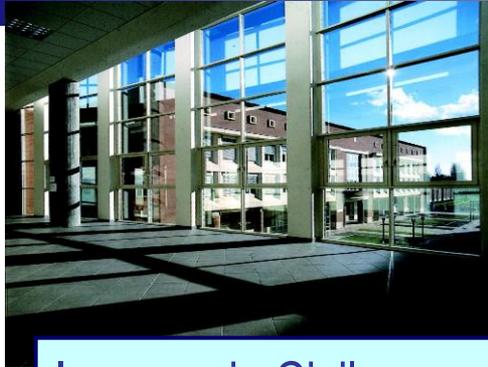
Università di Modena e Reggio Emilia





OFFERTA DIDATTICA DELLA FACOLTÀ

A.A. 2009-2010



LAUREA (3 anni)

LAUREA MAGISTRALE (2 anni)

Ingegneria Civile
e Ambientale

Ingegneria Civile e Ambientale
Curriculum Ingegneria Ambientale
Curriculum Ingegneria Civile

*Ingegneria per la
Sostenibilità
Ambientale*

Ingegneria
Industriale

Ingegneria Meccanica
Ingegneria dei Materiali

Ingegneria del Veicolo
Ingegneria Meccanica

Ingegneria dei Materiali

Ingegneria
dell'Informazione

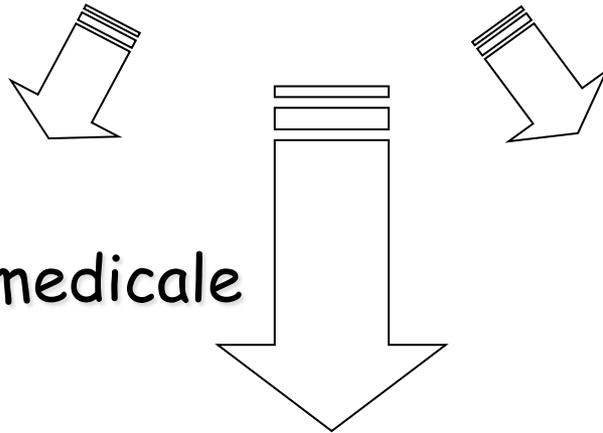
*Ingegneria Elettronica e delle
Telecomunicazioni*
Ingegneria Informatica

Ingegneria Elettronica

Ingegneria Informatica



DIMA



Materie plastiche e materiali per uso biomedicale



Materiali ceramici



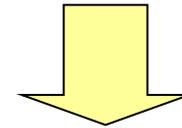
Materiali metallici





Principali indicatori economici settore piastrelle di ceramica	Industria Italiana
Numero di aziende	315
Numero di addetti	31487
Produzione complessiva (Mm ² /y) di cui:	573
monocottura chiara	233
monocottura rossa	96
bicottura	86
grès porcellanato	127
cotto	9
altri prodotti	22
Distribuzione geografica della produzione:	
Provincia di Modena e Reggio Emilia	81%
resto Emilia-Romagna	8%
resto Italia	11%
Fatturato totale (M€/y)	4,3
Italia	1,3
Estero	3,0

Ricerca di base



Ricerca applicata
contratti con Aziende

Dati di Confindustria Ceramica 2000



1. Introduzione
2. Nanosospensioni e nanopolveri
 - Metodi di sintesi
 - Maneggiabilità
3. Il biossido di titanio: TiO_2
4. Applicazioni in materiali cementizi
5. Applicazioni in materiali ceramici
6. Conclusioni



Nano: una dimensione all'attacco



<http://www.nanothick.com/nanoguard.htm>

1nm

1 μm

10 μm

0.5mm

← 1/1,000,000,000m →

Carbon fibre with Fullerene

Carbon fibre

Carbon fibre

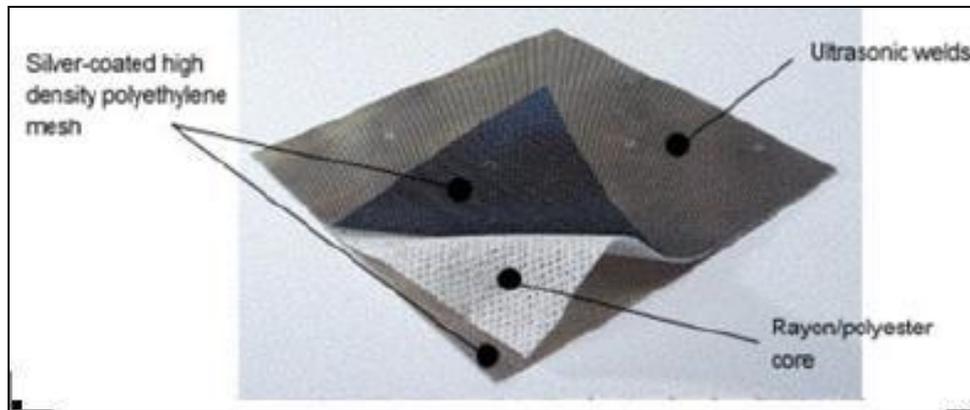
NANOSCIENCE

Nanoscience – the science of speed –

Nanoscience – engineering at the level of the individual atom – puts a powerful new 'spin' on the speed of Yonex badminton racquets.

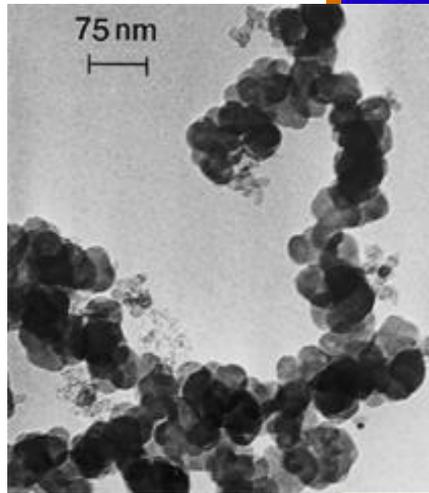
Fullerene is a compound composed of carbon atoms. 60 carbon atoms comprise one fullerene molecule.

<http://www.yonex.com/badminton/technology/index.html>



Cosa significa "nano" e "nanopolvere"

Polveri dalle dimensioni dei nanometri (da 1 a 100 nm, i 5 e i 50 nm)



Carbon black commerciale

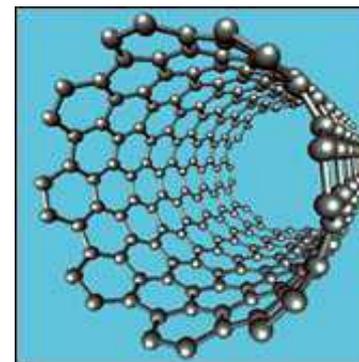
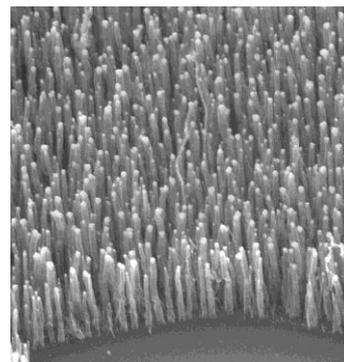




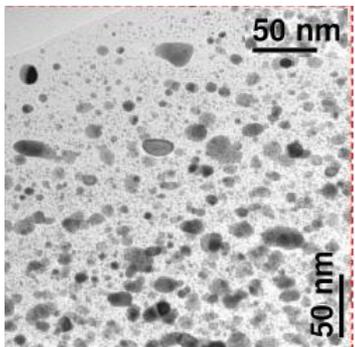
Cos'è una nanoparticella e perchè queste polveri potrebbero essere attrattiva per business



Stato di non equilibrio della materia condensata



Nanotubi di C: bidimensionali



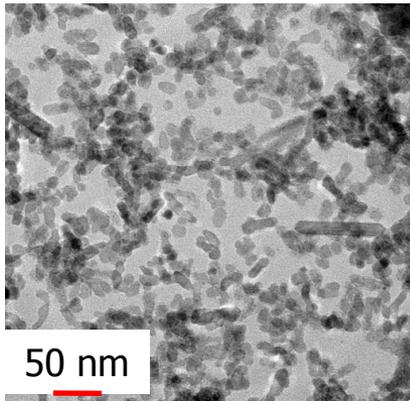
Reattività dell'alluminio



Nanoparticelle in commercio: il business delle nanoparticelle di titania e di ossido di zinco



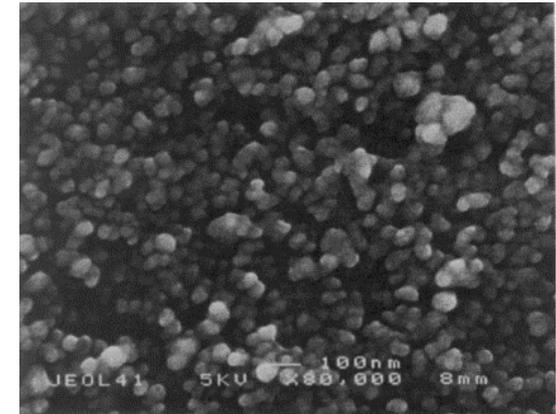
NANO titania



Immagini TEM di campioni di TiO_2 sintetizzati @ DIMA



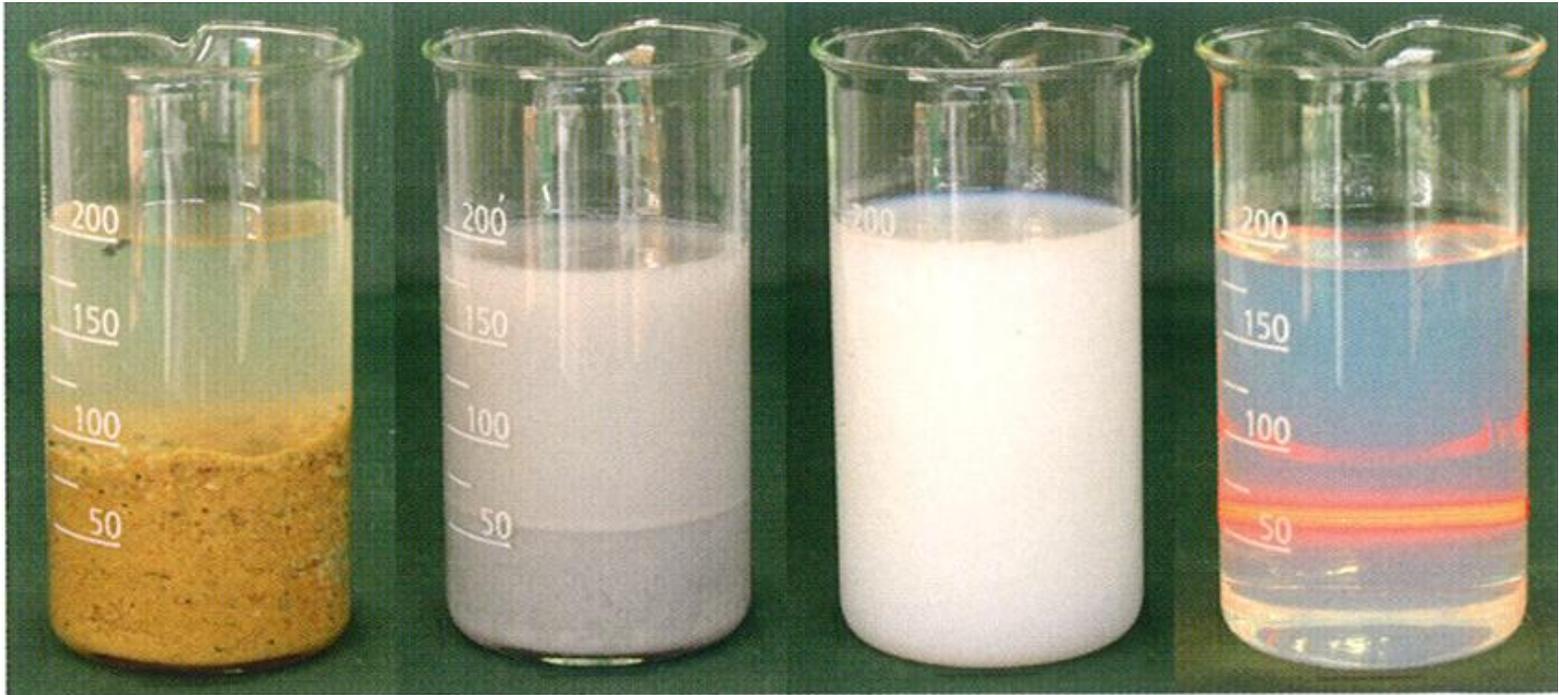
MICRO titania



TRASPARENTI



Sabbia..... trasparente!!!!

