

L'INFLUENZA DEL GLUCOSIO, GLUCONATO E LIGNINSOLFONATO
SULL'IDRATAZIONE DEI CEMENTI PORTLAND

Saveria MONOSI e Mario COLLEPARDI
Dipartimento di Scienza dei Materiali e delle Terre
Università di Ancona

SOMMARIO

Sono stati esaminati tre additivi ritardanti: glucosio, gluconato e ligninsolfonato di sodio. I risultati di questo lavoro indicano che gli effetti di questi additivi sull'idratazione del cemento Portland sono difficilmente correlabili con quelli riscontrati nelle miscele di composti puri del cemento Portland.

SUMMARY

Three retarding admixtures have been studied: glucose, sodium gluconate and lignosulfonate. The results of the present work indicate that the effects of these admixtures on the Portland cement hydration can be hardly related with the data obtained in mixes of Portland cement pure components.

1. INTRODUZIONE

In precedenti lavori (1-6) è stata studiata l'influenza di alcuni additivi fluidificanti e/o ritardanti sull'idratazione dei componenti mineralogici del cemento Portland, sintetizzati in laboratorio. In particolare era stato studiato l'effetto del ligninsolfonato, del glucosio e del gluconato di sodio sull'idratazione del C_3A (*) e del C_3AF con e senza calce e gesso, e sulla idratazione dei sistemi C_3S-C_3A -gesso, C_3S-C_3AF -gesso.

Con il presente lavoro il programma di ricerca viene esteso allo studio dell'idratazione del cemento Portland.

2. PARTE SPERIMENTALE

Sono stati impiegati due cementi Portland di tipo 525 (entrambi con area superficiale specifica di $4500 \text{ cm}^2/\text{g}$ secondo Blaine), la cui composizione è riportata in Tabella 1. In particolare la percentuale di C_3A nei due cementi è dell'8.4% nel cemento A e del 5.1% nel cemento B. Il glucosio, il gluconato ed il ligninsolfonato di sodio sono gli stessi usati in precedenti lavori (1-6).

(*) $C = CaO$; $A = Al_2O_3$; $F = Fe_2O_3$; $S = SiO_2$; $H = H_2O$; $\bar{C} = CO_2$

L'idratazione è stata fatta avvenire con un rapporto acqua/cemento (a/c) di 0.50 e le paste sono state mantenute ad una temperatura costante di 20°C. La reazione è stata quindi bloccata a tempi prefissati macinando delle porzioni di pasta in alcool metallico. Sui campioni, asciugati sotto vuoto, è stata eseguita l'analisi DTG con le modalità precedentemente descritte in un altro lavoro (1), al fine di valutare l'effetto degli additivi sull'idratazione dei silicati e degli alluminati del cemento Portland.

Sono state anche effettuate prove di fluidità determinando il "minislump" (7), cioè misurando (in cm²) l'area della superficie occupata per spandimento della pasta di cemento (a/c = 0.50) ammessa in un tronco di cono alto 60 mm, con diametro inferiore di 40 mm e diametro superiore di 20 mm. Le paste per questo tipo di prove sono state preparate mescolando fino ad un massimo di 30 min in una mescolatrice automatica Hobart il cemento e l'acqua contenente l'additivo. La misura del minislump è stata effettuata dopo 5 e 30 min di mescolamento.

Tabella 1 Analisi chimica dei cementi impiegati

	CEMENTO A	CEMENTO B
P. al fuoco	1.47	1.85
SiO ₂	20.18	20.75
Al ₂ O ₃	5.41	4.02
Fe ₂ O ₃	3.50	3.20
CaO	63.59	64.27
MgO	2.00	2.06
SO ₃	2.65	2.55
Na ₂ O	0.32	0.10
K ₂ O	0.77	0.77
Residuo insolubile	0.15	0.12
CaO libera	1.12	0.15
C ₃ A	8.42	5.10
C ₄ AF	10.64	9.97

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

Nella Fig. 1-4 sono riportati i termogrammi DTG ottenuti idratando il cemento a più alto contenuto di C₃A (8.4%), in assenza e in presenza dei tre additivi.

