

L'INFLUENZA DEL LIGNINSOLFONATO, GLUCONATO O GLUCOSIO SULL'IDRATAZIONE DEL C₃A O DELLA SOLUZIONE SOLIDA N_{0.25}C_{2.75}^A IN PRESENZA DI CALCE E GESSO

S. Monosi, G. Moriconi, M. Pauri e M. Collepardi

Dipartimento di Scienze dei Materiali e della Terra,
Università di Ancona, Via della Montagnola 30 - Ancona -

1. INTRODUZIONE

Il presente lavoro fa parte di un più generale programma di ricerche che ha per scopo lo studio dell'influenza degli additivi sull'idratazione dei componenti mineralogici del cemento Portland.

Il ligninsolfonato, il gluconato ed il glucosio sono le materie prime più usate nella produzione degli additivi fluidificanti o riduttori d'acqua per il calcestruzzo. E' opinione comune che questi additivi provochino, come effetto secondario, un ritardo nell'idratazione del cemento Portland, in particolare durante il periodo della presa sebbene siano stati segnalati (1-4) anormali fenomeni di presa accelerata per la presenza di additivi fluidificanti.

D'altra parte il C₃A è il componente del cemento Portland che più di ogni altro condiziona i tempi di presa. Ciò spiega perché siano stati dedicati molti lavori allo studio dell'influenza di questi additivi sull'idratazione del C₃A. Tuttavia, nella maggior parte di questi lavori (4-17) l'idratazione del C₃A è stata fatta avvenire senza aggiunta di calce e gesso, mentre è noto, invece, che nel cemento Portland l'idratazione del C₃A avviene in presenza di gesso, aggiunto come regolatore della presa, e di calce, liberata per idratazione del C₃S. In letteratura si trovano pochissimi lavori che riguardano l'effetto del ligninsolfonato sull'idratazione del C₃A in presenza di calce e gesso (4,5) o in presenza di solo gesso (6,17). Inoltre in quasi tutti questi lavori (4,5,17) vengono impiegati dosaggi di ligninsolfonato molto più elevati di quelli utilizzati nella pratica. Normalmente questi additivi sono impiegati nella pratica sotto forma di soluzioni acquose al 30% di sostanza attiva e vengono generalmente aggiunti in misura dello 0.2% rispetto al peso di cemento. Aggiungendo per i calcestruzzi un rapporto acqua/cemento di circa 0.5, la

* C = CaO; A = Al₂O₃; S = SiO₂; H = H₂O; G = SO₃; N = Na₂O

concentrazione di ligninsolfonato, gluconato o glucosio nell'acqua di impasto è mediamente di circa 1,2 g/l. A conoscenza degli autori, infine, non sono apparsi in letteratura lavori riguardanti l'effetto del gluconato o glucosio sull'idratazione del C₃A in presenza di calce e gesso.

Pertanto, il primo obbiettivo di questo lavoro è stato quello di esaminare l'influenza dei summenzionati additivi, in concentrazioni paragonabili a quelle impiegate in pratica, sull'idratazione del C₃A in presenza di calce e gesso. Inoltre, poiché il C₃A presente nel cemento Portland spesso contiene una quantità rilevante di alcali in soluzione solida, si è voluto studiare anche l'effetto di questi additivi sull'idratazione di una soluzione solida Na₂O-C₃A sempre in presenza di calce e gesso.

2. PARTE SPERIMENTALE

2.1 Materiali

Il C₃A puro e la sua soluzione solida con ossido di sodio di composizione $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,25\text{C}_2,75\text{A}$, e nel seguito indicata N-C₃A, sono stati sintetizzati cuocendo ripetutamente una miscela di CaCO₃ e Al₂O₃ puri per analisi, (o di Na₂CO₃, CaCO₃ e Al₂O₃) fino ad avere un contenuto di CaO libera dello 0,1%. L'analisi per diffrazione ai raggi X di questo N-C₃A (18) ha mostrato che si tratta di una forma monoclina sulla base dei dati di Regourd (19). Sia il C₃A che l'N-C₃A sono stati macinati fino ad avere una finezza Blaine di circa 2600 g/cm².

Il C₃A, o l'N-C₃A, sono stati mescolati con CH, CSH₂, gluconato di sodio (NG), glucosio (GI), tutti puri per analisi, o con ligninsolfonato sodico (NLS) trattato industrialmente per la rimozione degli zuccheri. Gli additivi sono stati aggiunti in misura dello 0,1% e 0,3% rispetto al peso di C₃A. In tutte le miscele è stata impiegata una certa quantità di quarzo (S) finemente macinato (40-90 μm), assunto come materiale inerte, per avere sempre la stessa percentuale di C₃A o di N-C₃A indipendentemente dalla composizione delle miscele. In Tabella 1 è riportata la composizione delle miscele anidre ottenute.