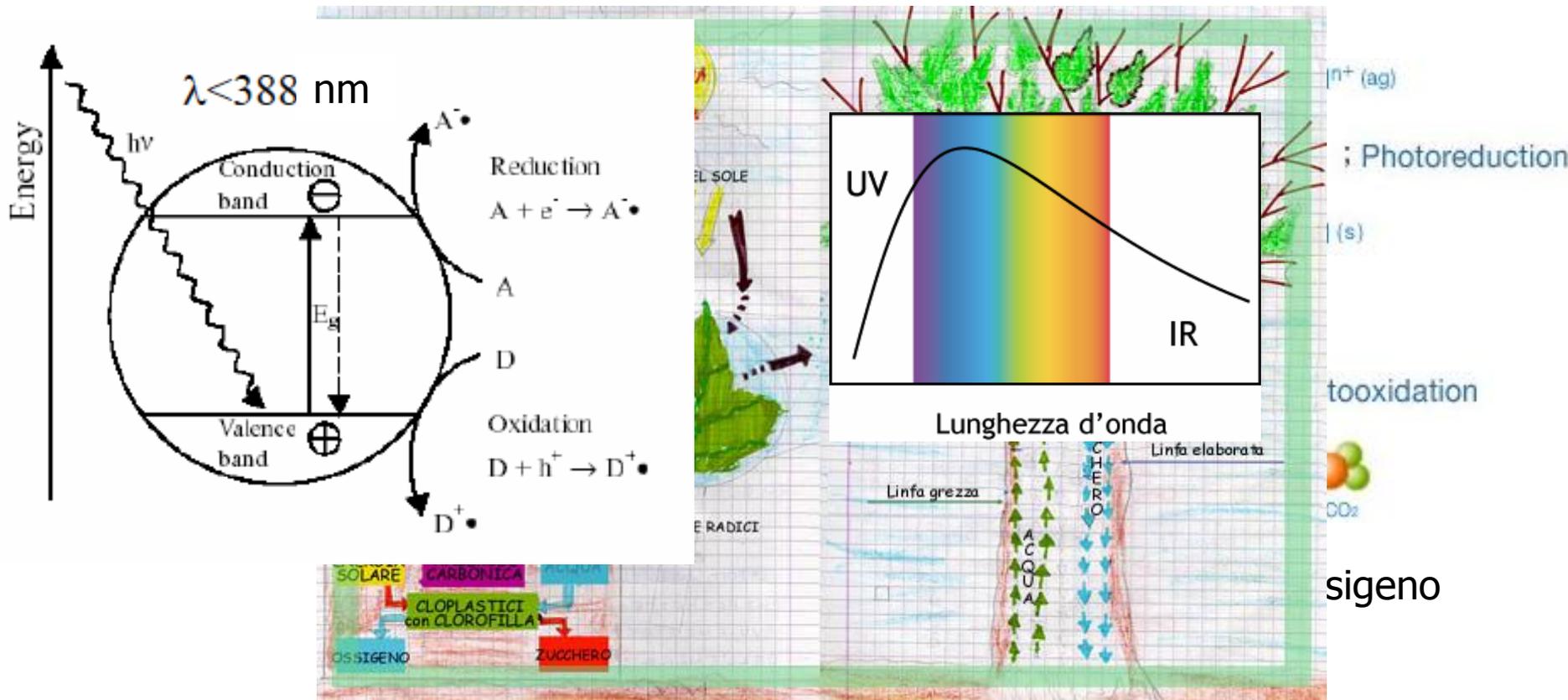


da micron a nanometri

Attività fotocatalitica della titania, TiO_2

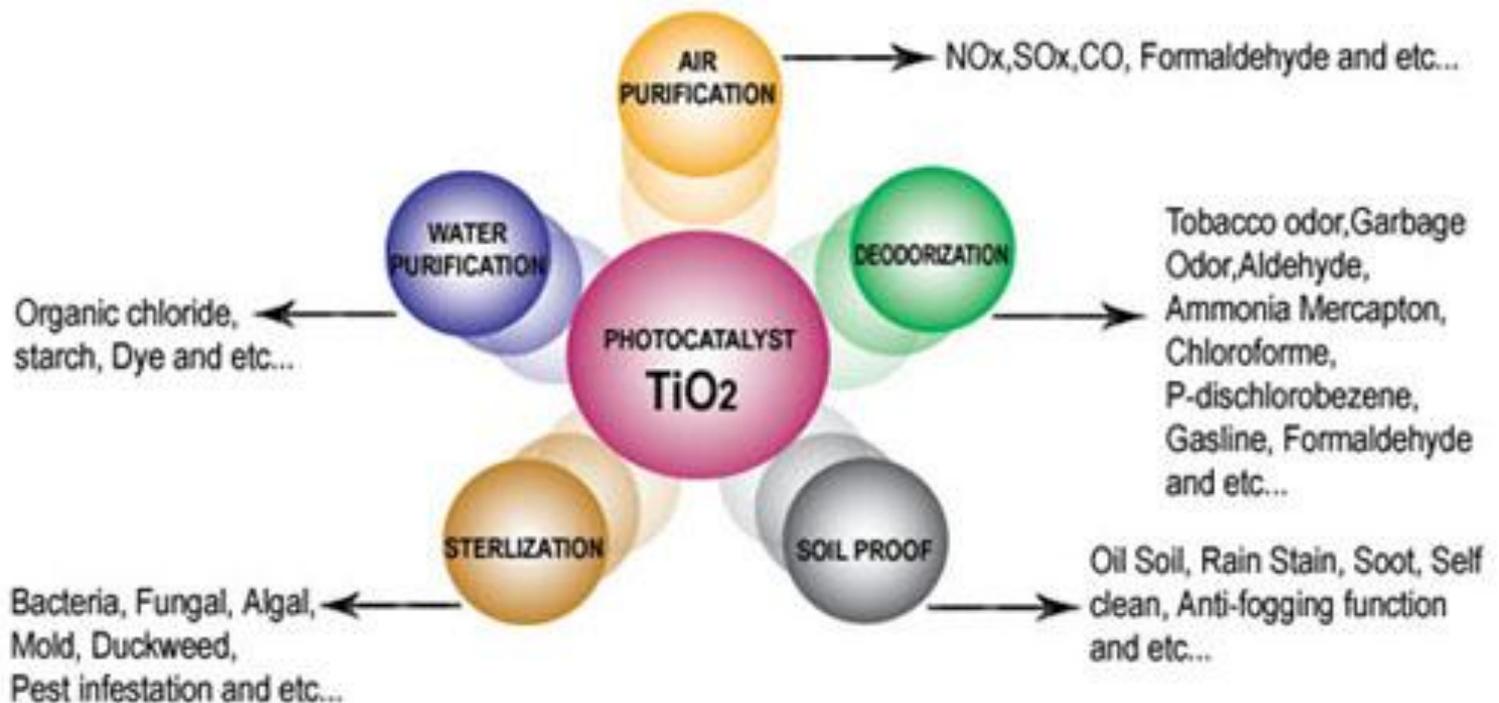


Il biossido di titanio è un materiale semiconduttore che può essere attivato dalla luce:
FOTOCATALIZZATORE





Campi di applicazione



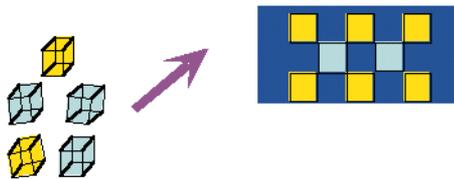


Due approcci:

Top down → Ultramacinazione

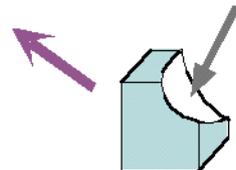


Bottom up → Condensazione da vapore
Sintesi chimica



Assemble from
Nano- building Blocks

- powder/aerosol compaction
- chemical synthesis

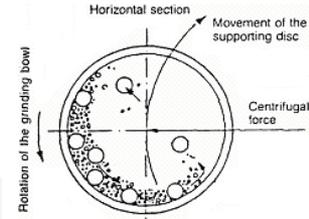


'Sculpt' from Bulk

- mechanical attrition
(ball milling)
- lithography/etching...

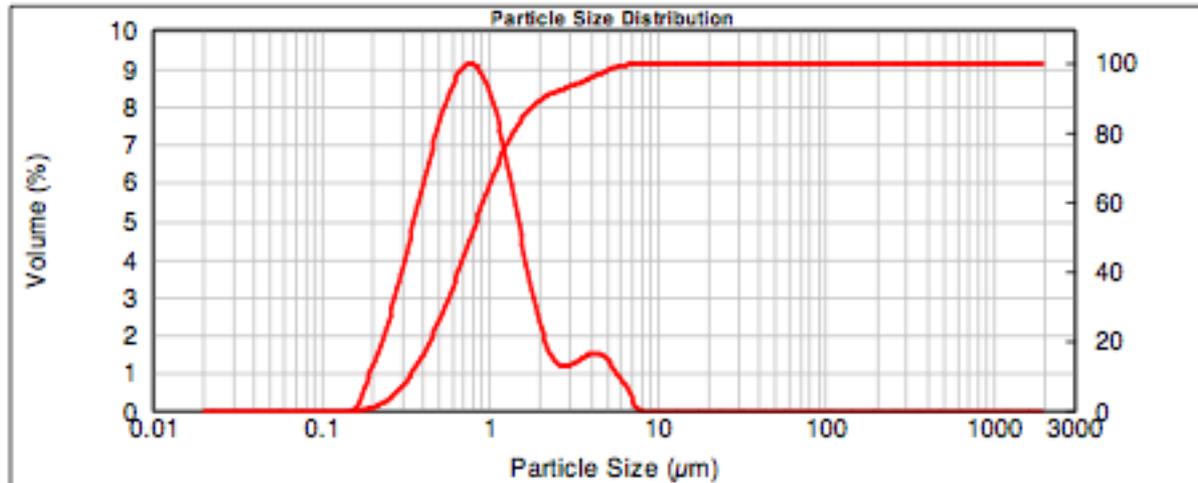


Ultra macinazione

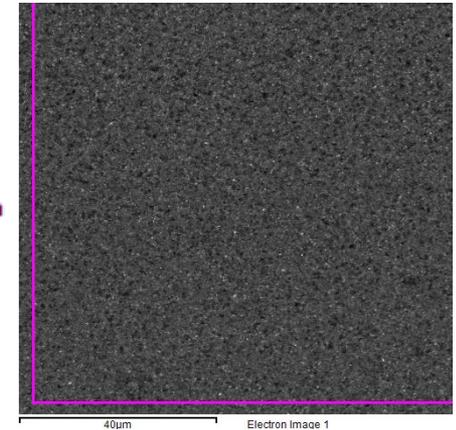


Macinazione altamente energetica

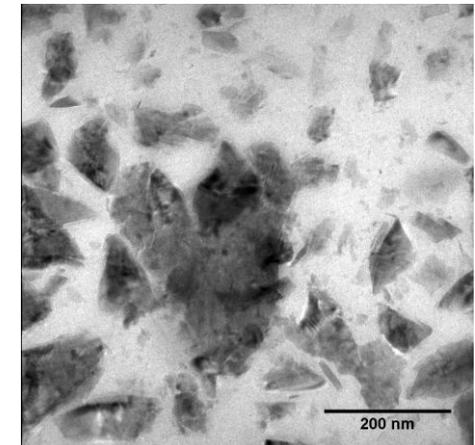
d(0.1): 0.341 um d(0.5): 0.779 um d(0.9): 2.084 um



Granulometria tipica di un ossido ultramacinato



Immagini SEM e TEM di una polvere ultramacinata





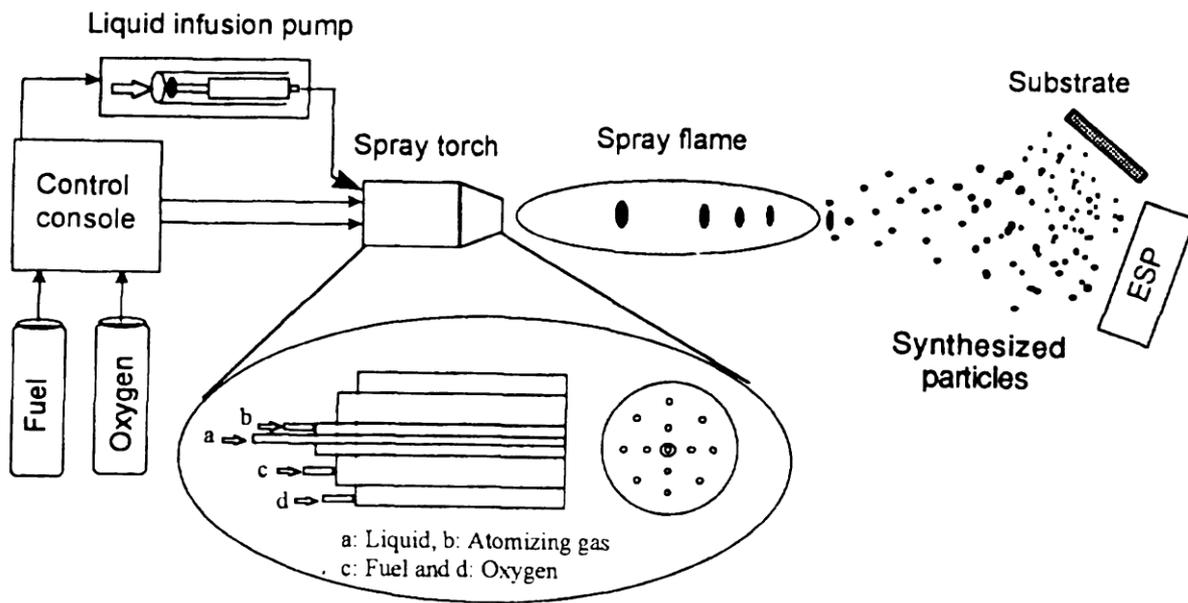
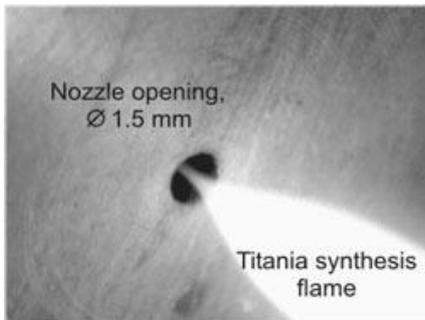
Sintesi da fase gassosa



Pirolisi di precursori gassosi o liquidi



Sintesi di silice:
produzione 300 g/h



FLAME SYNTHESIS

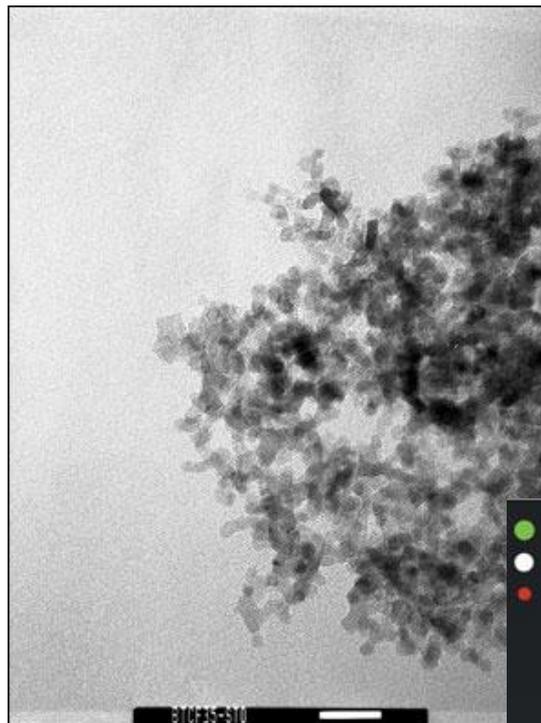
esempio di spruzzatura su fiamma



Scale up del processo



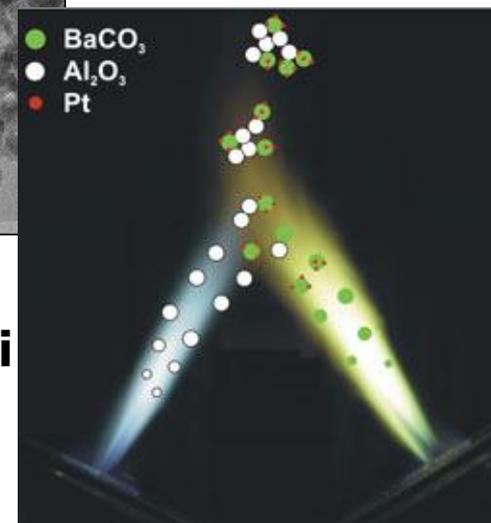
ETH - Zurigo



Ossidi semplici

Polveri ricoperte

Maneggiabilità polveri

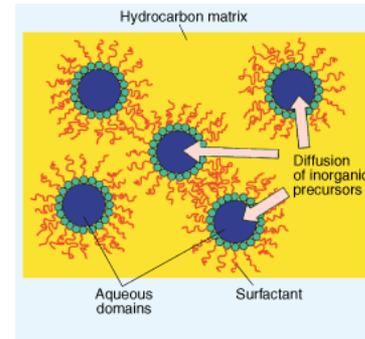




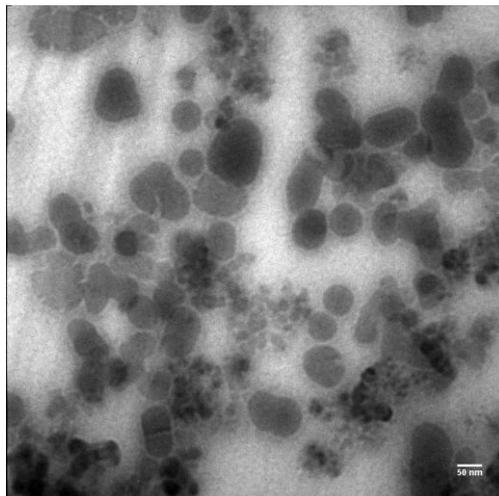
Sintesi chimiche per via umida



- ~ Precipitazione, co-precipitazione
- ~ Idrotermale
- ~ Sol-gel
- ~ Microemulsioni



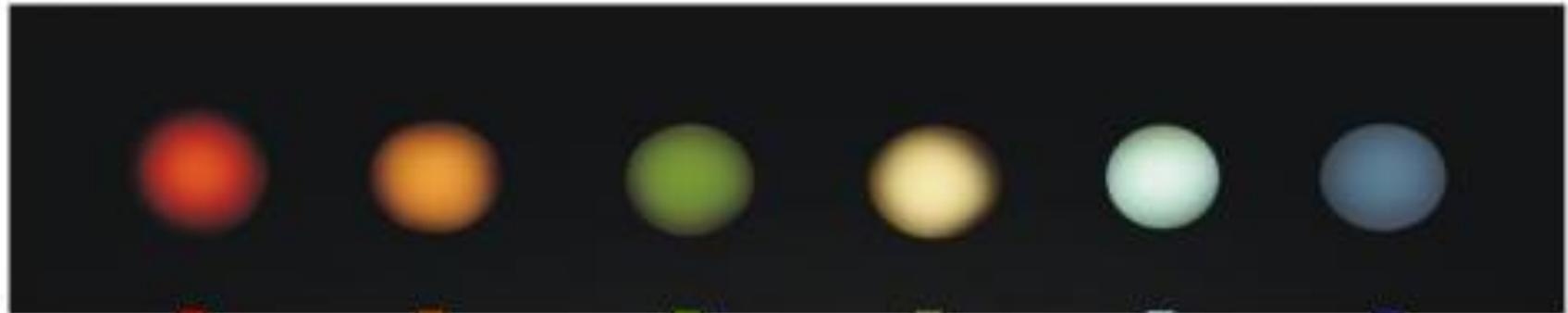
MA numerosissime varianti: sintesi in presenza di acido ossalico, di acido citrico, di acido poliacrilico, di idrazina, di urea.....