La Fig. 1 mostra i termogrammi del cemento senza additivo a diversi tempi di idratazione. Nel campione "anidro" il picco a circa 150°C è attribuito alla disidratazione del gesso; a circa 500°C appare il picco del CH seguito da quello del CC a circa 780°C; entrambi questi picchi sono dovuti ad una modesta idratazione causata dall'umidità dell'ambiente durante la conservazione del cemento.

Alle stagionature di 0.5 e 6 ore si può osservare la presenza di un nuovo picco a circa 120°C dovuto alla decomposizione termica dell'ettringite che inizia a formarsi. Ad 1 giorno il picco del gesso non è più evidente e quello dell'ettringite si sovrappone al picco del C-S-H (120-140°C) formatosi per idratazione dei silicati. Ciò è confermato dal sensibile aumento del picco della calce di idrolisi (circa 500°C).

A 3 giorni, oltre ad un maggior grado di idratazione dei silicati che si manifesta attraverso una maggiore altezza dei picchi a 140°C (C-S-H) e 500°C (CH), inizia la conversione di ettringite in monosolfato al quale viene attribuita la "spalla" a circa 200°C nel termogramma.

La Fig. 2 riporta i termogrammi dello stesso cemento idratato in presenza di ligninsolfonato. Questo additivo ha effetti trascurabili sulle cinetiche di idratazione dei vari componenti, in particolare solo nel termogramma di 6 ore si registra una lieve diminuzione dei picchi relativi all'ettringite, alla calce ed al carbonato di calcio.

La Fig. 3 mostra i termogrammi del cemento idratato in presenza di gluconato. L'azione ritardante di questo additivo, sia sulle fasi allumino-ferrose che sui silicati, è molto più evidente che non quella del ligninsolfonato.

Per esempio dopo 1 giorno (Fig. 3) di idratazione, i picchi dell'ettringite e del gesso sono paragonabili a quelli presenti nel sistema senza additivo (Fig. 1) dopo solo 6 ore. Dopo 3 giorni è ancora presente del gesso (Fig. 3) che, invece, nel sistema privo di additivo non è rilevabile (Fig. 1). Per quanto concerne

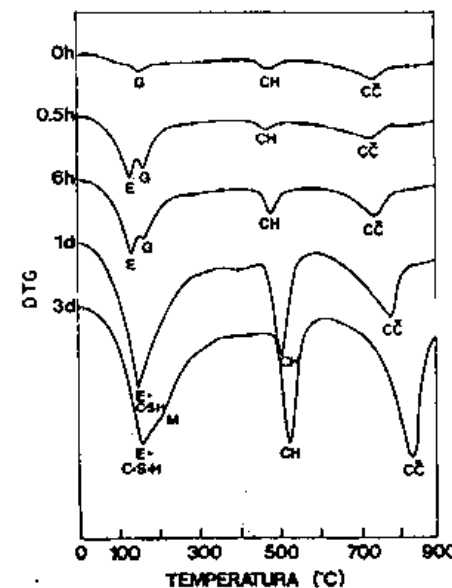


Fig. 1 - Curve DTG a diversi tempi di idratazione del cemento A

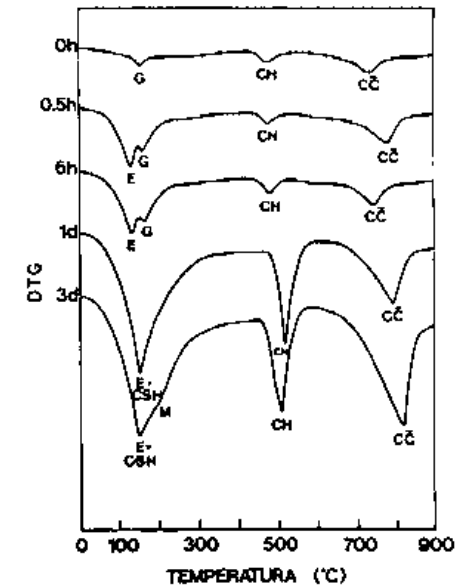


Fig. 2 - Curve DTG a diversi tempi di idratazione del cemento A in presenza di ligninsolfonato

