

Cement-based composites with recycled aggregates

Materiali compositi a base cementizia con inerti riciclati

L. Restuccia¹, G. A. Ferro¹

¹*Department of Structural, Geotechnical and Building Engineering, Politecnico di Torino, Turin, Italy*

ABSTRACT: With the development of "mega-constructions", new building materials need to have mechanical properties more performant. At the same time, environmental problems emerged during the last decades require that the manufacturing process of traditional building material needs to be more efficient and environmentally sustainable. The question behind this research is: "You can get a traditional building material with better performance and less energy consumption?" In order to answer to the question, the main theme of the present research is to obtain an enhancement of strength and toughness in traditional cement-based materials by incorporating pyrolyzed agro-food waste materials as nano/micro aggregates. / Con lo sviluppo di "mega-costruzioni" i nuovi materiali da costruzione devono avere proprietà meccaniche più performanti. Allo stesso tempo, i problemi ambientali emersi nel corso degli ultimi decenni richiedono che il processo tradizionale di fabbricazione dei materiali da costruzione debba essere più efficiente ed ambientalmente sostenibile. La domanda alla base di questa ricerca è: "Si può ottenere un materiale da costruzione tradizionale, con prestazioni migliori ed un minor consumo di energia?". Per dare una risposta a questa delicata questione, il tema principale della presente ricerca è quello di ottenere un miglioramento della resistenza e della tenacità in materiali tradizionali a base di cemento, incorporando materiali di scarto agro-alimentari pirolizzati come nano/micro inerti.

KEYWORDS: pyrolyzed agro-food waste; mechanical properties; sustainability / scarti agro-alimentari pirolizzati; proprietà meccaniche; sostenibilità

1 INTRODUZIONE

L'Unione Europea da anni sta provando a dare una risposta concreta al problema dei rifiuti tramite apposite regolamentazioni ed incentivando il riuso ed il riciclo dei materiali. Il problema viene affrontato, alla scala minore, anche dalle industrie, per le quali i rifiuti sono problematici in fase di gestione e smaltimento. Per quanto riguarda le attività legate alla filiera alimentare, esse sono caratterizzate da una elevata produzione di rifiuti (Arancon et al., 2013) il cui recupero è di solito legato a trattamenti termochimici. La pirolisi è una tipologia di trattamento termochimico ed è un approccio promettente che può essere utilizzato per convertire i rifiuti delle biomasse in energia (Lin et al., 2013; Luque et al., 2013) in forma liquida (bio-fuel) o di gas (syngas). La parte solida, cioè il bio-char, è a tutti gli effetti lo scarto del processo di produzione di energia e negli ultimi anni è stato sperimentato (Ahmad et al., 2014 and 2015; Ferro et al. 2014 and 2015) nei compositi a base cementizia (Choi et al., 2012) in sostituzione delle nano/micro particelle solitamente impiegate per confezionare calcestruzzi ad alte prestazioni.

Generalmente, infatti, i processi di produzione di tali particelle (come il fumo di silice o i nanotubi di carbonio) sono ad alto dispendio energetico e costosi. Per questo motivo, seppure sia comprovata la loro efficacia in termini di miglioramento delle proprietà meccaniche (Hui et al., 2004) non sembrano la soluzione migliore per il calcestruzzo, materiale per eccellenza povero.

Pertanto, in questo lavoro di ricerca, è stato investigato l'utilizzo di bio-char come nano/micro inerte, in quanto prevalentemente composto da carbonio e quindi direttamente confrontabile con materiali più costosi come i nanotubi di carbonio.

In particolare, sono stati utilizzati gusci di nocciola pirolizzati, forniti dall'industria Ferrero S.p.A. al Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia del Politecnico di Torino, nell'ambito del progetto "ECOFOOD" (Regione Piemonte, 2010). Il materiale pirolizzato è stato utilizzato in diverse percentuali di aggiunta rispetto al peso del cemento ed i provini sperimentali sono stati testati per valutare la resistenza a flessione, la resistenza a compressione e l'energia di frattura

L'obiettivo di questo studio è quindi l'uso "green" ed a costo nullo del bio-char, per ottenere materiali

da costruzione tradizionali più performanti ed al contempo con un minor consumo di energia.