Inchiostro rosso a base di oro

50 nm

Attento controllo delle condizioni di sintesi



Ag Nanoprisms
~100 nm

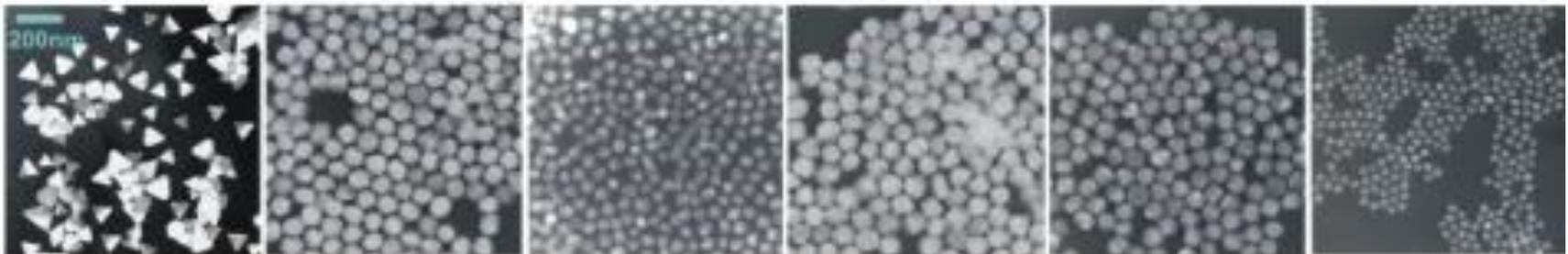
Au Sphere
~100 nm

Au Sphere
~50 nm

Ag Sphere
~120 nm

Ag Spheres
~80 nm

Ag Spheres
~40 nm



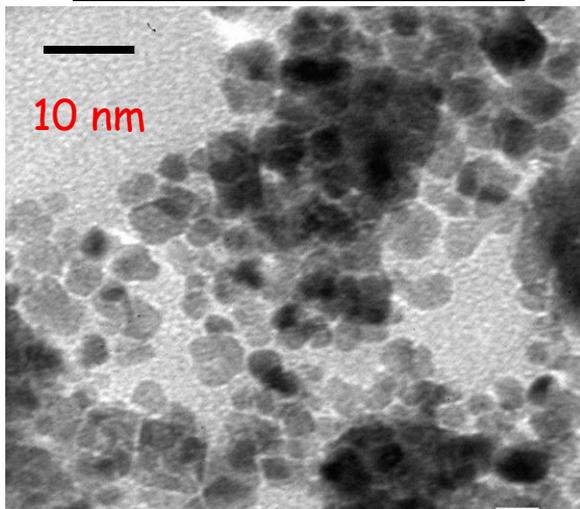
* The scale bar is the same for all the images.



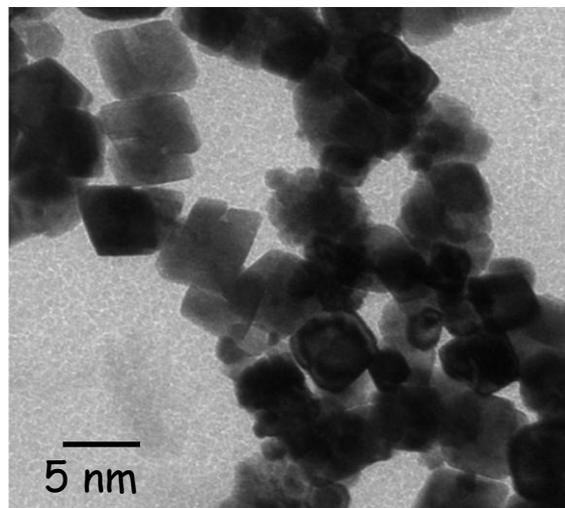
Cristallizzazioni idrotermali supportate da MW

ZrOCl ₂ ·8H ₂ O	0.5 M
NaOH	1 M
pH	9
Pressione	13 Atm
Tempo	30-120 min

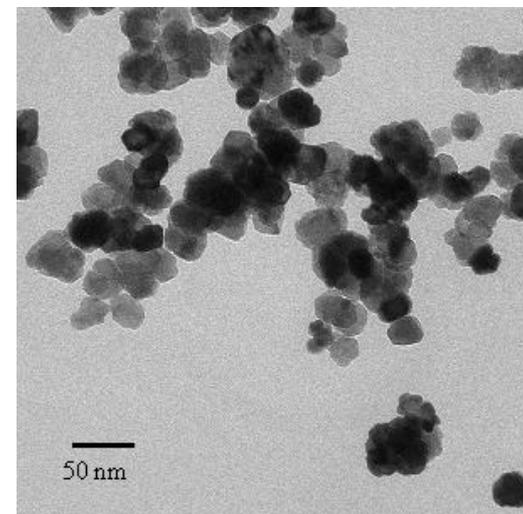
(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₂	1 M
NH ₄ OH	1 M
pH	9
Pressione	2-13 Atm
Tempo	15-120 min



ZrO₂



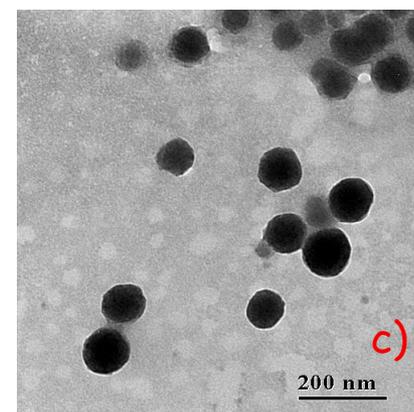
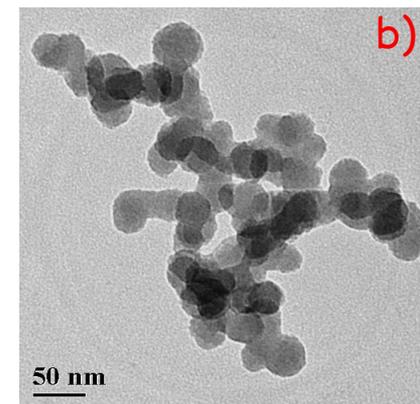
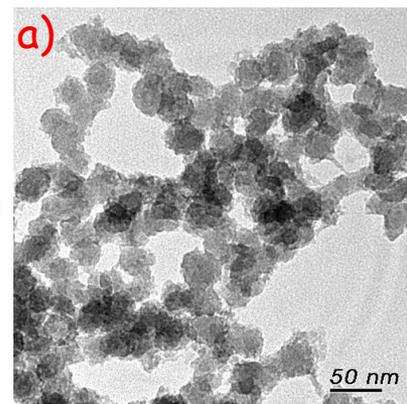
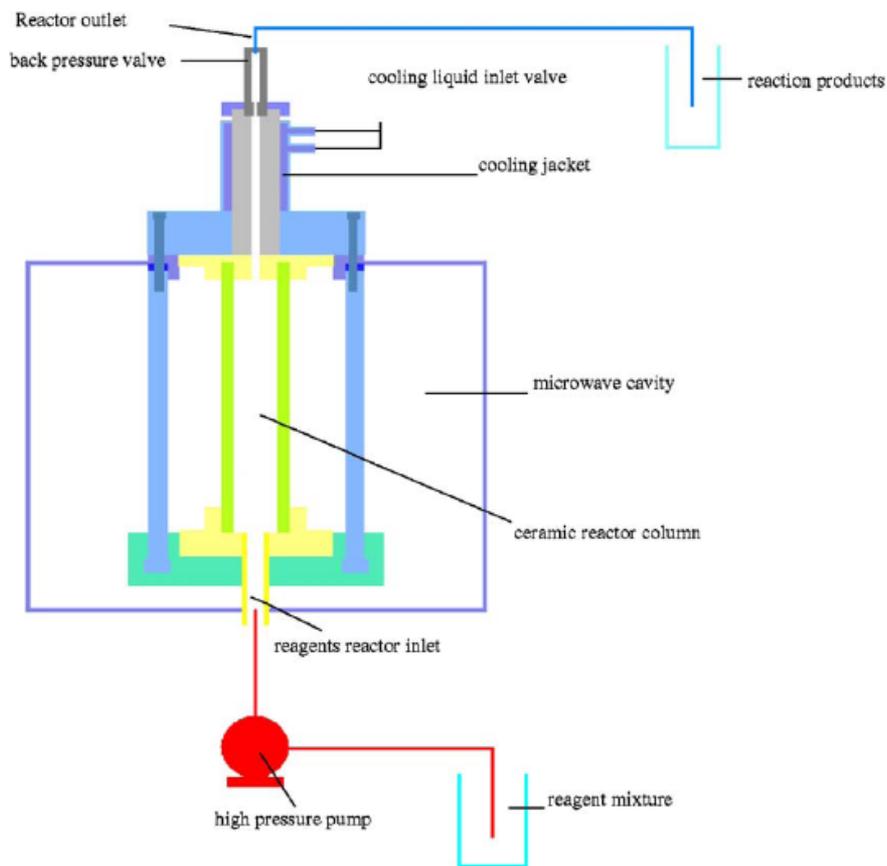
CeO₂



CeO₂ + 4 mol% Pr



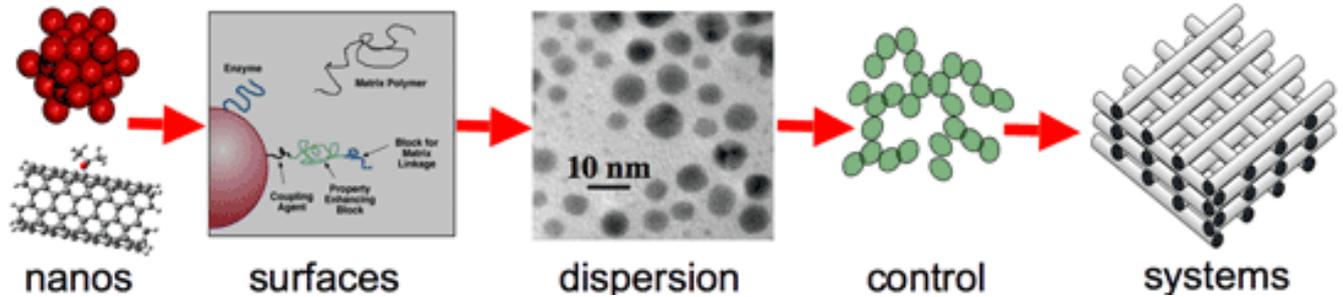
Sintesi MW in continuo



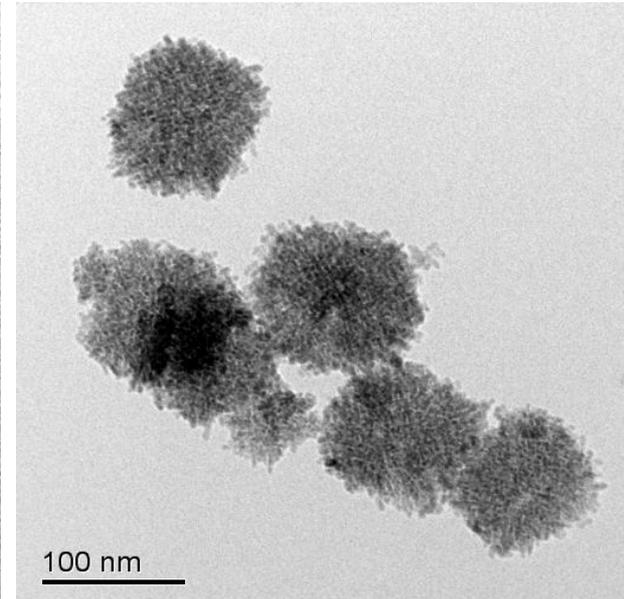
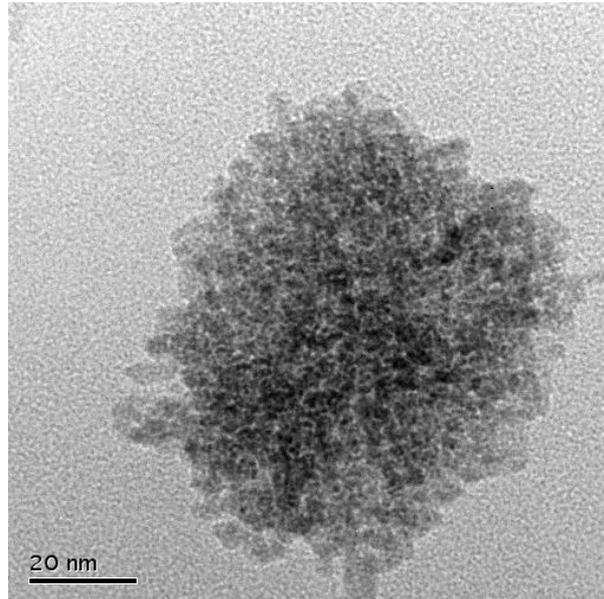
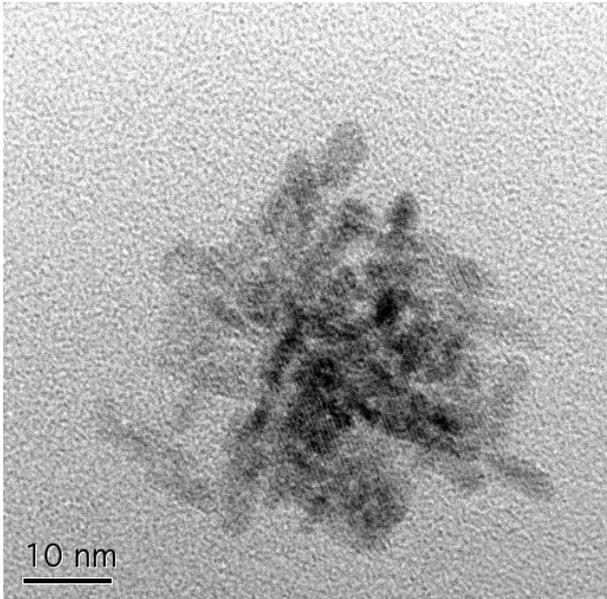
Immagini TEM delle nanopolveri di silice ottenute con un flusso di:
(a) 101 mL/min; (b) 56 mL/min; (c) 43 mL/min



Problemi di manipolazione

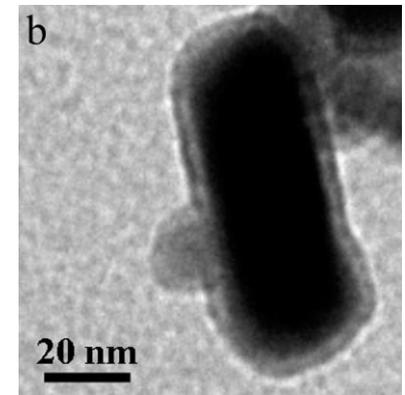
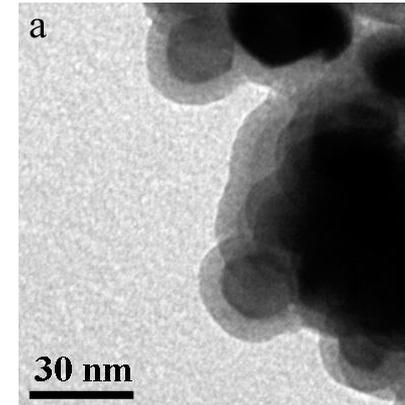
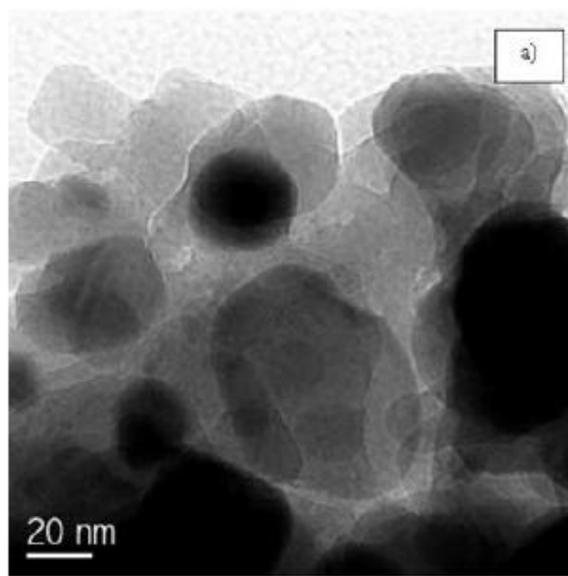
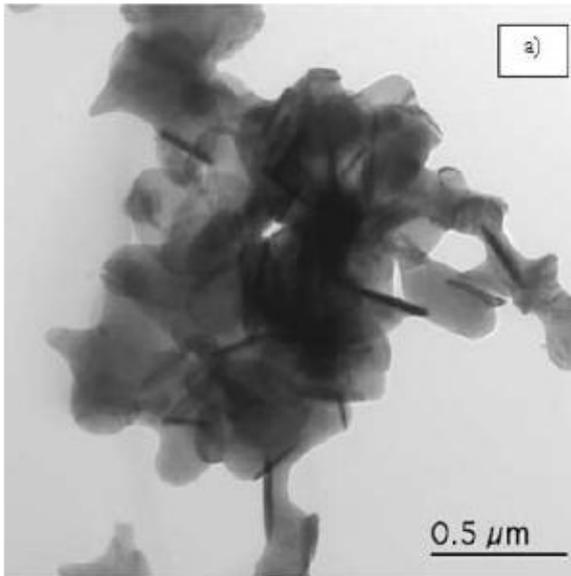


AGGREGAZIONE!!!