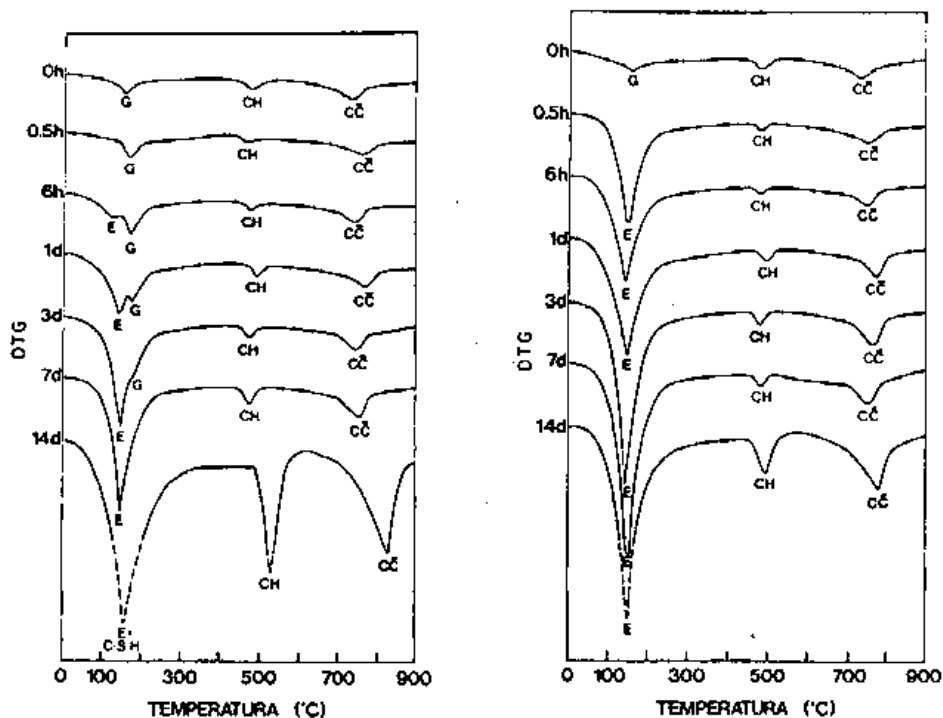


Fig. 3 - Curve DTG a diversi tempi di idratazione del cemento A in presenza di gluconato

Fig. 4 - Curve DTG a diversi tempi di idratazione del cemento A in presenza di glucosio

l'azione sull'idratazione dei silicati, il picco della calce appare significativamente aumentato solo alla stagionatura di 14 giorni.

Il glucosio (Fig. 4) presenta un effetto ritardante sulla idratazione dei silicati ancora più forte che non quello del gluconato (Fig. 3). Infatti, dopo 14 giorni il picco della calce appare aumentato solo di poco. Al contrario, il glucosio esercita una significativa azione accelerante nei confronti del C_3A e C_4AF in quanto già dopo 0.5 ore non è più rilevabile la presenza del gesso e si registra la presenza solo di ettringite. Tuttavia la conversione di ettringite in monosolfato appare ritardata - rispetto al sistema privo di additivo (Fig. 1) - giacché non si osserva alcun effetto termico in corrispondenza dei 200°C.

Nelle Fig. 5-8 sono riportati i termogrammi relativi ai prodotti di idratazione del cemento più povero in C_3A (5.1%) con e senza additivo.

In linea di massima gli effetti dei tre additivi sono paragonabili a quelli riscontrabili con il cemento più ricco in C_3A . Le principali osservazioni, tutte correlabili con il diverso contenuto di C_3A , sono così riassumibili:

- il ligninsolfonato risulta essere un po' più ritardante nella produzione di ettringite (Fig. 5 e 6);
- il gluconato risulta essere un po' più ritardante sia dell'idratazione delle fasi alluminose (C_3A e C_4AF che di quelle concernenti i silicati (Fig. 5 e 7).
- il glucosio ancora conserva il suo effetto accelerante sulla produzione di ettringite e quello fortemente ritardante sulla idratazione dei silicati (Fig. 5 e 8).