2 MATERIALI E METODOLOGIA

2.1 Materiali

Il cemento utilizzato è un ordinario Portland, di tipo I, "CEM I 52,5R", di colore grigio chiaro. È caratterizzato dal rapido sviluppo della resistenza iniziale ed è conforme alla norma europea armonizzata UNI EN 197/1. Inoltre, è dotato di marcatura CE, come richiesto dal Regolamento Europeo 305/2011 (CPR). Per la procedura di impasto è stata utilizzata acqua deionizzata ed è stato utilizzato il superfluidificante Mapei Dynamon SP1 per disperdere efficacemente i granuli di cemento ed al contempo per tenere costante il rapporto acqua/cemento, pari a 0.35.

I gusci di nocciola pirolizzati, come detto in precedenza, sono stati utilizzati come inerti all'interno dei compositi sperimentali e le percentuali di aggiunta riportate nella Tabella 1 derivano da studi precedenti (Ahmad et al., 2014 and 2015; Ferro et al. 2014 and 2015).

Table 1. Added percentages of bio-char / Percentuali di aggiunta del bio-char

Notation	Weight (%)	Weight (g)
PASTE CEM	0	0
Cem. +0,5%	0.5	1.07
Cem. +0,8%	0.8	1.71
Cem. +1%	1	2.14

2.2 Metodologia

Il processo di pirolisi dei gusci di nocciola è avvenuto in un reattore a tenuta ermetica, grazie al continuo flusso di azoto. La rampa di riscaldamento del reattore è stata fissata in 6°C/min, con il settaggio della temperatura finale di 800°C. Dopo il processo di pirolisi, i gusci di nocciola sono stati macinati in un mulino planetario per 10 minuti, per frantumare le particelle più grandi. Per ottenere dimensioni ridotte, i gusci di nocciola pirolizzati sono stati ulteriormente macinati in un mulino ad attrito, usando sfere di allumina di 2 mm di diametro ed etanolo, per 1 ora. In questo modo, le dimensioni delle particelle, misurate per mezzo del granulometro laser, hanno raggiunto la scala nanometrica (da 800 nm fino a 10 µm).

Il bio-char è stato in seguito analizzato mediante l'analisi a fluorescenza a raggi X (XRF), che permette di valutare la composizione chimica elementare

della biomassa pirolizzata. Dalla Tabella 2, si può notare che il bio-char prodotto dalla pirolisi dei gusci di nocciola ha la caratteristica di avere alte percentuali di carbonio e piccole quantità di impurità. Questa peculiarità rende tale bio-char perfetto come inerte, in quanto non presenta alcuna difficoltà di dispersione nella soluzione di acqua e superfluidificante.

Table 2. Results of XRF analysis / Risultati dell'analisi XRF

Notation	Weight (%)
C	97,90
Si	0,11
Mg	-
K	1,01
Ca	0,44
P	0,05
Zn	-
S	0,02
Cr	0,02
Cu	0,19
Fe	0,25

3 PREPARAZIONE DEI PROVINI

La procedura di miscelazione dei compositi cementizi è molto importante per garantire buone prestazioni meccaniche. Pertanto, tutti i campioni sono stati preparati con la medesima procedura. Innanzitutto, gli elementi sono stati pesati secondo le quantità richieste (Tabella 3) ed i gusci di nocciola pirolizzati sono stati aggiunti ad una soluzione di acqua e superfluidificante, che seguentemente è stata sonicata in un bagno ad ultrasuoni per 15 minuti.

Table 3. Amount of required element / Quantità richiesta degli elementi

Notation	Water [g]	Cement [g]	Char [g]	Sp1 [g]
PASTE CEM	74,9	214	-	3,21
Cem. +0,5%	74,9	214	1,07	3,21
Cem. +0,8%	74,9	214	1,71	3,21
Cem. +1%	74,9	214	2,14	3,21

La soluzione è quindi stata versata all'interno dell'impastatrice, che ha lavorato per i primi due minuti a 440 rpm e per altri due minuti a 630 rpm. Il cemento è stato aggiunto gradualmente durante il

primo minuto di preparazione, in modo tale che nei rimanenti 3 minuti l'impasto risultasse quanto più omogeneo possibile. Finita la miscelazione, esso è stato versato in stampi acrilici ($20 \times 20 \times 75 \text{ mm}^3$), in seguito collocati in contenitori di plastica chiusi ermeticamente, con un'umidità di circa il 90%, per 24 ore. Al termine delle 24 ore, i campioni sono stati rimossi dagli stampi e immersi in acqua per la maturazione (7 e 28 giorni). Poco prima dei test meccanici, su ogni provino è stato effettuato un intaglio di 6 mm di profondità e 2 mm di spessore.