Fe_2O_3 in matrice di silice



Titania ricoperta con silice

Cemento “mangia smog”

Cemento TX Active.

Si tratta del **cemento “mangiasmog”** sviluppato da Italcementi e impiegato ormai con successo in tutto il mondo.

Grazie alle sue caratteristiche, questo materiale, attraverso l’esposizione alla luce, “cattura” gli inquinanti nell’aria e mantiene pulita la superficie dell’edificio.



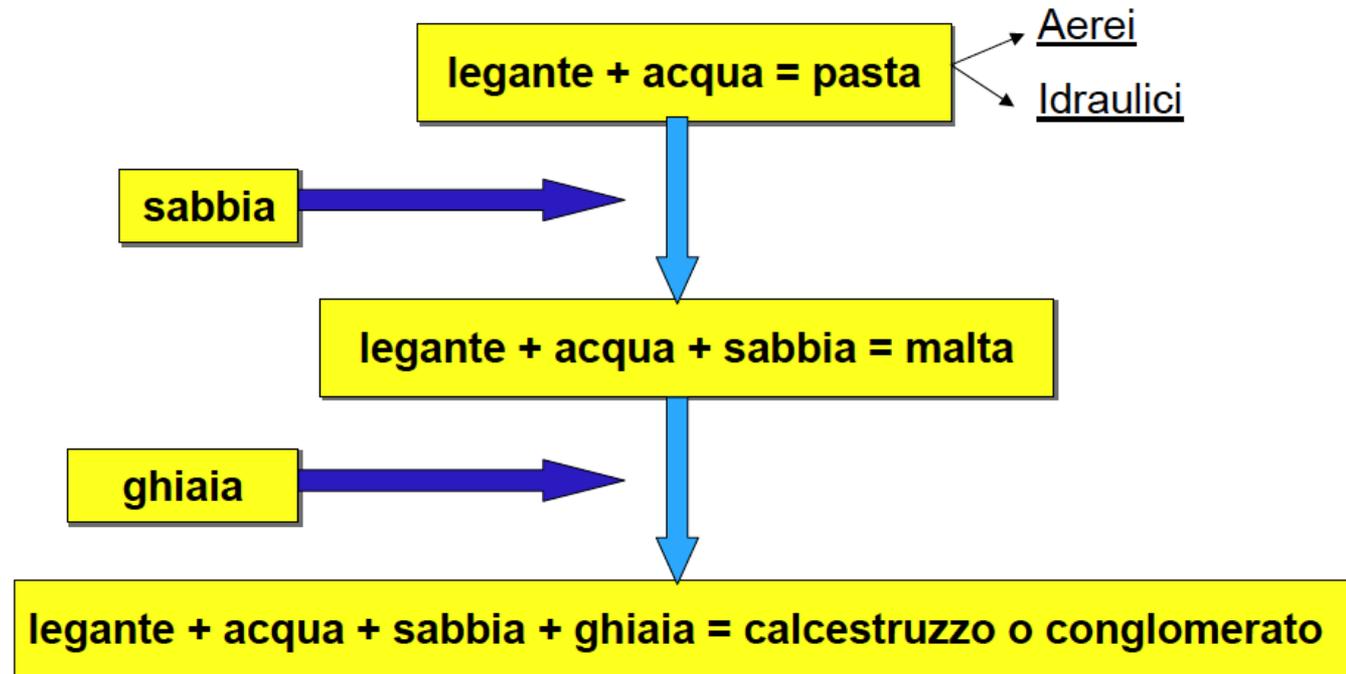
Il cemento



In edilizia con il termine cemento si intende una varietà di materiali da costruzione, noti come leganti idraulici, che miscelati con acqua sviluppano notevoli proprietà adesive (proprietà idrauliche).

www.wikipedia.com

Sostanza a carattere inorganico che impastata con acqua da origine ad una massa plastica, la quale subisce con il tempo un progressivo processo di irrigidimento (presa e indurimento) fino a raggiungere una elevata resistenza meccanica.

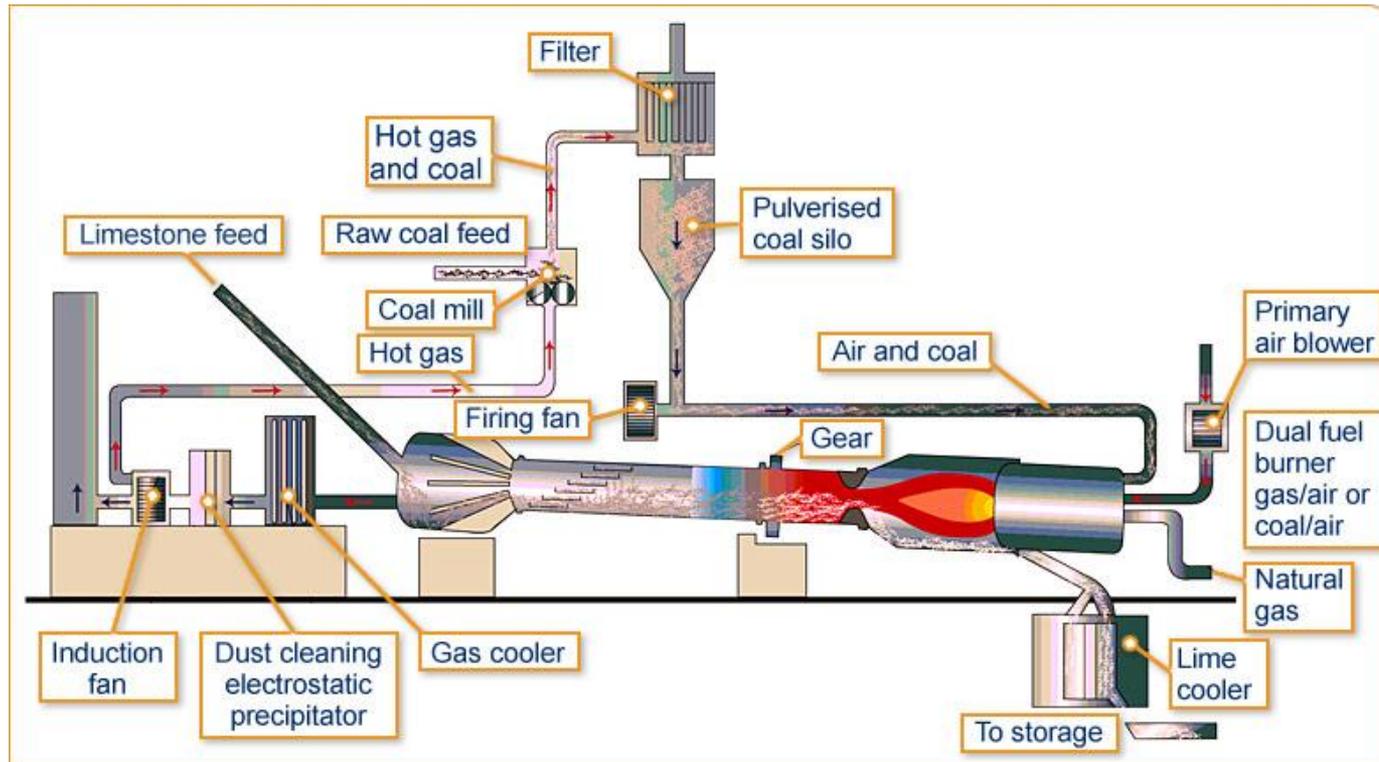




Ottenimento del clinker



Si ottiene per cottura delle materie prime, costituite principalmente da calcari e marne con l'aggiunta di argille (20-25 %), in forni rotanti. Fusione parziale della miscela a 1450° C con raffreddamento rapido.

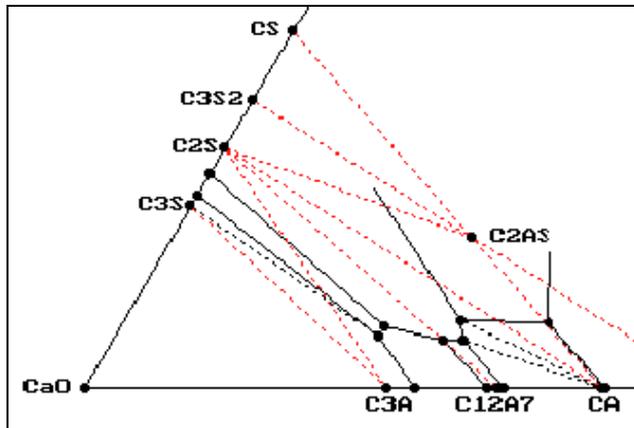


Composizione chimica e mineralogica



Formazione di quattro fasi principali nel clinker

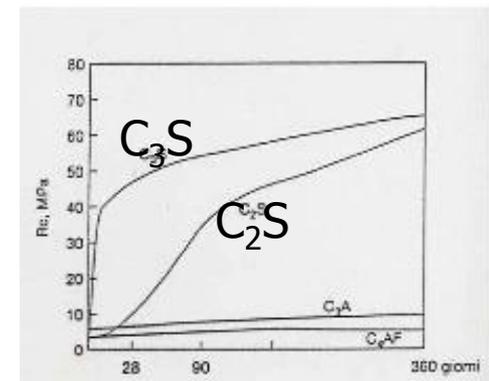
Formula	Ossidi	Notazione	Nome	% in peso
Ca_3SiO_5	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	C_3S	alite	50-70
Ca_2SiO_4	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	C_2S	belite	13-30
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	celite	5-10
$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	ferrite	5-15



≈ 65% di CaO

In fase di macinazione
aggiunta di 3-5% di gesso:
cemento Portland

Resistenza meccanica dei
manufatti

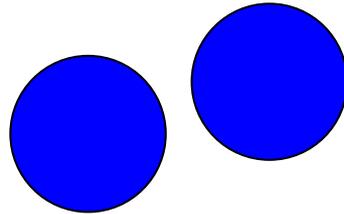




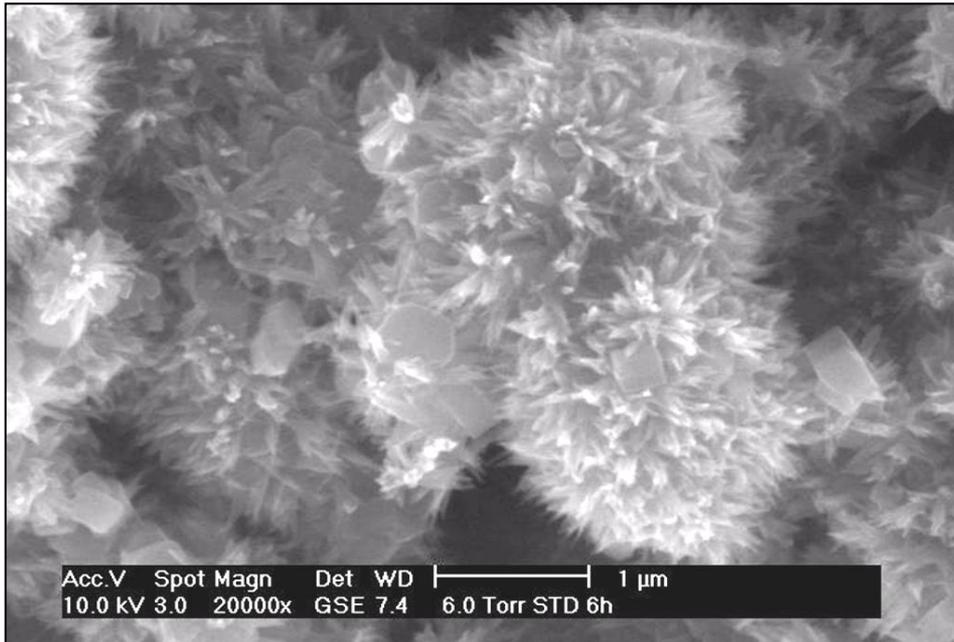
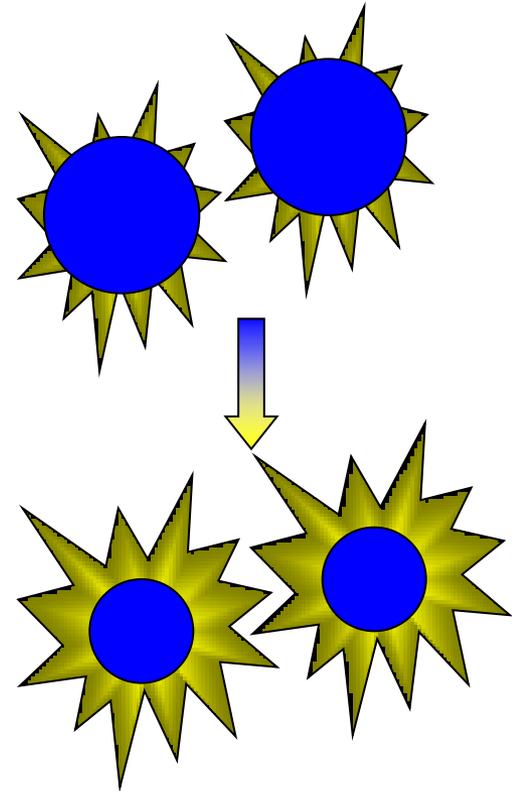
Idratazione del cemento



C_3S e C_2S



H_2O



Perché aggiungere il gesso?

Comportamento in idratazione

C₃A reazione immediata con H₂O

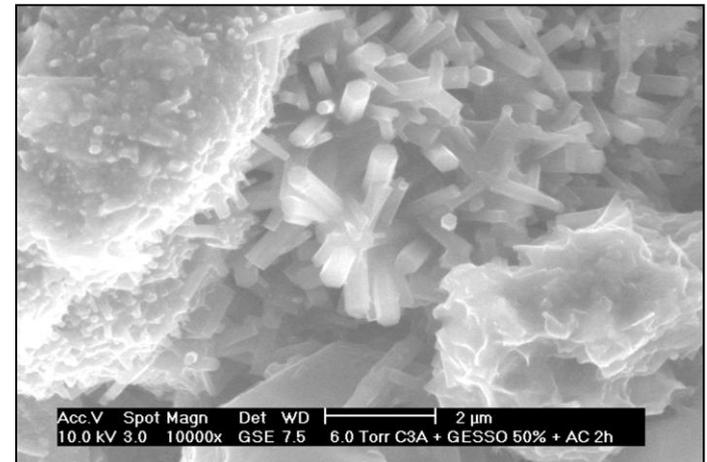
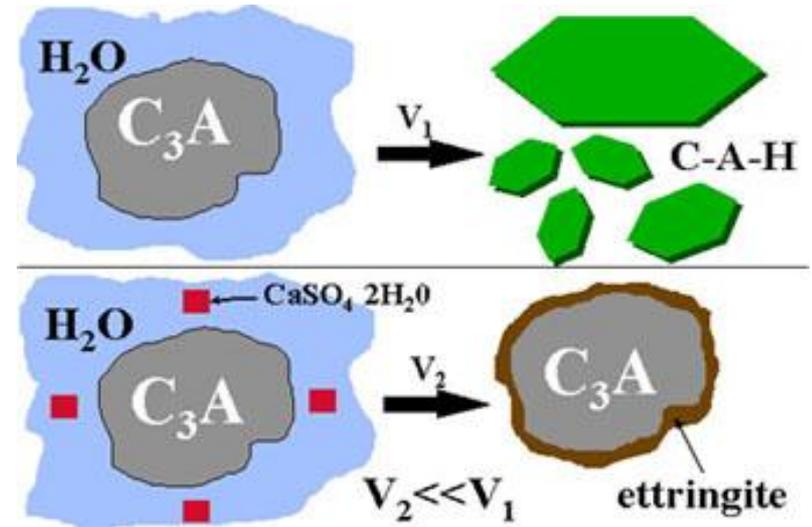
✓ effetto di presa rapida

Aggiunta di gesso per inibire la reazione

✓ formazione di **ettringite primaria**



Struttura porosa: reattività non modificata dalla titania





Chiesa Dives in Misericordia
a Roma, 1996
dell'architetto americano
Richard Meyer

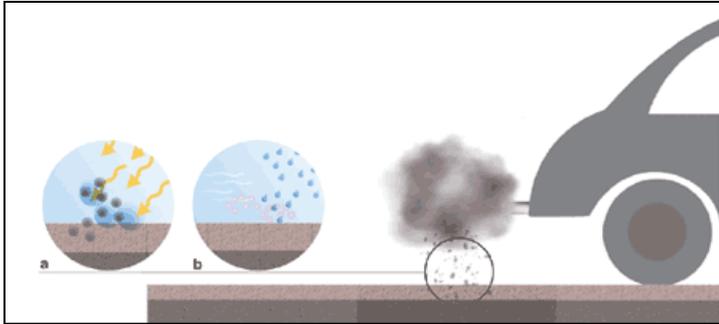
- Applicazione in bulk
- Base dei cementi e dei leganti fotoattivi per la riduzione dell'emissioni di CO₂ nell'atmosfera
- Produzione di prodotti cementizi (pitture, malte, manufatti prefabbricati)