Nella Fig. 9 sono mostrati i minislump dei due cementi con e senza additivi. Il gluconato appare decisamente l'additivo più fluidificante e l'effetto è più marcato con il cemento più povero in C_3A . Anche il ligninsolfonato fluidifica meglio il cemento più povero in C_3A . Al contrario il glucosio non produce alcun incremento nel minislump e tale effetto è da mettere in relazione con l'effetto accelerante sulla produzione iniziale di ettringite.

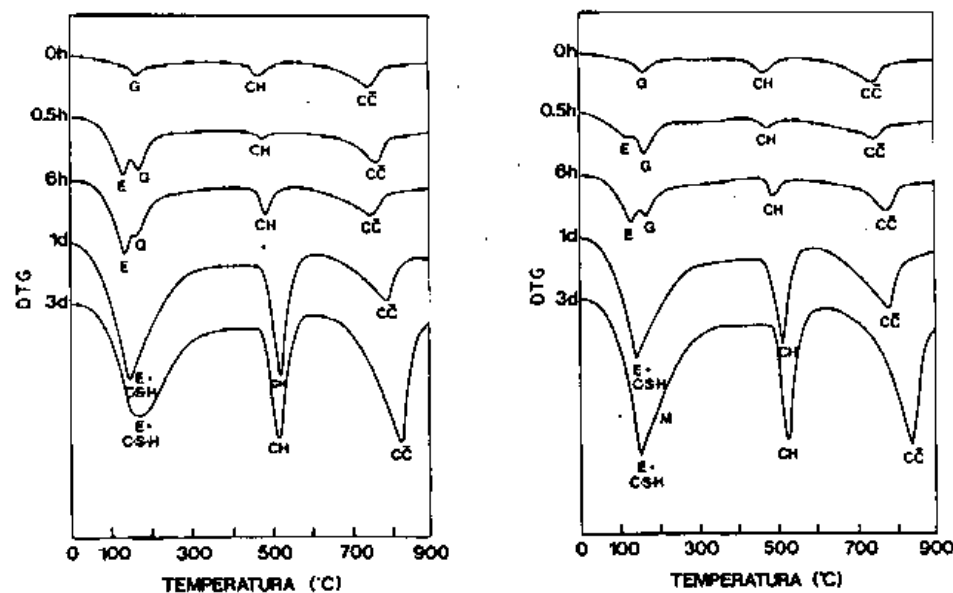


Fig. 5 - Curve DTG a diversi tempi di idratazione del cemento B

Fig. 6 - Curve DTG a diversi tempi di idratazione del cemento B in presenza di ligninsolfonato

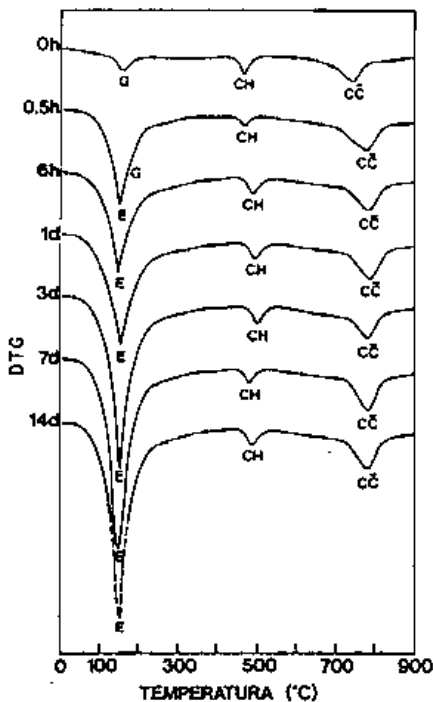


Fig. 7 - Curve DTG a diversi tempi di idratazione del cemento B in presenza di gluconato

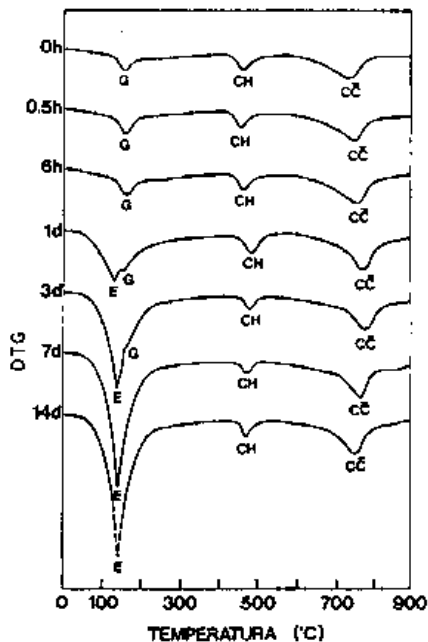


Fig. 8 - Curve DTG a diversi tempi di idratazione del cemento B in presenza di glucosio