Per ogni campione intagliato (per un totale di 32 provini), sono state condotte prove di flessione a tre punti (TPB), usando come macchina di prova la Zwick Line-Z010, a singola colonna e con cella di carico di 1 kN (Figura 1). Il test è stato eseguito in controllo di apertura della fessura (CMOD - Crack Mouth Displacement) tramite un estensimetro. La velocità di prova è stata fissata pari a 0,005 mm/min ed è stata decisa una lunghezza dello *span* di 65 mm. Al termine dei test di flessione, i provini rotti a metà sono stati testati a compressione con controllo di spostamento. In questo caso è stata utilizzata la cella di carico da 50 kN. La velocità di spostamento è stata fissata in 0,5 mm/min (Figura 2).

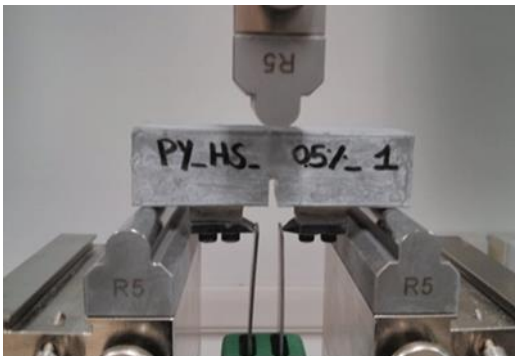


Figure 1. TPB test activity / attività di test TPB



Figure 2. Compression test activity / attività di test a compressione

4 DISCUSSIONE DEI RISULTATI

In questa ricerca, è stata analizzata l'aggiunta di nano/particelle di rifiuti agro-alimentari pirolizzati in compositi a base cementizia, per capire se si possono riscontrare dei miglioramenti in termini di proprietà meccaniche.

Nei materiali tradizionali come il calcestruzzo, al raggiungimento del carico che provoca l'attivazione della fessurazione, si assiste al repentino collasso a causa della rapida propagazione delle fratture. Di conseguenza, il valore della deformazione registrato al momento della prima fessurazione è di poco inferiore a quello corrispondente registrato al momento della rottura completa, come tipicamente avviene in un materiale fragile. Tale osservazione è riscontrabile anche per la pasta di cemento (Figura 3, curva blu).

Lo stesso comportamento non è invece riscontrabile per i provini confezionati con l'aggiunta dei gusci di nocchie pirolizzate: oltre a far registrare valori di resistenza a flessione notevolmente più alti, sembra che tali nano/micro particelle conferiscano duttilità ai provini sperimentali (Figura 3, curva arancione).

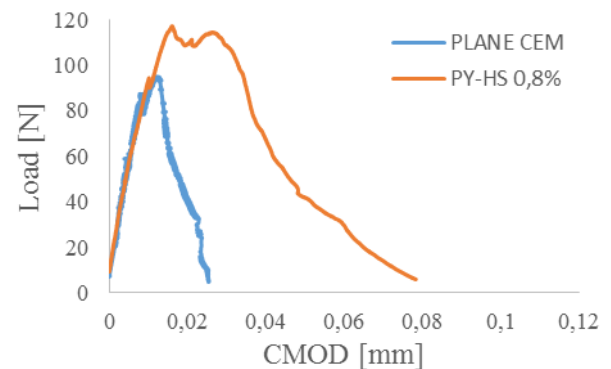


Figure 3. Load-CMOD curves, results of TPB tests. / Curve Carico-CMOD, risultati dei test TPB

Ciò è probabilmente dovuto al rapporto tra l'area superficiale ed il volume (SA/V): infatti, se la dimensione delle particelle tende alla nanoscala, la loro superficie specifica tende ad aumentare e, come per le cellule biologiche, ciò comporta una maggiore area di contatto con la circostante matrice, quindi una maggiore interazione con la pasta cementizia ed un più efficiente rinforzo. Valutando i test meccanici, risulta in particolare che i maggiori incrementi in termini di resistenza a flessione ed a compressione si registrano sia a 7 che a 28 giorni per i provini con lo 0.8% di materiale pirolizzato aggiunto.