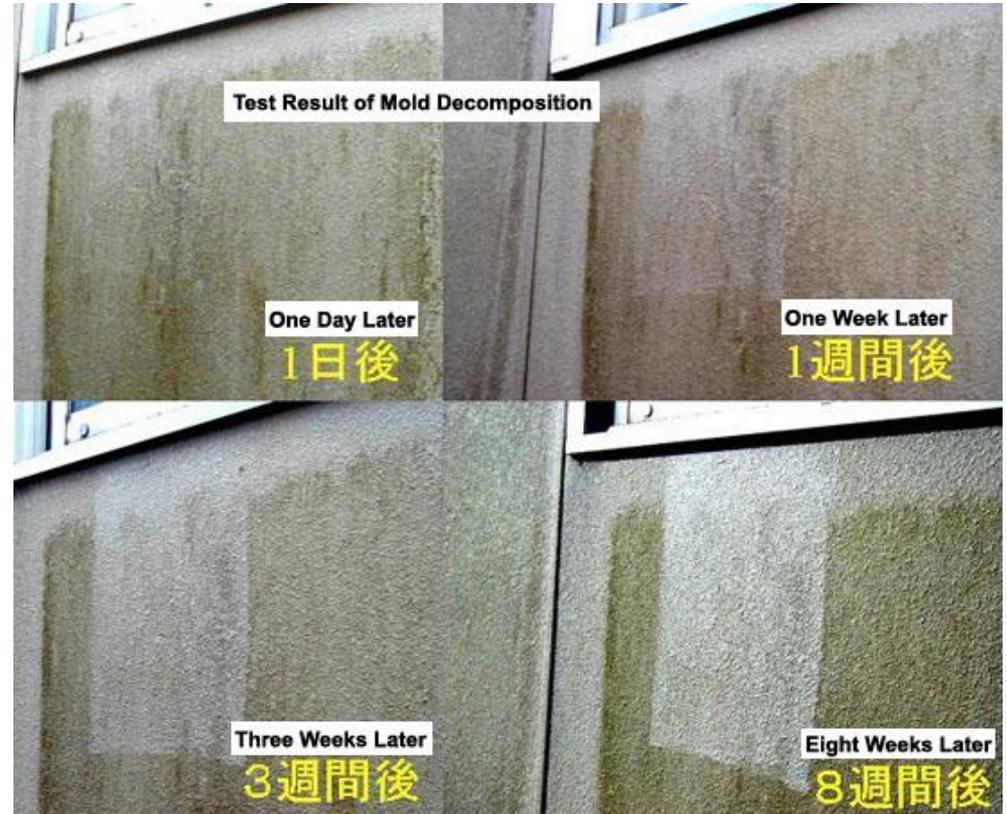
Sede Air France
Aeroporto C. de Gaulle



Superficie autopulente outdoor



Asfalti e massetti fotocatalitici



www.greenmillennium.com

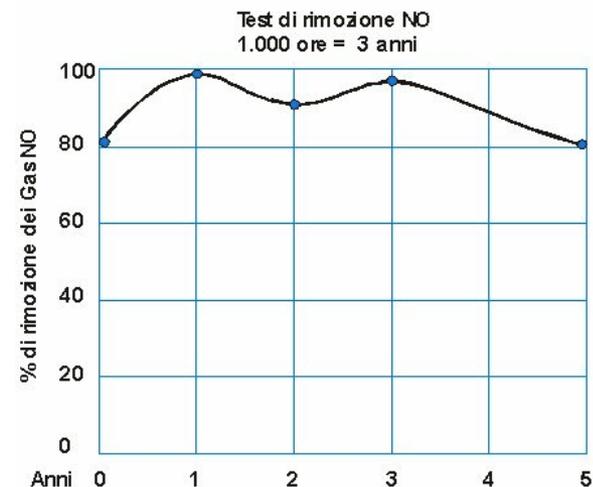
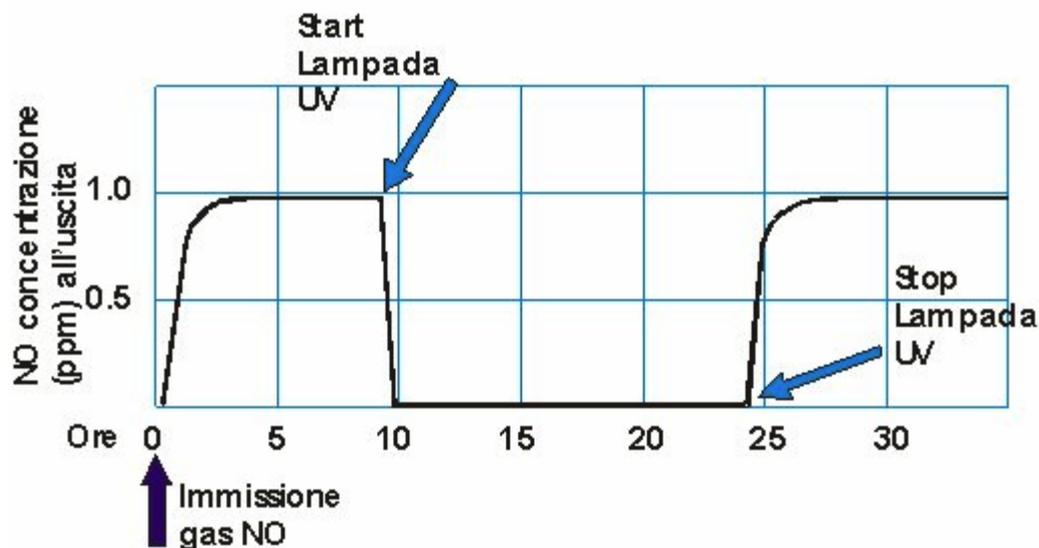
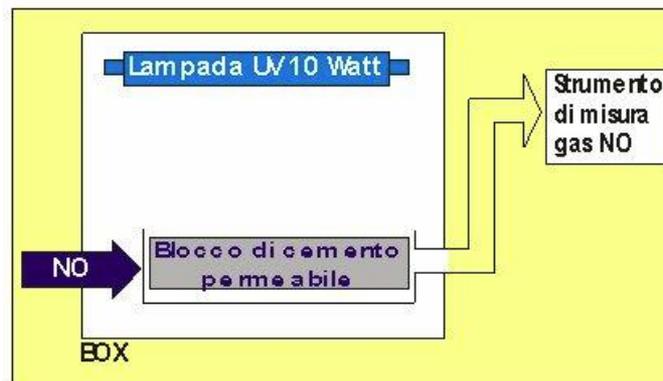


Funziona? Il progetto europeo PICADA

(Photocatalytic Innovative Coverings Application Assessment)



Camera sperimentale di misura





Applicazioni: l'esperienza di Global Engineering

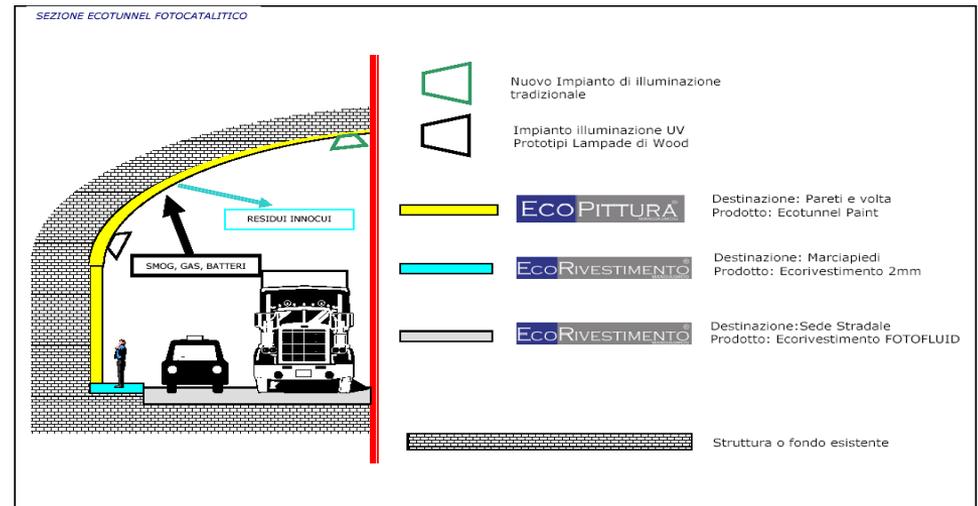


- Ecotunnel
- Ecopittura
- Ecorivestimento

- Applicazione superficiale
- Tecnologia PPS (Proactive Photocatalytic System)
- Lampade fluorescenti a luce nera (Wood) con emissione tra 350-400 nm



applicazioni indoor



GLOBAL ENGINEERING SPA copyright



www.monier.it

Tegole al TiO_2

Vastità delle superfici occupate dai tetti in Italia in circa 55 milioni m^2

Una copertura di 200 m^2 smaltisce, nel corso di un anno, una quantità di agenti inquinanti pari alle emissioni di un'automobile di media cilindrata (ipotizzando una percorrenza di 18.000 chilometri), oppure a quelle di due caldaie impiegate nel riscaldamento di un edificio a uso residenziale.

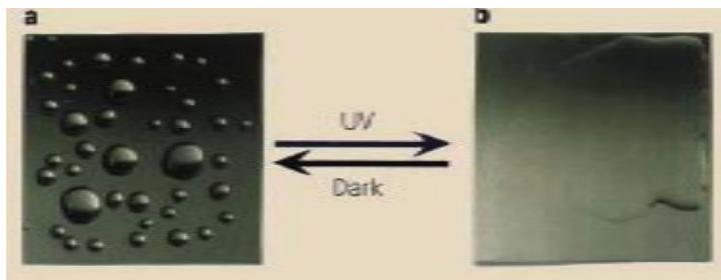
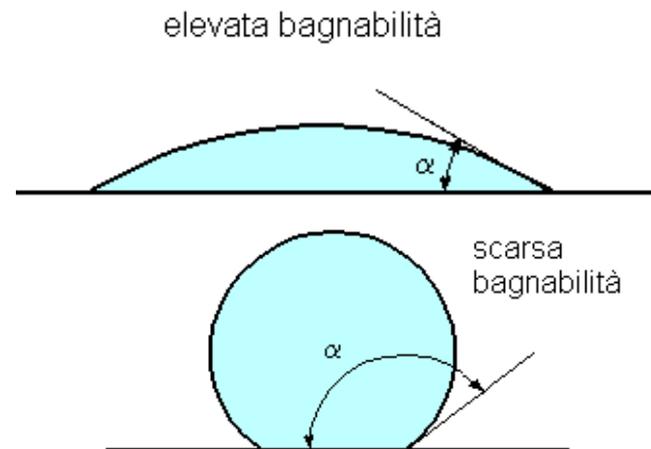


Idrofilia fotoindotta



Superficie idrofilica: angolo di contatto $\alpha < 90^\circ$

Idrofilia fotoindotta: variazione dell'angolo di contatto grazie all'assorbimento di luce



Superfici antinebbia



TiO₂: dove e come



Materiali con TiO₂

1. Dispersione di nanoparticelle in matrice

- ✓ Cementi fotocatalitici
- ✓ Vernici

2. Modifiche di superficie

- ✓ Tecnologia sol-gel



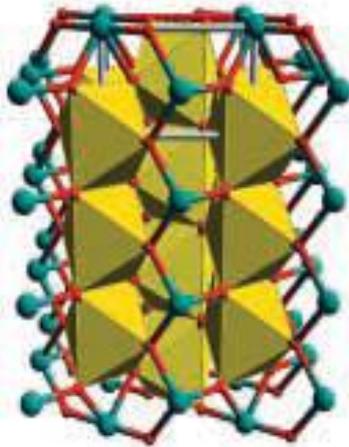
APPLICAZIONI A FREDDO



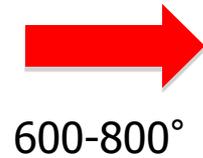
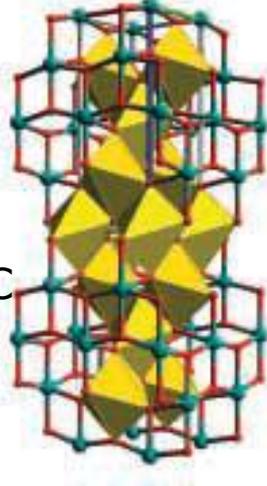
Il polimorfismo della TiO_2



Anatasio

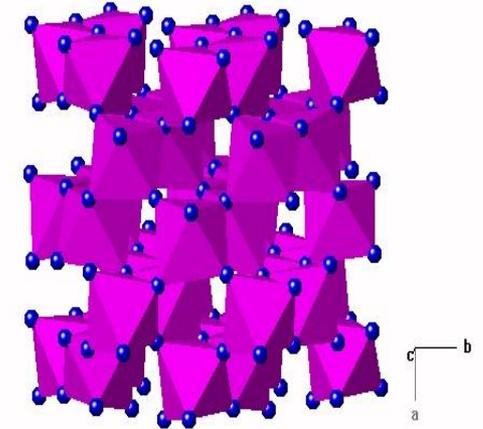


Rutilo



600-800° C

Brookite



Anatasio forma fotocataliticamente più attiva



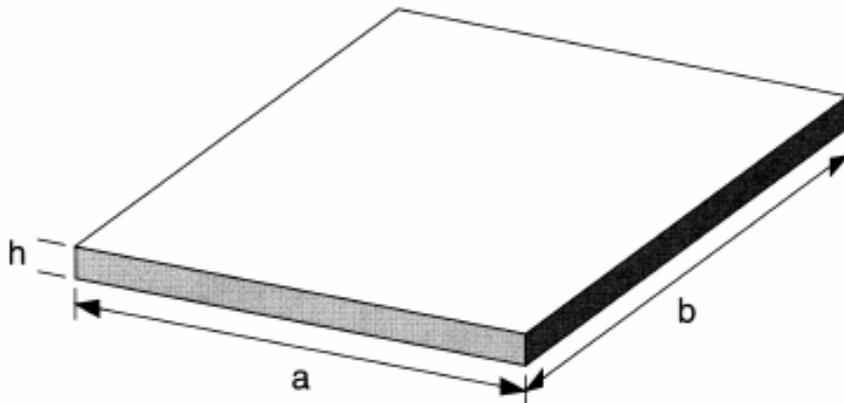
APPLICAZIONI A CALDO ??



Applicazioni del biossido di titanio: le piastrelle



DEFINIZIONE: la piastrelle ceramica è una lastra di materiale ceramico utilizzata come rivestimento di pavimenti e pareti



Prodotto ottenuto a partire da materie prime naturali (ad es. argille, feldspati, sabbie, etc..) formate a temperatura ambiente e cotte per consolidarle a temperature superiori a 1000° C.