2.2 Idratazione

L'idratazione è stata eseguita a 20°C mescolando ciascuna miscela con acqua in modo da avere un rapporto in peso acqua/solido di 0,50. La concentrazione degli additivi nell'acqua di impasto risulta essere di 1 oppure 3 g/l a seconda che la percentuale di aggiunta rispetto al peso di C₃A è dello 0,1 oppure 0,3% rispettivamente. Pertanto la concentrazione degli additivi nella fase liquida risulta essere all'incirca eguale o tre volte superiore a quella mediamente impiegata in pratica. Dopo un certo periodo di tempo (da 30 minuti a 7 giorni) l'idratazione è stata bloccata macinando le paste sotto alcool metilico e filtrando sotto vuoto.

2.3 Analisi

L'esame dei campioni idratati è stato effettuato mediante analisi termogravimetrica (TG e DTG). I campioni esibivano vari picchi nelle curve DTG che possono essere assegnati ai diversi prodotti come è di seguito descritto. Il picco a circa 150°C (con una "spalla" a destra) è quello

Tabella 1 Composizione percentuale delle miscele anidre

MISCELA	C ₃ A	N-C ₃ A	CH	CSH ₂	NLS	NG	GI	S
A	50	-	10	10	-	-	-	30
B	50	-	10	10	0,05	-	-	29,95
C	50	-	10	10	0,15	-	-	29,85
D	50	-	10	10	-	0,05	-	29,95
E	50	-	10	10	-	0,15	-	29,85
F	50	-	10	10	-	-	0,05	29,95
G	50	-	10	10	-	-	0,15	29,85
H	-	50	10	10	-	-	-	30
I	-	50	10	10	0,05	-	-	29,95
L	-	50	10	10	0,15	-	-	29,85
M	-	50	10	10	-	0,05	-	29,95
N	-	50	10	10	-	0,15	-	29,85
O	-	50	10	10	-	-	0,05	29,95
P	-	50	10	10	-	-	0,15	29,85

a circa 500°C, presenti anche nei campioni anidri, sono attribuiti rispettivamente alla disidratazione del CSH₂ in CSH₁ e CS, e del CH in C. Il picco a circa 120°C è attribuito alla disidratazione dell'ettringite (C₃A·3CS·H₃₂) mentre i picchi a circa 200 e 280°C sono assegnati alla decomposizione termica del monosolfoalluminato (C₃A·CS·H₁₂). In tutti i campioni idratati si osserva anche un picco a circa 800°C dovuto alla decomposizione del CaCO₃ formatosi per carbonatazione del CH soprattutto durante la filtrazione dopo la macinazione.

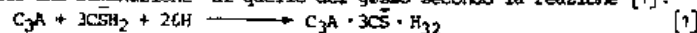
Sono state eseguite anche le analisi per diffrazione dei raggi X sia pure non sistematicamente.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Idratazione del C₃A

Nelle Fig. 1 e 2 sono mostrati i termogrammi DTG dei campioni di C₃A puro idratato rispettivamente con NLS e NG (miscela C ed E della Tabella 1). Accanto vengono anche mostrati i termogrammi della miscela A senza additivi. Non sono riportati i termogrammi relativi ai campioni idratati in presenza di 0,1% di NLS o NG, in quanto non si sono riscontrate significative differenze rispetto ai campioni idratati senza additivo.

Si osserva un progressivo aumento del picco di ettringite e parallelamente una diminuzione di quello del gesso secondo la reazione [1]:



In assenza di additivi il picco di ettringite raggiunge il massimo ad 1 giorno in corrispondenza della scomparsa pressoché totale del gesso. Il processo di produzione di ettringite e di diminuzione di gesso durante le prime 24 ore non è sostanzialmente modificato dall'aggiunta di 0,3% di NG o NLS. Seligmann e Greening (4) and Young (5), i quali studiarono l'influenza del ligninsolfonato di calcio non purificato sull'idra-