Inoltre, attraverso le prove di flessione sui provini intagliati, è stato possibile studiare l'energia di frattura dei campioni sperimentali. Come riferimento

normativo per tale studio è stato impiegato lo standard giapponese JCI-S-001, analizzando l'area sottesa alla curva carico-CMOD.

I risultati (Figura 4) dimostrano un sostanziale incremento dell'energia di frattura per tutte le percentuali di aggiunta, raggiungendo anche un aumento del 100% rispetto al cemento, nel caso dei provini con lo 0.8% di materiale pirolizzato aggiunto.

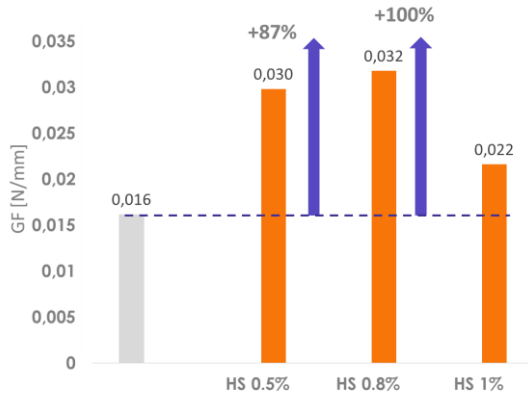


Figure 4. Energy Fracture, results of TPB tests. / Energia di Frattura, risultati dei test TPB

Per ottenere conferma dei valori di energia di frattura registrati, tramite il microscopio a scansione elettronica sono state analizzate le superfici di frattura di due campioni (cemento tal quale e cemento rinforzato con l'aggiunta percentuale pari a 0.8% di gusci di nocciola pirolizzati). Come si evince chiaramente dalla Figura 5, il percorso della frattura nel cemento è lineare, mentre nel caso del campione con l'aggiunta di bio-char (Figura 6) le particelle si comportano come attrattori di frattura. Inoltre, essendo composte essenzialmente di carbonio, riescono a deviare la traiettoria della frattura, generando un percorso molto più articolato e tortuoso e molto meno lineare rispetto alla tipica frattura fragile del cemento.

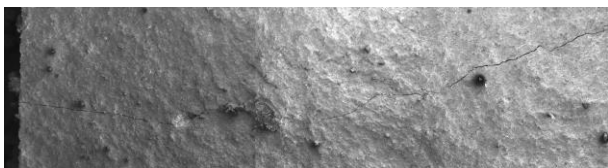


Figure 5. Crack path on cement / Percorso della frattura nel cemento

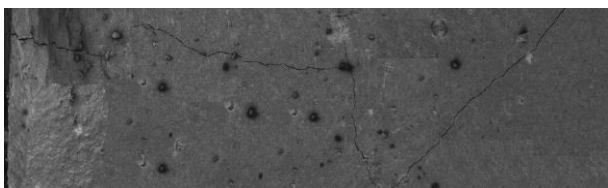


Figure 6. Crack path on bio-char cement / Percorso della frattura nel cemento con il bio-char

Un altro fattore da considerare è la forma delle particelle: infatti, rivelandosi molto frastagliate e di forma irregolare, permettono una perfetta aderenza con la matrice cementizia (Figura 7).

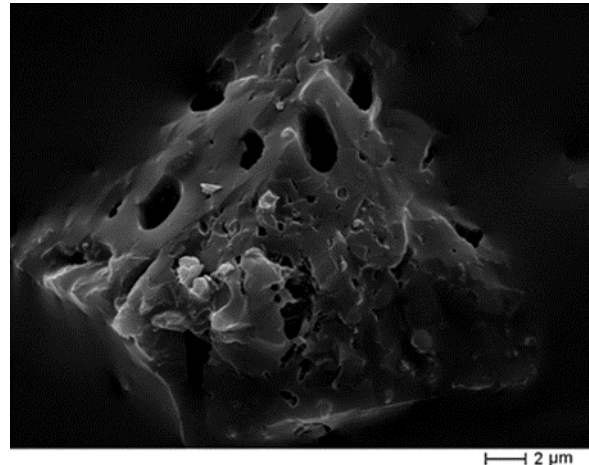


Figure 7. Shape and morphology of bio-char particle / Forma e morfologia di una particella di bio-char

5 CONCLUSIONI

The main objective of this research work was to investigate the use of pyrolyzed agro-food waste as “green” aggregates in the cement-base composites, in order to meet the challenge of “green” building materials, with better performance and less energy consumption.