$h = 6-20$ mm
 $a, b = 5-100$ cm



Funzioni e proprietà delle piastrelle ceramiche



La piastrella ceramica ha due funzioni fondamentali:

- **materiale da costruzione:** impartire a pavimenti/rivestimenti caratteristiche superiori e prestazioni tecniche (resistenza e durabilità alle sollecitazioni in esercizio)
- **materiale di finitura/arredo:** impartire a pavimenti/rivestimenti le desiderate qualità estetiche e architettoniche

La piastrella (i materiali ceramici) è:

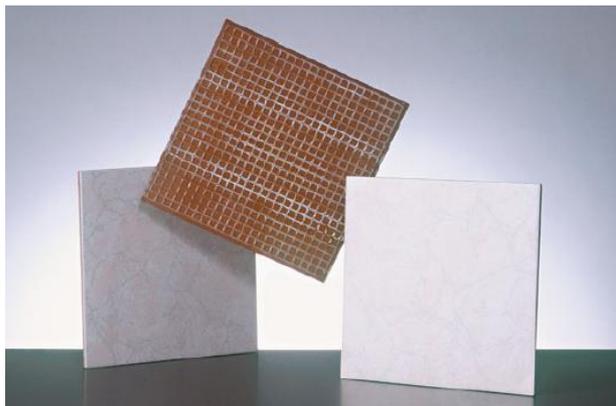
- ✓ dura e resistente
- ✓ fragile
- ✓ rigida
- ✓ inerte

L'industria Italiana delle piastrelle di ceramica:

- Produzione anno 2008: 512,5 milioni di m²
- Addetti: 26.364
- Export: 355,14 milioni di m² (70%)
- Leadership qualità produttiva e design
- Leadership tecnologica ed impiantistica



Tipologia di piastrelle ceramiche



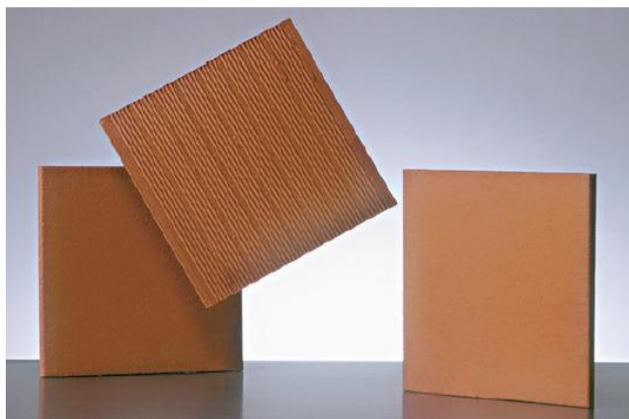
Monocottura rossa



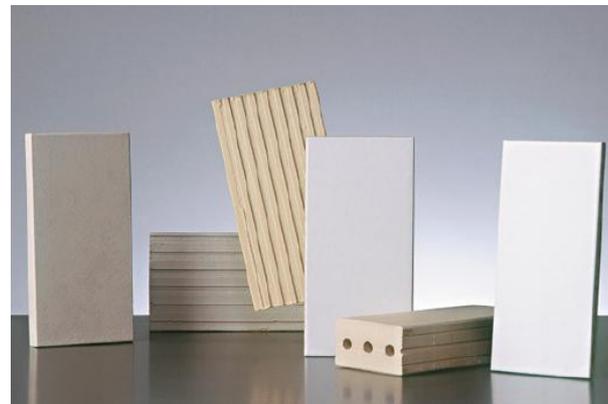
Monocottura bianca



Grès porcellanato



Cotto



Clinker



LE SUPERFICI

Non smaltate

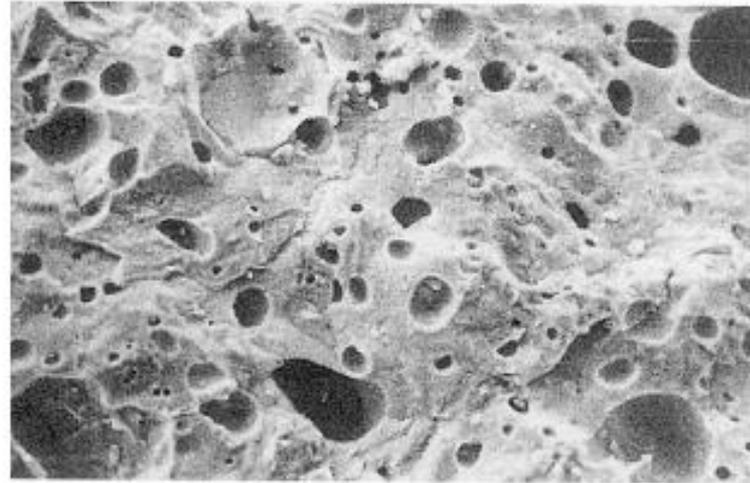
Smaltate



Rivestimento vetroso della superficie di esercizio, applicato per migliorare sia l'aspetto estetico sia le caratteristiche funzionali prestazionali delle piastrelle

LA MICROSTRUTTURA

Supporto poroso

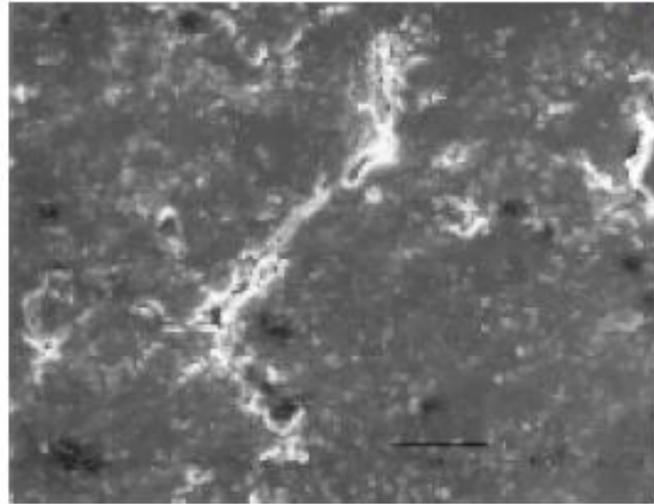


Supporto greificato

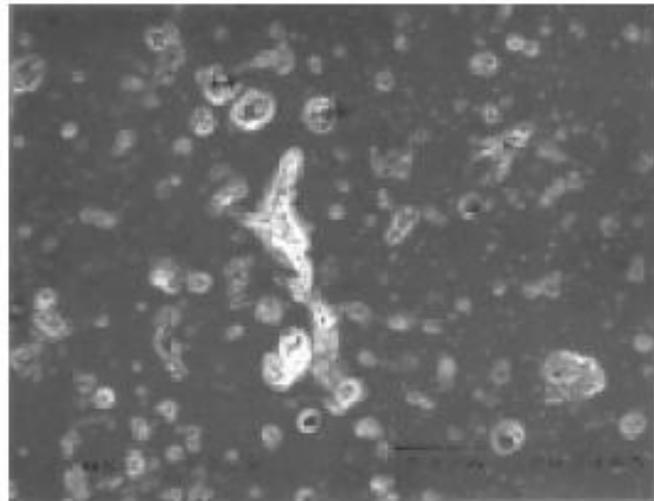


LA MICROSTRUTTURA

Superficie non trattata



Superficie levigata





Materiali ceramici tradizionali

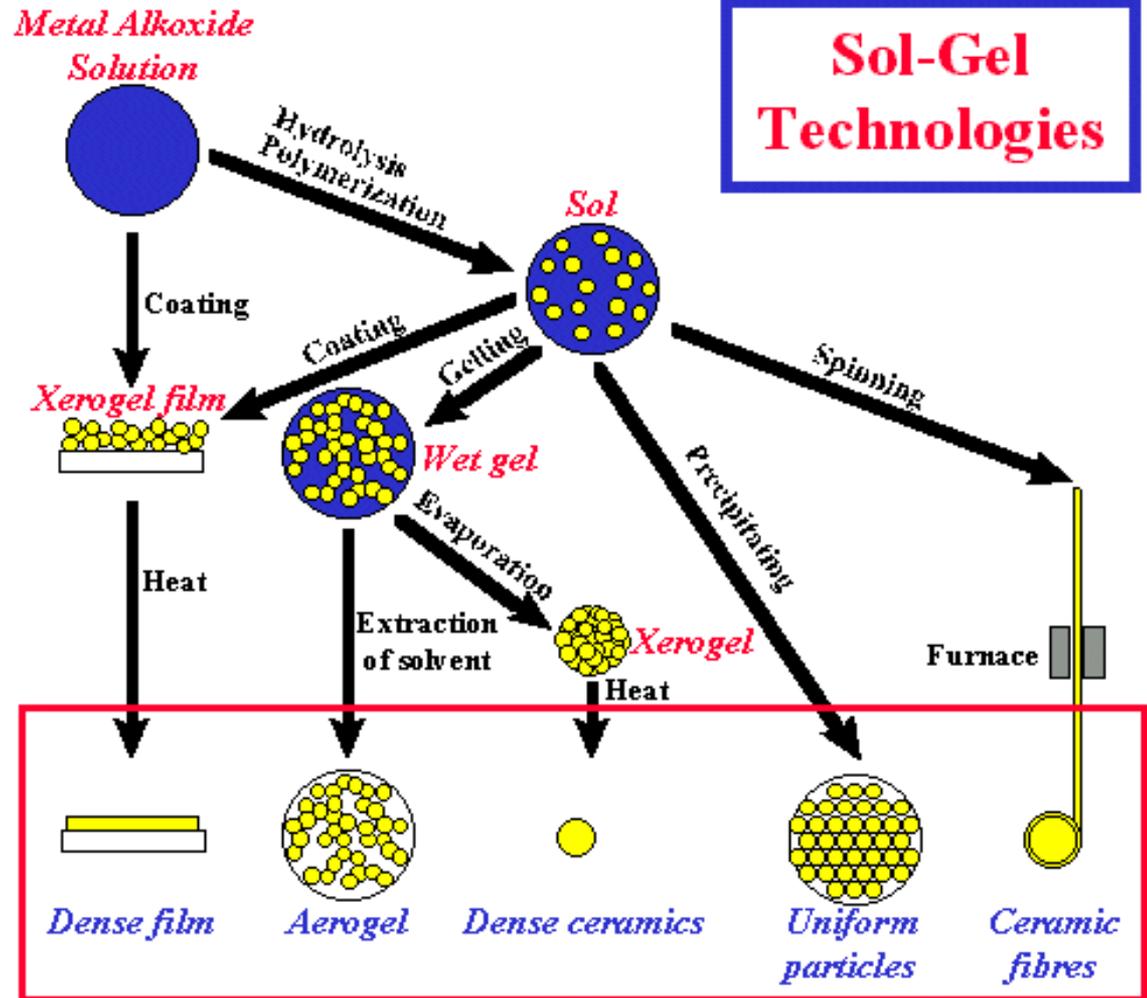
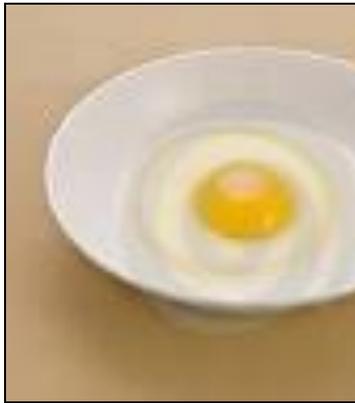


Polveri micrometriche



Modifiche di superficie: rivestimento sol-gel

Cos'è il processo sol-gel?

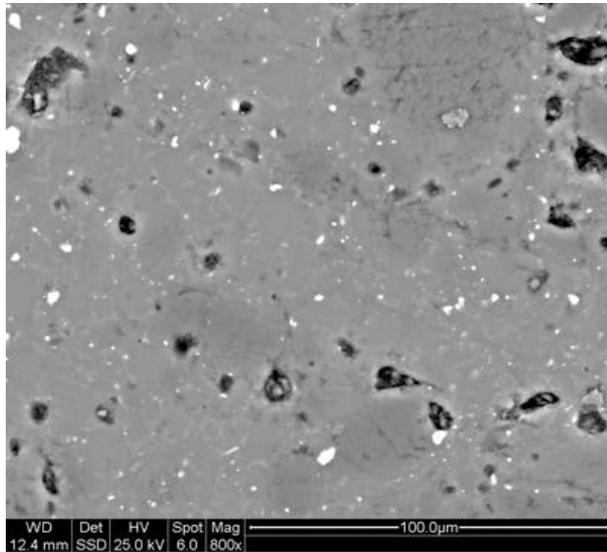




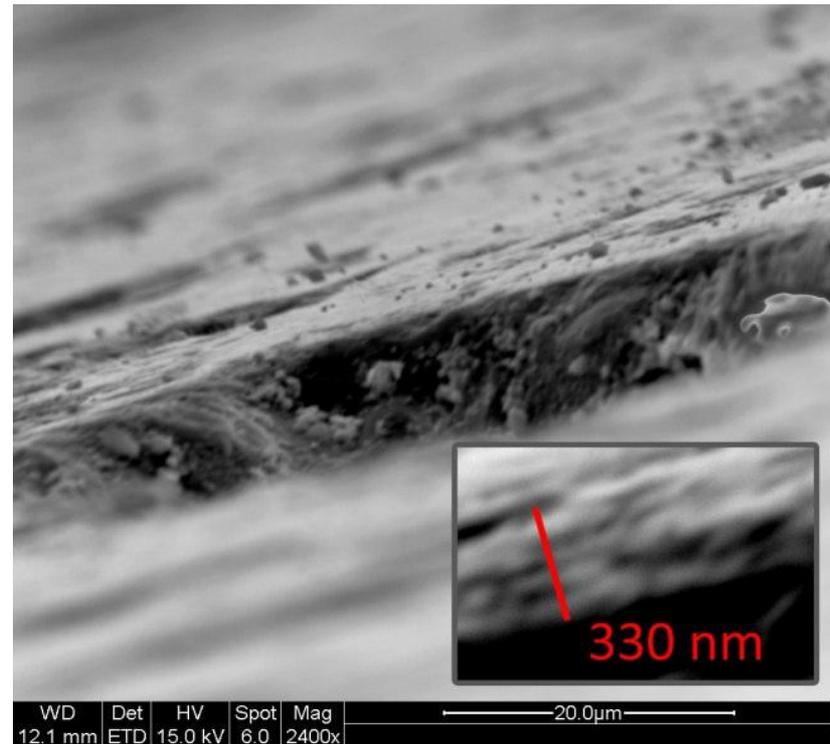
Modifiche di superficie: rivestimento sol-gel



Film di $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ depositati su substrati di grès porcellanato levigato



Gres tq



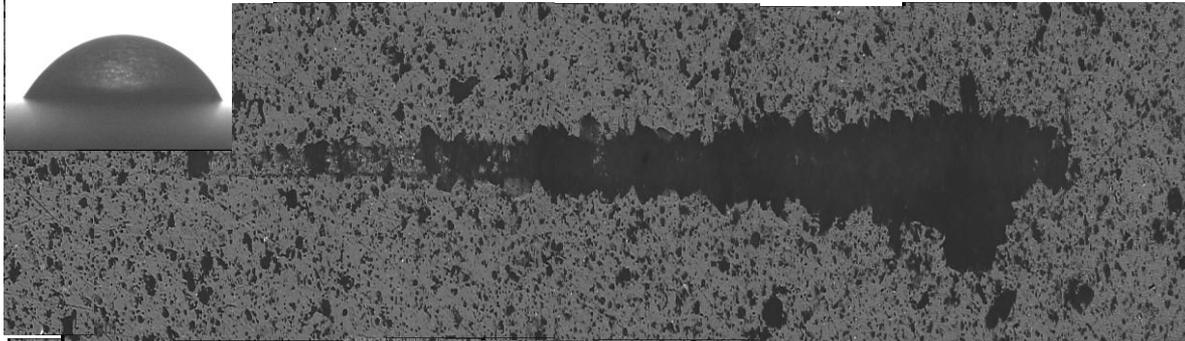
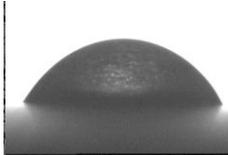


Superfici superidrofiliche e ad elevata resistenza meccanica



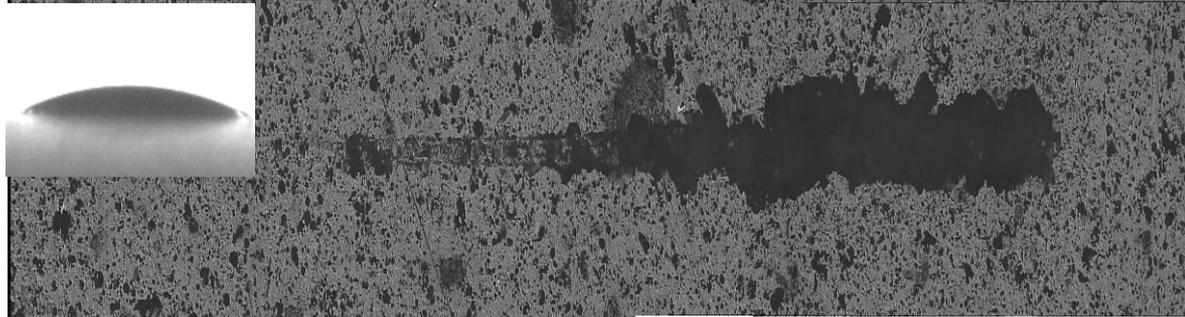
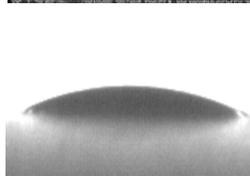
Film di $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ depositati su substrati di grès porcellanato levigato