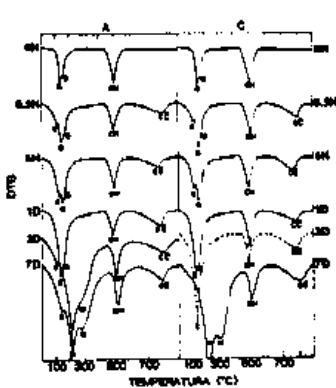


Fig. 1

Influenza del ligninsolfonato (0.3%) sull'idratazione del C_3A in presenza di CH e CSH_2 . Miscela A e C della Tabella 1. (G = Gesso; CH = $Ca(OH)_2$; M = $C_3A \cdot CSH_{12}$; E = $C_3A \cdot 3CS \cdot H_{32}$; CC = $CaCO_3$)

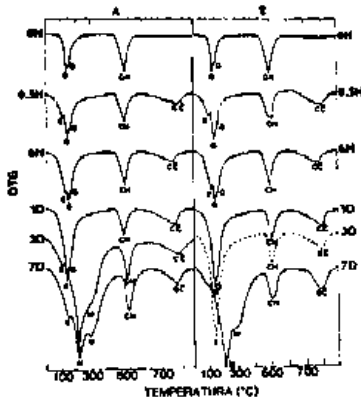


Fig. 2

Influenza del gluconato (0.3%) sull'idratazione del C_3A in presenza di CH e CSH_2 . Miscela A ed E della Tabella 1. (G = Gesso; CH = $Ca(OH)_2$; M = $C_3A \cdot CSH_{12}$; E = $C_3A \cdot 3CS \cdot H_{32}$; CC = $CaCO_3$)

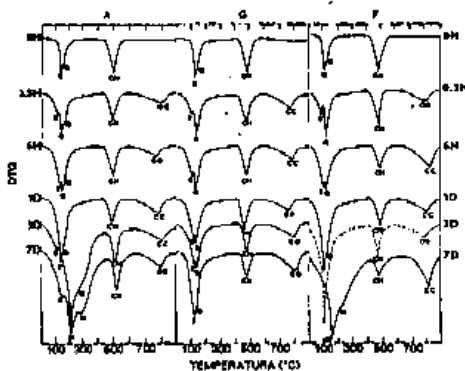
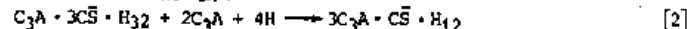


Fig. 3

Influenza del glucosio sull'idratazione del C_3A in presenza di CH e CSH_2 . Miscela A senza additivo; miscela F con 0.1% di glucosio; miscela G con 0.3% di glucosio (Tabella 1).

tazione del C_3A in presenza di calce e gesso, trovarono sostanzialmente effetti simili anche se usarono dosaggi di additivo sensibilmente maggiori.

Nel periodo di tempo compreso tra 1 e 3 giorni, si completa, nel campione senza additivi, la trasformazione dell'ettringite in monosolfato secondo la reazione [2]:



Con l'analisi ai raggi X si è confermata la ulteriore diminuzione della quantità di C_3A secondo la reazione [2].

In presenza di 0.3% di NG o NLS si verifica una sostanziale modifica, in quanto a 3 giorni non si osserva la formazione di monosolfato (Fig. 1 e 2). Anche Seligmann e Greening (4) e Young (5) trovarono un effetto ritardante del ligninsolfonato commerciale non purificato sulla reazione [2]. Il ritardo nella reazione [2], provocato sia dal gluconato che dal ligninsolfonato, potrebbe essere connesso con la stabilizzazione della struttura dell'ettringite nei confronti del monosolfato a causa della penetrazione delle molecole organiche in sostituzione delle molecole di H_2O , nella regione intercolonnare dell'ettringite (20,21). Ciò potrebbe limitare il libero movimento degli ioni presenti nel reticolo cristallino dell'ettringite e quindi rallentare la conversione in monosolfatoalluminato.

In presenza di 0.3% di glucosio (miscela G), la produzione di ettringite e la diminuzione di gesso, durante le prime 24 ore, procedono con velocità significativamente minore, cosicché a 1 giorno il picco del gesso si presenta maggiore di quello dell'ettringite (Figura 3).

Il glucosio, oltre a ritardare la reazione [1], apparentemente stabilizza l'ettringite ancor più del gluconato o ligninsolfonato (Fig. 1, miscela G); infatti, tra 3 e 7 giorni si verifica la conversione di ettringite in monosolfatoalluminato con 0.3% di NG o NLS, mentre si osserva solo ettringite, con tracce di gesso, a 7 giorni in presenza di 0.3% di glucosio.

Impiegando un minor dosaggio di additivo, solo il glucosio ha un qualche effetto sull'idratazione del C_3A in presenza di calce e gesso. Impiegando 0.1% di glucosio (Fig. 3, miscela F) si verificano all'incirca gli stessi effetti osservati con 0.3% di NG o NLS (Fig. 1 e 2): nessun sostanziale ritardo nella produzione di ettringite ed un sensibile ritardo nella conversione di questa in monosolfatoalluminato.