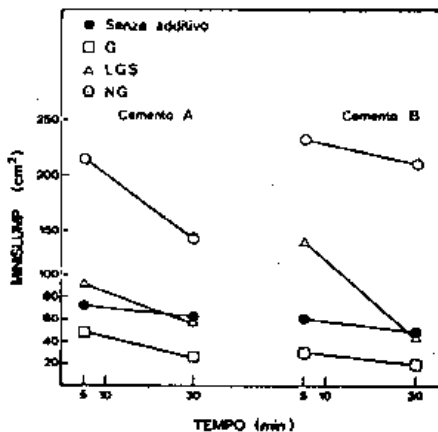


Fig. 9 - Fluidità delle paste cementizie (minislump) in funzione del tempo in assenza ed in presenza di additivi. G = glucosio; NG = gluconato; LGS = ligninsolfonato.

4. CONCLUSIONI

Sono stati esaminati tre additivi generalmente considerati ritardanti dell'idratazione del cemento Portland. In effetti la loro azione ritardante è maggiormente esplicata nei confronti dell'idratazione dei silicati piuttosto che su quella del C_3A e C_4AF .

In particolare il gluconato arretra per almeno 14 giorni la produzione di calce di idrolisi mentre accelera sensibilmente la produzione di ettringite rallentandone la successiva conversione in monosolfato. Il mancato effetto fluidificante di questo additivo è da mettere in relazione con l'effetto accelerante sulla produzione di ettringite.

Gli altri due additivi presentano un effetto fluidificante e parallelamente un'azione ritardante nella produzione di ettringite: il gluconato si dimostra il più efficace sia nel fluidificare che nel ritardare la produzione di ettringite. D'altra parte il ligninsolfonato, pur essendo meno efficace come fluidificante, presenta il vantaggio di non ritardare significativamente l'idratazione dei silicati come avviene, invece, in presenza di gluconato. I risultati di questo lavoro dimostrano che gli effetti di questi additivi sull'idratazione dei cementi Portland sono difficilmente correlabili con quelli riscontrati nei sistemi semplificati costituiti da miscele di composti puri del cemento Portland (1-6).

5. BIBLIOGRAFIA

- 1) S. MONOSI, G. MORICONI, M. PAURI e M. COLLEPARDI, *Cem. Concr. Res.* **13**, 508-574 (1983).
- 2) M. COLLEPARDI, S. MONOSI, G. MORICONI e M. PAURI, *Cem. Concr. Res.* **14**, 105-112 (1984).
- 3) S. MONOSI, G. MORICONI, M. PAURI e M. COLLEPARDI, *Proceeding of the 1th National Meeting ASMI, Engineering Materials*, 437-444, Milano, 26-27 ottobre 1983.
- 4) M. COLLEPARDI, S. MONOSI, G. MORICONI e M. PAURI, "Influence of Gluconate, Lignosulfonate and glucose on the C_4AF Hydration in the Presence of Gypsum with or without Lime", pending publication on *J. Am. Cer. Soc.*
- 5) S. MONOSI, G. MORICONI, M. PAURI and M. COLLEPARDI "L'influenza del glucosio, del ligninsolfonato e del gluconato sull'idratazione del sistema C_3S-C_4AF -gesso", in corso di stampa su "Il Cemento".
- 6) M. COLLEPARDI, S. MONOSI, G. MORICONI and M. PAURI, "Influence of pure water reducers and high-range water reducers on the hydration of C_3S and C_4A in the presence of gypsum", *Symposium on Chemical and Mineral Admixtures for Concrete*, St. Luis, Missouri, USA, April 6-13, 1984.
- 7) PERENCHIO W.F., WHITING D.A., KANTRO D.L., "Superplasticizers in Concrete", *American Concrete Institute, Special SP-62*, 137-156 (1979).