Angolo di contatto



Grès tq

Angolo di contatto



Grès trattato



Prove di resistenza meccanica superficiale



Superfici autopulenti



Tempo 0

30 min

60 min

90 min

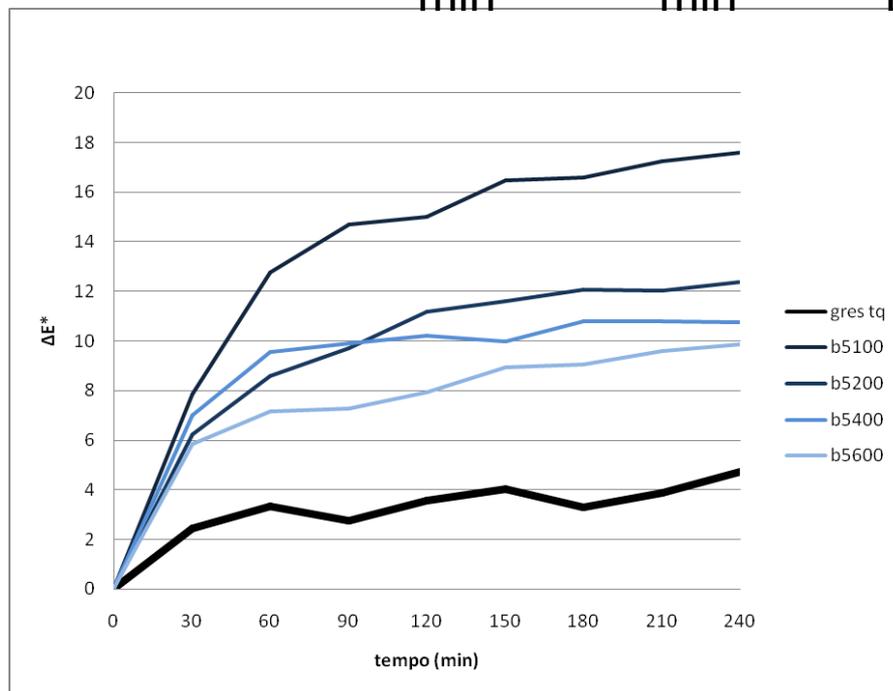
120
min

150
min

180
min

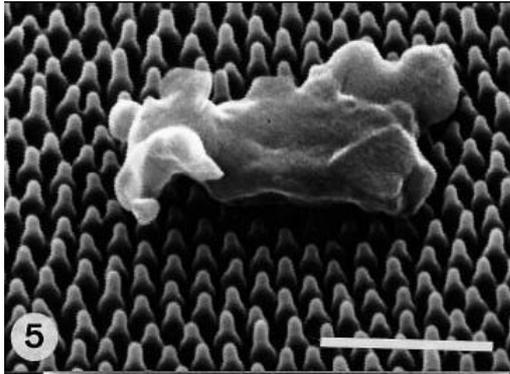
210 min

Degradazione del
blu di metilene



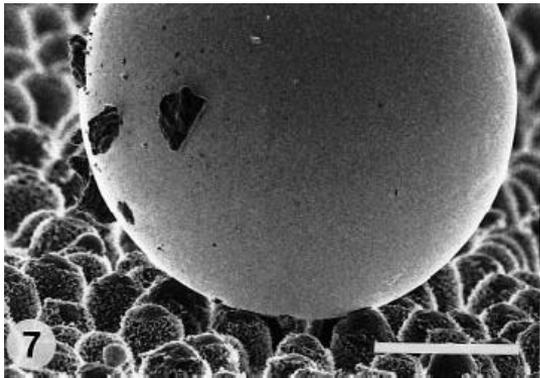
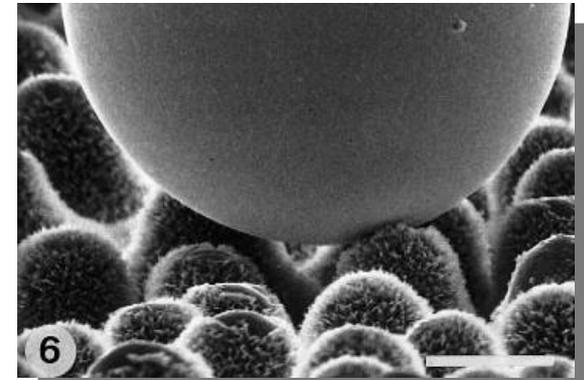


Superfici autopulenti superidrofobe: effetto LOTO

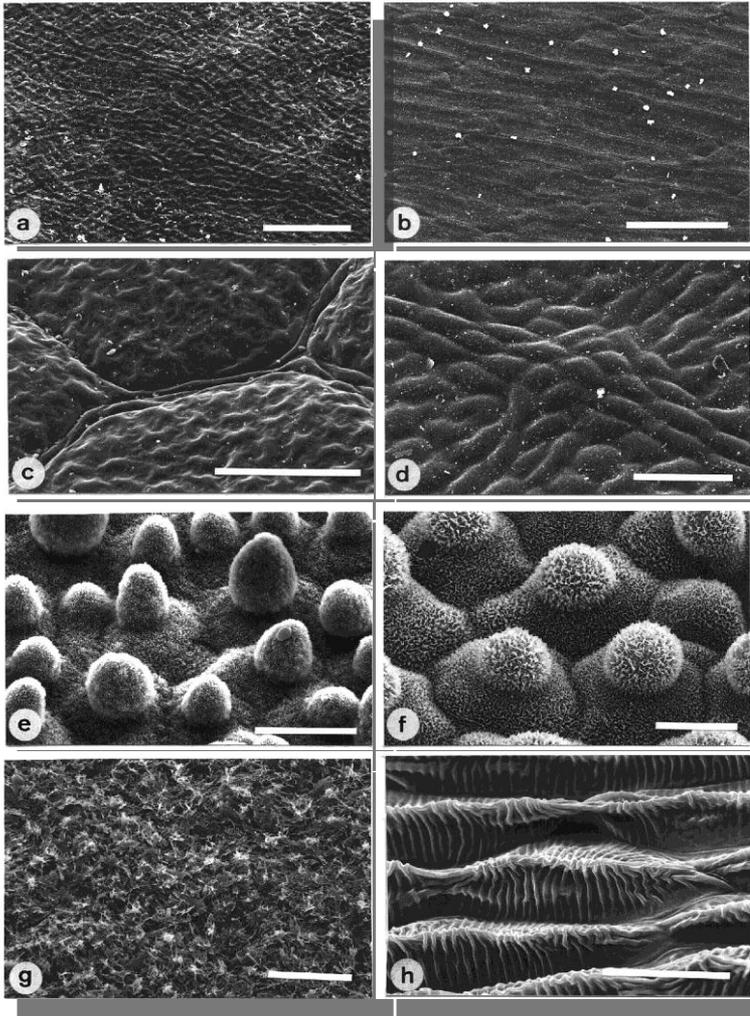


Particella di sporcizia su *Cicada orni*: il contatto è minimo. *Bar* 1 μm

Goccia di mercurio su *Colocasia esculenta*: il "letto del fachiro". *Bar* 20 μm



La sporcizia aderisce alla goccia di mercurio e viene asportata quando la goccia rotola via. *Bar* 50 μm



(a-d) foglie lisce e bagnabili ($\theta=28.4 \div 88.9^\circ$), (e±h) rugose e idrorepellenti.

(e) *Nelumbo*
Colocasia esculenta
epidermiali papillose

(g) *Brassicaceae*
ricoperta di papillose

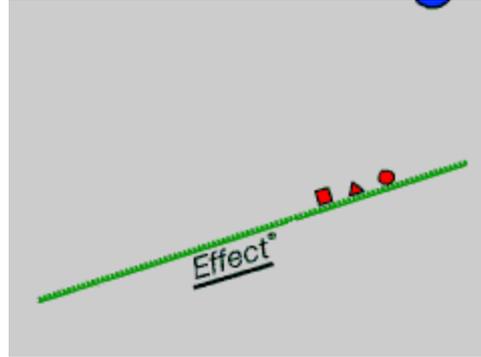
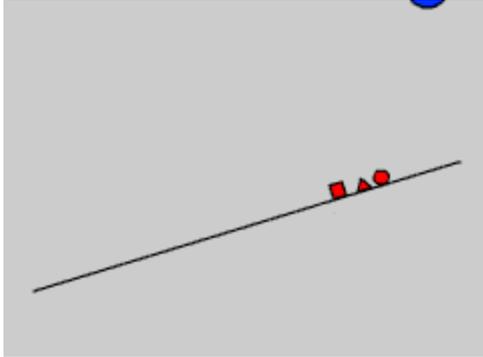
(h) Petali di *Mutisia decurrens*
cuticolari.



Marker 100 μm (a±d) , 20 μm (e±h)



Meccanismo di autopulenza



- Pioggia
- Nebbia
- Rugiada



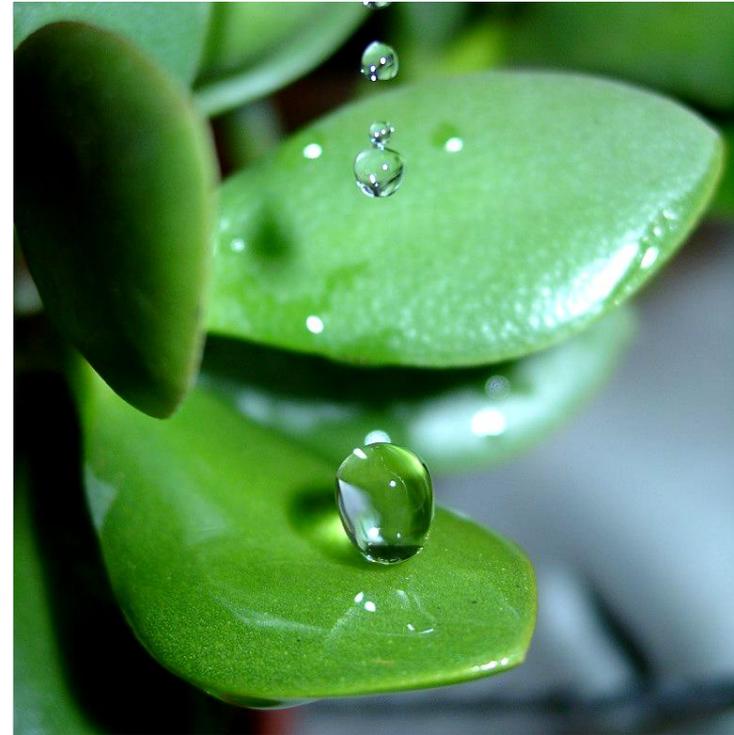


Esempi naturali





Esempi naturali





Esempi naturali





Esempi naturali





Esempi naturali

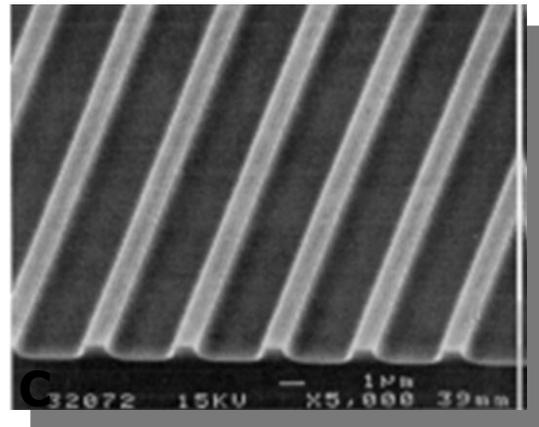
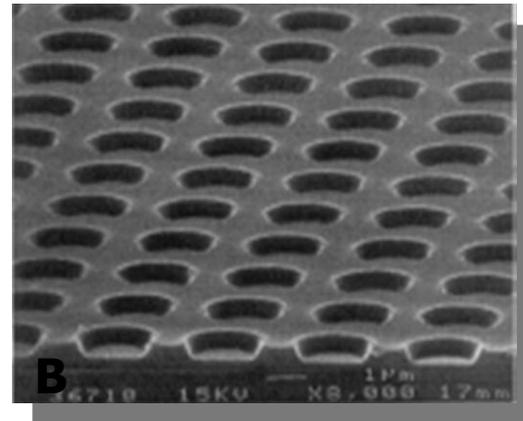
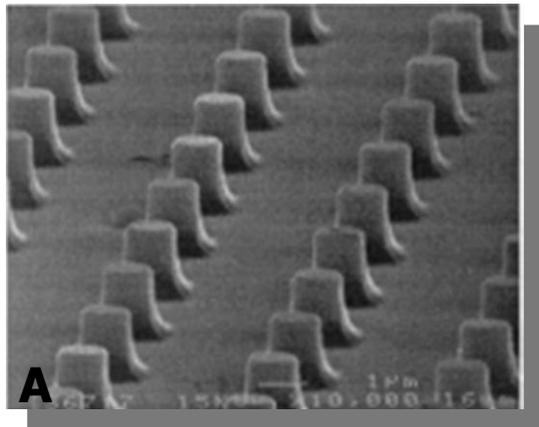


Rikapt





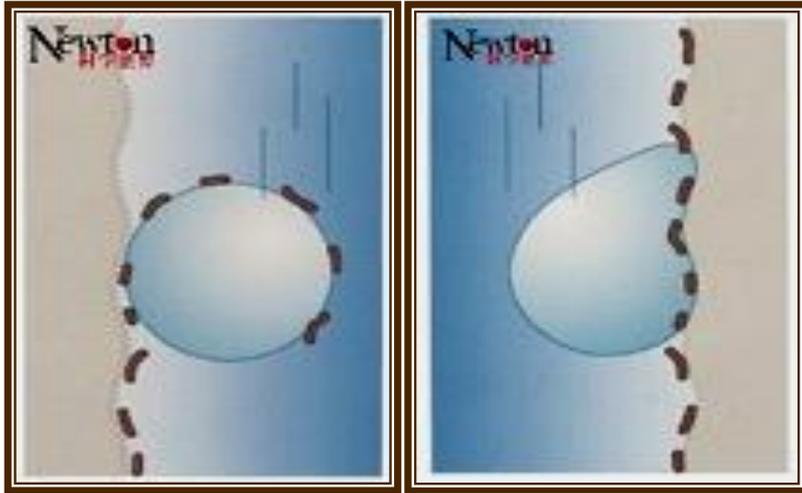
Effetto della morfologia



Morfologia	ϕ_s	θ_a	θ_r
Piana	1	118	100
Buchi	0.64	138	75
Rigature	0.25	165 (\perp)	132
	0.25	143 ($//$)	125
Punte	0.05	170	125



Sto Lotusan Facade Paint





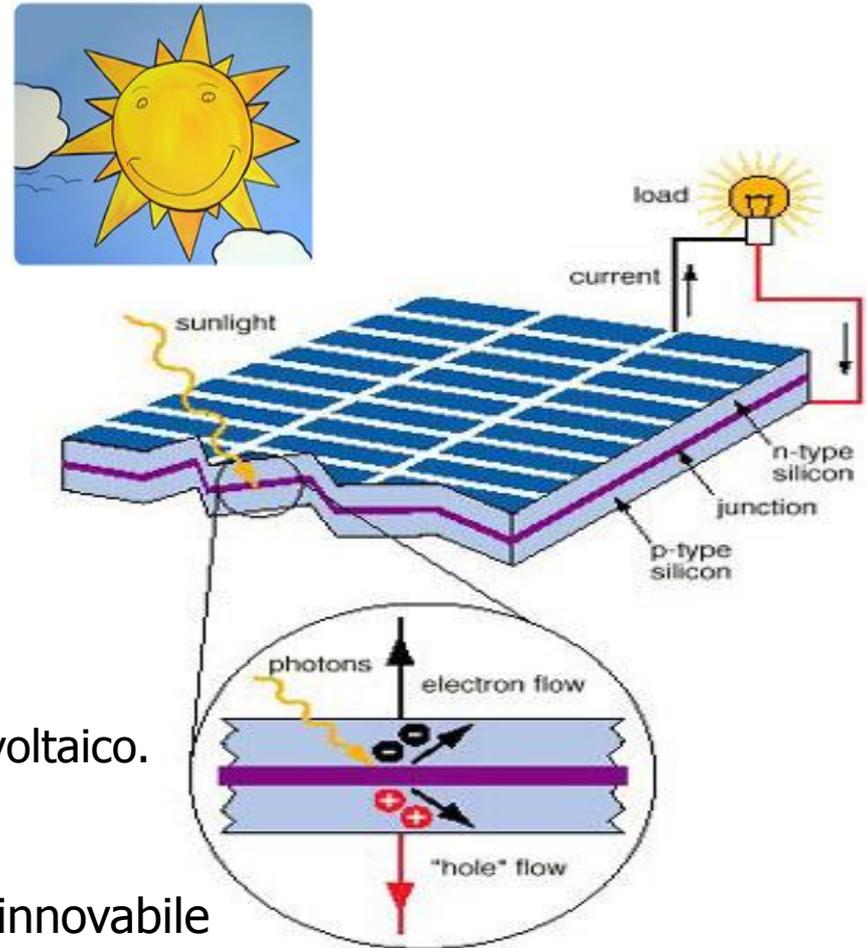
Piastrelle fotovoltaiche

FOTOVOLTAICO: tecnologia che permette di utilizzare l'energia dal sole per la produzione di energia elettrica. Un dispositivo fotovoltaico è, infatti, in grado di produrre energia elettrica sfruttando direttamente l'energia solare attraverso specifici dispositivi (celle fotovoltaiche) che utilizzano l'effetto fotoelettrico.