3.2 Idratazione dell' $N-C_3A$

In Fig. 4, 5 e 6 sono riportati i termogrammi DTG relativi all'idratazione dell' $N-C_3A$ rispettivamente con ligninsolfonato, gluconato e glucosio. Accanto vengono sempre riportati i termogrammi della miscela H senza additivi. A differenza di quanto si verifica per il C_3A puro, l'aggiunta di additivi fluidificanti esaminati nel presente lavoro non modificano sostanzialmente la sequenza delle reazioni [1] e [2] né la loro velocità. Neppure il glucosio allo 0.3% (Fig. 6) provoca significativi ritardi nella produzione di ettringite e nella sua trasformazione in monosolfatoalluminato. Questi risultati appaiono in accordo con i dati pre-

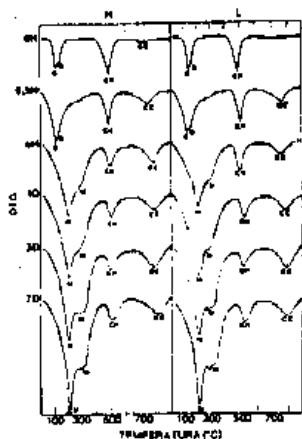


Fig. 4

Influenza del ligninsolfonato (0.3%) sull'idratazione dell' $N-C_3A$ in presenza di CH e CSH_2 . Miscela H ed L della Tabella 1. (G = Gesso; $CH = Ca(OH)_2$; M = $C_3A \cdot CSH_12$; E = $C_3A \cdot 3CSH_32$; CC = $CaCO_3$)

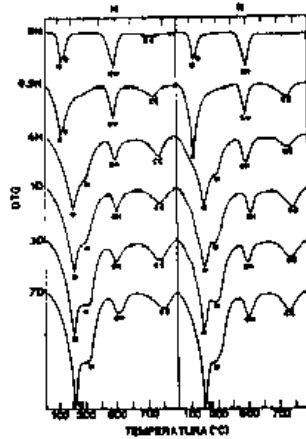


Fig. 5

Influenza del gluconato (0.3%) sull'idratazione dell' $N-C_3A$ in presenza di CH e CSH_2 . Miscela H ed N della Tabella 1. (G = Gesso; $CH = Ca(OH)_2$; M = $C_3A \cdot CSH_12$; E = $C_3A \cdot 3CSH_32$; CC = $CaCO_3$)

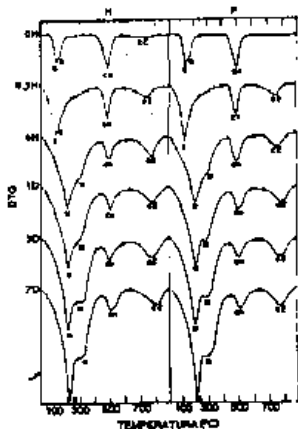


Fig. 6

Influenza del glucosio (0.3%) sull'idratazione dell' $N-C_3A$ in presenza di CH e CSH_2 . Miscela H e D della Tabella 1.

cedentemente ottenuti i quali indicano che l'introduzione di alcali in soluzione solida rendono l'alluminato meno sensibile all'azione del ligninsolfonato (15) e del ligninsolfonato più carbonato alcalino (15,18) nell'idratazione in assenza di gesso.

D'altra parte, esistono alcune indicazioni che con cementi molto ricchi in alcali ed alluminato, l'azione dei fluidificanti potrebbe essere ridotta (22).

Infine, risultati precedentemente ottenuti hanno mostrato che mentre il gesso rallenta notevolmente la velocità di idratazione del C_3A , lo stesso gesso provoca un rallentamento trascurabile nell'idratazione dell' $N-C_3A$ (18). Questi ultimi dati, unitamente all'ipotesi che l'alluminato tricalcico del cemento è in realtà una soluzione solida di alcali nel C_3A , potrebbero in gran parte spiegare l'apparente contrasto esistente tra quelli (19,23,24) che hanno registrato un significativo ritardo nell'idratazione del C_3A puro per effetto dell'aggiunta di gesso, e quelli (25,26) che hanno trovato che il gesso - pur ritardando la presa del cemento Portland - non modifica sostanzialmente l'idratazione dell'alluminato presente nel clinker. Secondo questi autori l'azione regolatrice della presa da parte del gesso si esplicherebbe attraverso la rimozione di legami "a ponte" tra le particelle per la formazione di alluminati idrati esagonali (25).