The pyrolyzed hazelnut shells have been able to enhance the mechanical properties of experimental specimens, in terms of flexural and compression strength and especially to certain specific content of carbonized nano-micro materials (0.8% with respect the weight of cement). Moreover, they have been useful to improve also the energy fracture, modifying the crack path and making it more tortuous.

These nano/micro particles “work” at very low dosages and having no cost (they are waste of energy process recovery, which uses agro-food waste) they can contribute to produce building materials in a more sustainable way, inducing a reduction of energy consumption.

L'obiettivo principale di questo lavoro di ricerca è stato quello di indagare l'uso di rifiuti agro-alimentari pirolizzati come aggregati “green” nei compositi a base di cemento, al fine di rispondere alla sfida dei materiali da costruzione “green” con migliori prestazioni ed un minore consumo di energia.

I gusci di nocciola pirolizzati sono stati in grado di migliorare le proprietà meccaniche dei provini sperimentali, in termini di resistenza a flessione e compressione, soprattutto per alcuni contenuti specifici di materiale pirolizzato (0.8% rispetto al peso del cemento). Inoltre, le particelle di bio-char sono state utili nel migliorare anche l'energia di frattura,

modificando il percorso della frattura e rendendolo più tortuoso.

Inoltre, queste nano/micro particelle funzionano a bassissimi dosaggi e non avendo un costo (si tratta di rifiuti del processo di recupero di energia, che utilizza i rifiuti agro-alimentari) possono contribuire a produrre materiali da costruzione in modo più sostenibile, inducendo una riduzione di consumo di energia.

REFERENCES

- Ahmad, S., Khushnood, R.A., Jagdale, P., Tulliani, J.M., Ferro, G.A. 2015 High performance self-consolidating cementitious composites by using micro carbonized bamboo particles. *Materials and design*, 76: 223-229.
- Ahmad, S., Ferro, G.A., Khushnood, R.A., Restuccia, L., Tulliani, J.M., Jagdale, P. 2015 Crack path and fracture surface modifications in cement composite. *Fracture and Structural Integrity*, 34: 524-533.
- Arancon, R., Lin, C.S.K., Chan, K.M., Kwan, H.T., Luque, R. 2013 Advances on waste valorization strategies: news horizons for a more sustainable society. *Energy Sci Eng*, 1: 53-71.
- Choi, W.C., Yun, H.D., Lee, J.Y. 2012 Mechanical properties of mortar containing biochar from pyrolysis. *Journal of the Korea for structural maintenance inspection*, 3: 67-74.
- Ferro, G.A., Ahmad, S., Khushnood, R.A., Restuccia, L., Tulliani, J.M. 2014 Improvements in self-consolidating cementitious composites by using micro carbonized aggregates. *Fracture and Structural Integrity*, 30: 75-83.
- Ferro, G.A., Ahmad, S., Khushnood, R.A., Restuccia, L., Tulliani, J.M., Jagdale, P., 2015. Modified fracture properties of cement composites with nano/micro carbonized bagasse fibers. *Fracture and Structural Integrity*, 34: 534-542.
- Hui, L., Hui-Gang, X., Jie, Y., Jinping, O. 2004 Microstructure of Cement Mortar with Nano-Particles. *Composites Part B. Engineering* 35: 185-189.
- Lin, C.S.K., Pfaltzgraff, L.A., Herrero-Davila, L., Luque, R. 2013 Food waste as a valuable resource for the production of chemicals, materials and fuels. Current situation and perspective. *Energy Environ Sci*, 6: 426-464.
- Luque, R., Clark, J.H. 2013 Valorisation of food residues: waste to wealth using green chemical technologies. *Sustain Chem Process*, 1: 10
- Regione Piemonte, Progetto di ricerca e innovazione per il miglioramento della sostenibilità della filiera agroalimentare piemontese: ECOFOOD (2010-2013).