Produzione di riporti capaci di dare effetto fotovoltaico.

VANTAGGI:

- approvvigionamento energetico da fonte rinnovabile
- riduzione del consumo di idrocarburi
- abbattimento di emissioni di CO₂





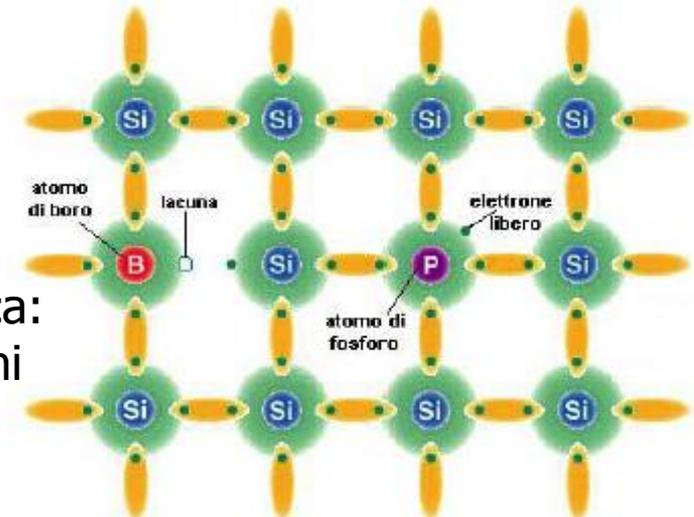
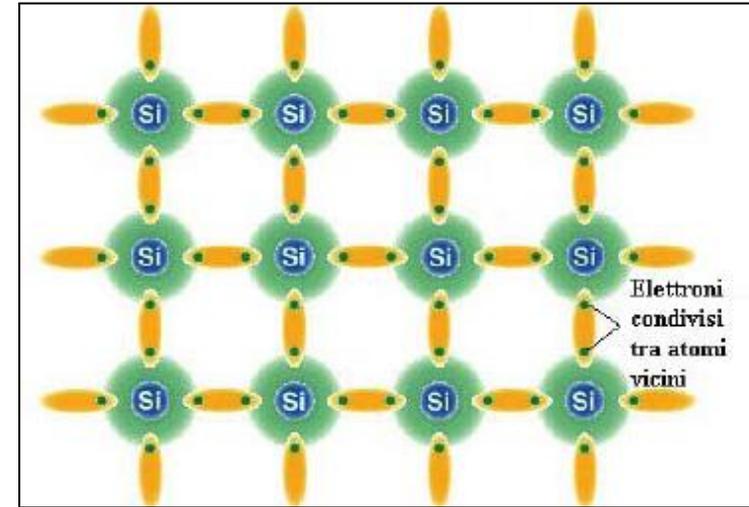
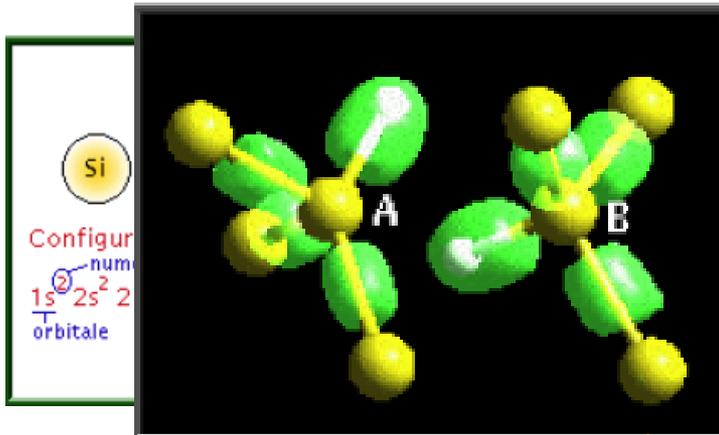
Come funzionano le celle fotovoltaiche



Come funzionano le celle fotovoltaiche

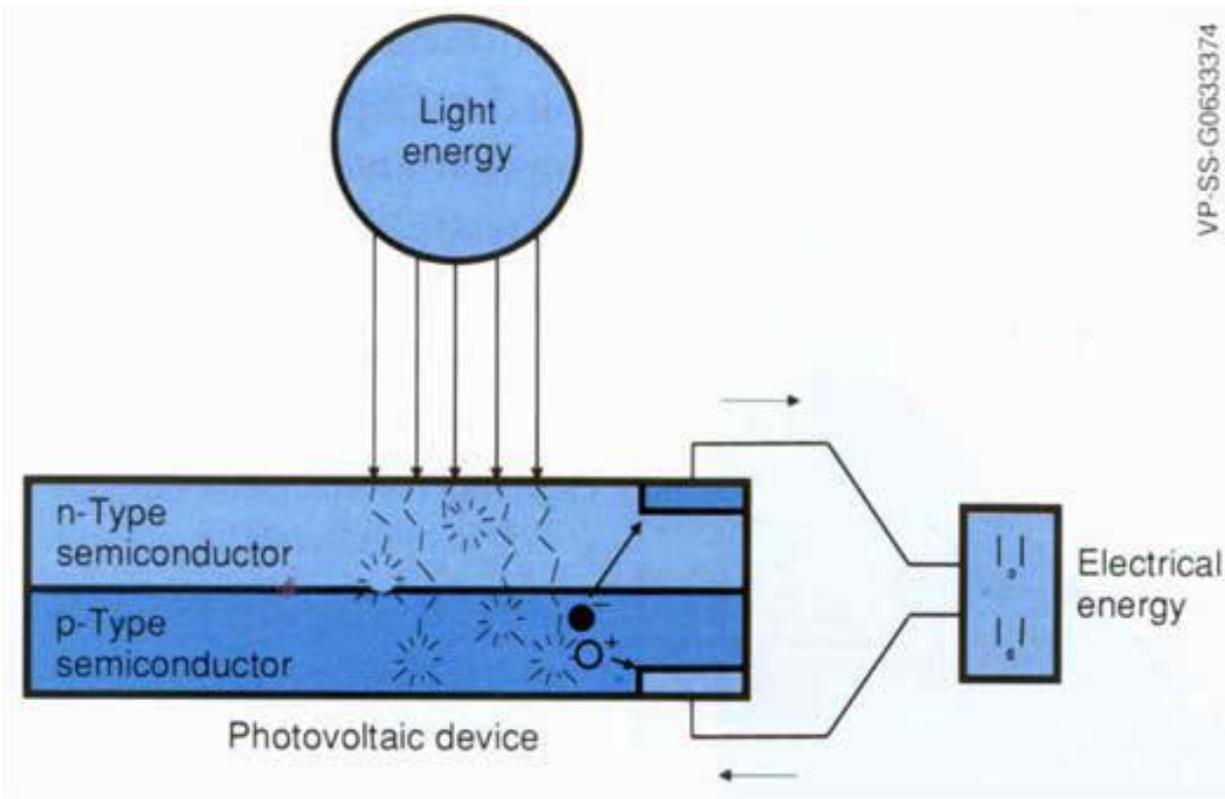


La cella fotovoltaica è un dispositivo costituito da una sottile fetta di materiale semiconduttore, molto spesso silicio, opportunamente trattata (drogaggi). Inserendo nella struttura cristallina del silicio delle impurità (p.e. B^{3+} e P^{5+}) si genera un campo elettrico e si rendono disponibili le cariche necessarie alla formazione della corrente elettrica che si genera, se le due facce della cella sono collegate ad un utilizzatore, quando è esposta alla luce.



Portatori di carica:
lacune e elettroni

Come funzionano le celle fotovoltaiche

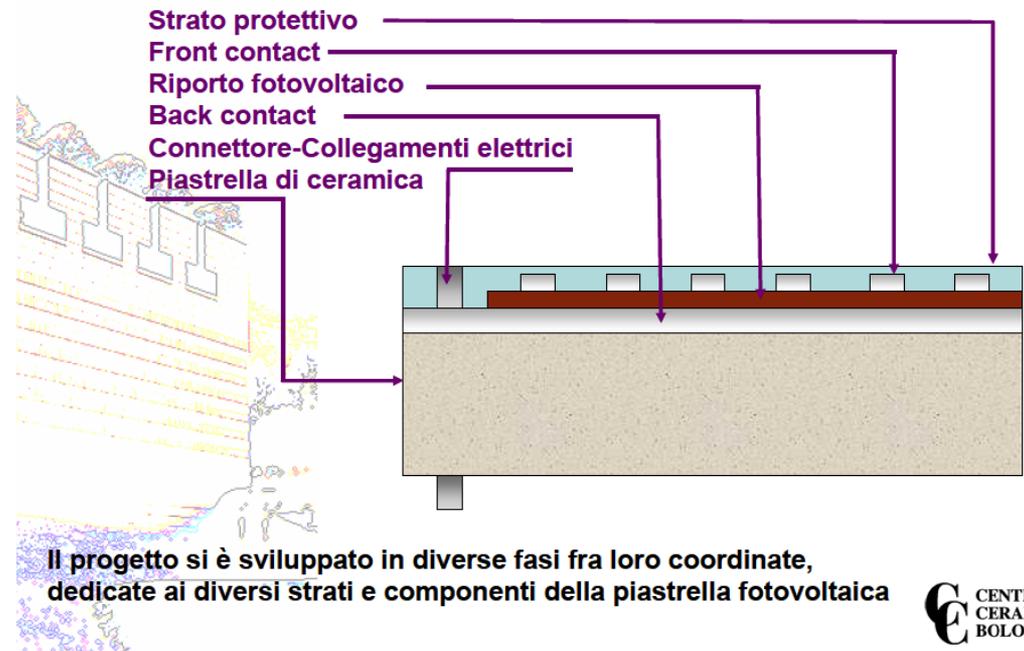


I fotoni della radiazione solare incidente su una cella fotovoltaica “liberano” elettroni dagli atomi di alcuni materiali (semiconduttori), i quali possono allontanarsi lasciando una “lacuna” e dando origine, in opportune condizioni, ad una corrente elettrica.

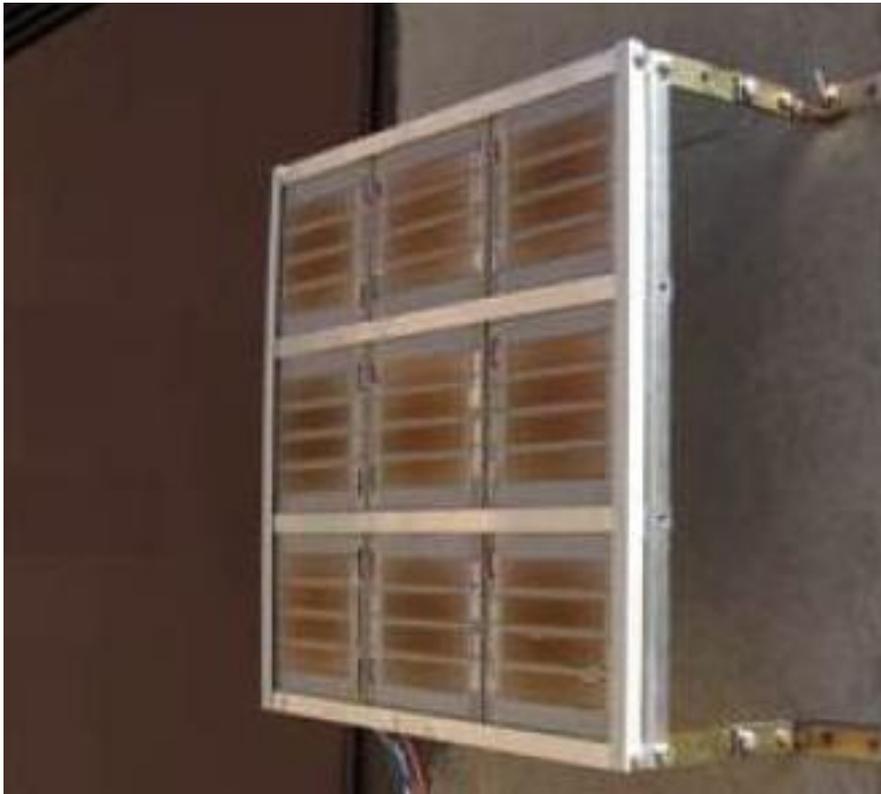
Funzionalizzazione di piastrella di ceramica mediante applicazione diretta di un coating fotovoltaico sulla superficie di esercizio:

- usando tecniche di applicazione per quanto possibile integrabili nel processo produttivo ceramico (fase: smaltatura)
- senza significative rinunce nelle prestazioni tecniche ed architettoniche delle piastrelature

Costituzione della piastrella fotovoltaica



Obiettivi



Monitoraggio di un modulo di piastrelle PV out-door, montate simulando una parete ventilata

Partner industriali:

- PANARIAGROUP
- SACMI
- ELETTRONICA SANTERNO

Brevetto PCT/IT

Numero: WO2008120251 (A1)

Titolo: Piastrella ceramica con una superficie funzionalizzata con celle fotovoltaiche

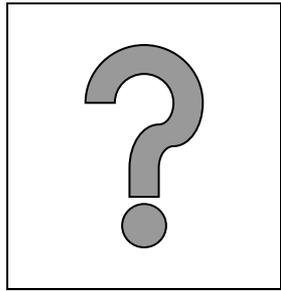
Efficienza energetica degli edifici

E' necessario passare dall' ottica dell'edificio come **consumatore** di energia a quella dell'edificio come **produttore** di energia



Perché: conferire nuove funzioni rispetto a quelle già intrinsecamente possedute

NUOVE FUNZIONI



- ✓ isolamento termico
- ✓ isolamento acustico
- ✓ alleggerimento
- ✓ caratteristiche estetiche
- ✓ autopulibilità
- ✓ resistenza al graffio
- ✓ resistenza all'usura
- ✓ proprietà antibatteriche
- ✓ raccolta e trasformazione di energia.....ecc...

I materiali ceramici sono:

- resistenti e duri
- fragili
- rigidi
- inerti



Ne vale la pena ??



Prodotto standard



Prodotto funzionalizzato

COMPETITIVITÀ:

1. Miglioramento prodotto/processo
2. Innovazione

VANTAGGI



- Nuove fette di mercato
- Innovazione
- Edilizia sostenibile

SVANTAGGI



- prodotto più costoso

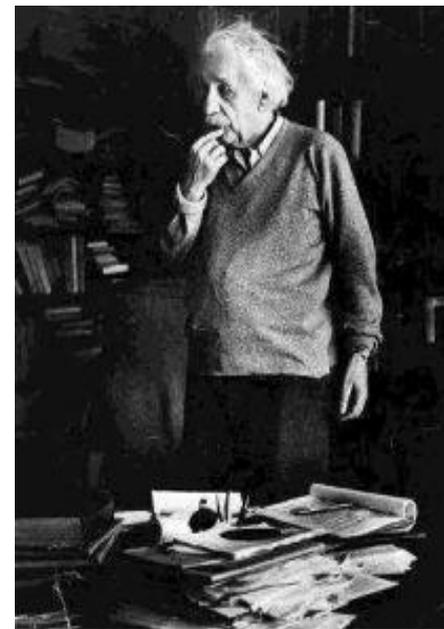


Crisi o opportunità per il mondo ??



Non pretendiamo che le cose cambino, se facciamo sempre la stessa cosa. **La crisi è la migliore benedizione che può arrivare a persone e Paesi, perché la crisi porta progressi.** La creatività nasce dalle difficoltà nello stesso modo che il giorno nasce dalla notte oscura. È dalla crisi che nasce l'inventiva, le scoperte e le grandi strategie. Chi supera la crisi supera se stesso senza essere superato. Chi attribuisce alla crisi i propri insuccessi e disagi, inibisce il proprio talento e ha più rispetto dei problemi che delle soluzioni. La vera crisi è la crisi dell'incompetenza. La convenienza delle persone e dei Paesi è di trovare soluzioni e vie d'uscita. Senza crisi non ci sono sfide, e senza sfida la vita è una routine, una lenta agonia. Senza crisi non ci sono meriti. È dalla crisi che affiora il meglio di ciascuno, poiché senza crisi ogni vento è una carezza. Parlare della crisi significa promuoverla, e non nominarla vuol dire esaltare il conformismo. Invece di ciò dobbiamo lavorare duro. Terminiamo definitivamente con **l'unica crisi che ci minaccia, cioè la tragedia di non voler lottare per superarla.**

Albert Einstein - 1955





Grazie per l'attenzione

Per contatti:

bondioli.federica@unimore.it

Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e dell'Ambiente

Via Vignolese 905 – 41100 Modena (I)

tel. 059-2056242