4 CONCLUSIONI

Aggiunte fino allo 0.3% di gluconato o ligninsolfonato al sistema $C_3A-CH-CSH_2-H$ non modificano significativamente la velocità di formazione di ettringite e di diminuzione di gesso. Tuttavia con 0.3% di questi additivi si ritarda significativamente la successiva trasformazione di ettringite in monosolfoalluminato.

Il gluconato (con 0.3%) presenta, invece, un effetto notevolmente ritardante anche sulla produzione di ettringite. Con un dosaggio di 0.1% di gluconato si ottengono all'incirca gli stessi effetti ottenuti con 0.3% di gluconato o ligninsolfonato.

L'impiego di una soluzione solida $N-C_3A$ in sostituzione del C_3A puro fa sostanzialmente scomparire gli effetti sopramenzionati degli additivi. Ciò sembra in accordo con la minore sensibilità dell' $N-C_3A$, rispetto al C_3A puro, all'azione ritardante di altri additivi, incluso il gesso.

BIBLIOGRAFIA

- (1) G.B. Wallace e E.L. Ore, ASTM Special Publication No.266, 38-94, (1959)
- (2) L.H. Thuthill, R.F. Adams e J.H. Nemis Jr., ASTM Special Publication No. 266, 97-117, (1960)
- (3) K.T. Greene, Transportation Research Record, No. 564, 21-26, (1976)
- (4) P. Seligmann e N.R. Greening, Highway Research Record, Highway Research Board No. 62, 80-105, (1976)
- (5) J.F. Young, Magazine of Concrete Research, 14, 137-42, (1962)
- (6) S. Chatterji, Indian Concrete Journal, 41, 151-60, (1967)

- (7) T.D. Ciach e E.G. Swenson, *Cement and Concrete Research*, 1, 143-58, (1971)
- (8) V.S. Ramachandran e R.F. Feldman, *Matériaux et Constructions*, 5, 67-76, (1972)
- (9) N.B. Milestone, *Cement and Concrete Research*, 6, 89-102, (1976)
- (10) N.B. Milestone, *Cement and Concrete Research*, 7, 45-54, (1977)
- (11) V.S. Ramachandran, *Zement-Kalk-Gips*, 31, 206-10, (1978)
- (12) M. Collepardi, M. Corradi, G. Baldini e M. Pauri, VII International Symposium on Cement Chemistry, Vol. IV, 524-28, (1980)
- (13) V.S. Ramachandran, VII International Symposium on Cement Chemistry, Vol. IV, 535-40, (1980)
- (14) M. Pauri, G. Baldini e M. Collepardi, *Cement and Concrete Research*, 12, 271-77, (1982)
- (15) M. Pauri, G. Ferrari e M. Collepardi, *Cement and Concrete Research*, 13, 61-68, (1983)
- (16) V. Lorprayoon e D.R. Rossington, *Cement and Concrete Research*, 11, 267-277, (1981)
- (17) F. Massazza e U. Costa, VII International Symposium on Cement Chemistry, Vol. IV, 529-34, (1980)
- (18) M. Collepardi e M. Pauri, "Influenza del Ligninsolfonato-carbonato e del naftalinsolfonato sull'idratazione del C₃A e della soluzione solida Na₂O-C₃A", Atti del Seminario Internazionale sugli Alluminati di calcio, Torino, settembre 1982.
- (19) M. Collepardi, M. Corradi, G. Baldini e M. Pauri, *J. Am. Cer. Soc.*, 62, 33, (1979)
- (20) J.F. Young, *J. Am. Cer. Soc.*, 53, 65 (1970)
- (21) J.F. Young, *Transportation Research Record*, No. 564, 1, (1976)
- (22) M. Holivka e A. Klein, *ASTM Special Publication No. 246*, 124, (1960)
- (23) P. K. Metha, *J. Am. Cer. Soc.*, 56, 315, (1973)
- (24) M. Collepardi, M. Corradi, G. Baldini e M. Pauri, *Cem. Concrete Research*, 8, 571, (1978)
- (25) F.W. Locher, W. Richartz e S. Sprung, *Zement-Kalk-Gips*, 29, 435, (1976)
- (26) I. Odler, U. Duckstein e T. Becker, *Cem. Concr. Res.*, 8, 525, (1978)
- (27) I. Odler, R. Schonfeld, H. Dorr, *Cem. Concr. Res.*, 8, 525, (1978)