



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

DIPARTIMENTO DI PROCESSI CHIMICI DELL'INGEGNERIA

TESI DI LAUREA IN INGEGNERIA CHIMICA

(EX DM 509/99)

**STUDIO DELL'INFLUENZA DI DIVERSI AGENTI
AERANTI ED ANTISCHIUMA SULL'IGLOBAMENTO
D'ARIA**

Relatore: Chia.mo Prof. Michele Modesti

Correlotore: Dott.ssa Nicoletta Zeminian

Laureando: LUCA ZANETTE

ANNO ACCADEMICO 2010 – 2011

INDICE

Introduzione	5
Basf Construction Chemicals spa	7
Storia	7
Introduzione	9
Cemento Portland	9
Calcestruzzo.....	11
Additivi per calcestruzzo	13
Presentazione del lavoro	15
Calcestruzzo aerato	15
Additivi aeranti	16
Spiralling effect.....	18
Strumenti di analisi e metodi di lavoro utilizzati.....	19
Analitica.....	19
Valutazione di performance.....	20
Sviluppo del lavoro.....	23
Primi approcci al metodo e al problema dello spiralling effect	23
Analisi del cemento e dei tensioattivi utilizzati.....	27
Cemento	27
Tensioattivi	29
Valutazione in malta dello spiralling effect.....	31
Valutazione in calcestruzzo dello spiralling effect	36
Valutazione della cinetica di formazione della schiuma in soluzione acquosa e pore solution	39
Soluzione acquosa.....	41
Pore solution	43
Conclusioni e programmi futuri	45
Ringraziamenti.....	47
Bibliografia	48

INTRODUZIONE

Il calcestruzzo aerato, ossia un calcestruzzo che contiene al suo interno una percentuale d'aria inglobata compresa tra 4-6%, è usato come materiale costituente in quelle strutture sottoposte a climi rigidi, con frequenti cicli di gelo-disgelo. Tali cicli, infatti, col passare degli anni, deteriorano le strutture riducendo le loro proprietà e la loro durata. Questo deterioramento è dovuto all'acqua presente all'interno della matrice cementizia, la quale, con il freddo, passa allo stato solido espandendosi. Questa espansione provoca delle tensioni interne che, col tempo, provocano il deterioramento del calcestruzzo. Per evitare il generarsi di queste tensioni s'ingloba una certa quantità di aria, che si disperde sotto forma di micro - bolle all'interno della matrice. Tali bolle fungono da cassa di espansione per l'acqua, che così ha un luogo dove può espandersi senza creare tensioni interne che possono generare deterioramenti nella struttura.

L'aria è inglobata nel calcestruzzo durante la preparazione e per riuscire a mantenerla all'interno della matrice si usano additivi polimerici, detti additivi aeranti.

In fase di miscelazione, per migliorare le altre proprietà del calcestruzzo, sono inseriti anche altri additivi che, a causa della loro natura chimica, possono interagire tra loro. Tali interazioni possono portare a variazioni delle proprietà dell'additivo, con conseguenze anche gravi sulle caratteristiche del calcestruzzo.

Uno dei problemi che occorre nell'interazione tra additivi (in questo caso tra filler aerante e superfluidificante) è il cosiddetto spiralling effect. Questo fenomeno, tipico del calcestruzzo aerato, consiste in un aumento dell'aria inglobata nel calcestruzzo, che avviene durante il trasporto del calcestruzzo dalla centrale di betonaggio al luogo dove il getto è effettuato. Tale aumento può portare ad avere nei calcestruzzi quantitativi d'aria di molto superiori ai limiti consentiti nella normativa (4-6%), arrivando anche oltre il 10%.

In questo lavoro si è cercato di valutare, tramite prove sperimentali e una successiva rielaborazione dei dati, quali caratteristiche chimiche delle molecole influenzano l'inglobamento d'aria e quali possano essere eventuali soluzioni al problema dello spiralling effect.

Capitolo uno

BASF COSTRUCTION CHEMICALS ITALIA SPA

Il presente lavoro di tesi è stato svolto nell'azienda BASF Construction Chemicals Italia S.p.A. di Treviso. La divisione Construction Chemicals Italia (in seguito denominata CC) ha sede e uffici a Treviso, e dispone anche di un sito produttivo a Latina, indispensabile per una copertura nazionale.

STORIA

BASF, acronimo di Badische Anilin & Soda Fabrik, fu fondata nel 1865 a Ludwigshafen, in Germania. L'azienda è sempre stata ai vertici europei, e poi mondiali, nel settore chimico e il suo sviluppo è stato un crescendo, grazie soprattutto alle continue ricerche che hanno portato a brevettare molti nuovi prodotti. Ora BASF è una delle maggiori industrie chimiche nel mondo, conta quasi 105.000 dipendenti e un fatturato che supera notevolmente i cinquanta miliardi di Euro (dati del 31 dicembre 2009 [1]) e la produzione spazia in tutti i rami della chimica, dai biocidi per le vigne, passando per le materie plastiche, fino a soluzioni per l'edilizia.

È in questa situazione multi - sfaccettata che s'inserisce la divisione Construction Chemicals, leader mondiale nelle soluzioni edilizie. Essa conta circa 7100 dipendenti con un fatturato (dati del 2009) di quasi due miliardi di Euro [1]. La ricerca e lo sviluppo dei prodotti di CC sono sempre stati volti a migliorare la durabilità degli edifici e aumentarne la sicurezza, il rapporto qualità-prezzo e l'estetica del prodotto finito. CC è, a sua volta, suddivisa in due rami: Admixture System e Construction System. Quest'ultimo si occupa principalmente d'interventi su lavori finiti (impermeabilizzazioni, pavimentazioni, restauri), mentre la divisione Admixture System (di cui fa parte anche la sede di Treviso) è leader nello sviluppo, produzione e vendita di additivi chimici e minerali, materiali e accessori di uso nell'industria delle costruzioni. I prodotti sono creati e utilizzati per migliorare la messa in posa, il pompaggio, l'aspetto e le prestazioni del calcestruzzo, sia fresco sia indurito. I prodotti sono utilizzati in una vasta gamma di costruzioni, che va da opere civili e di galleria a costruzioni commerciali e residenziali.

Nella struttura Admixture System s'inserisce, come si è in precedenza accennato, lo stabilimento di Treviso.

La sede trevigiana, assieme a tutta la divisione CC, è entrata a far parte del gruppo BASF solo nel 2006, ma la sua storia parte dal 1958 quando il Dott. Filiberto Crespi fondò la MAC, acronimo di Mediterranea Additivi Cemento. La prima produzione erano piastrelle cementizie di graniglia di marmo. Tale produzione persistette fino al 1970, quando fu sostituita dalla produzione di disarmanti e spolveri per pavimenti. Una grande svolta nella produzione si ebbe nel 1980, quando s'iniziò a sintetizzare il BNS (beta-naftalen-solfonato). Cinque anni più tardi lo stabilimento entrò a far parte del gruppo Master Builders e la produzione crebbe moltissimo, tanto che si rese indispensabile la realizzazione di un nuovo impianto di produzione. Una tappa molto importante fu il 1992, quando all'azienda fu conferita la certificazione del Sistema di Qualità Aziendale, in base alla norma comunitaria UNI EN ISO 9001, da appena un anno entrata in vigore in Italia. La sede di

Treviso fu la prima società italiana del settore della chimica applicata alle costruzioni a ottenere l'importante attestazione. Dal 2003 inoltre l'azienda ha conseguito anche la Certificazione Ambientale secondo UNI EN ISO 14001. E' stato un passo importante dettato dalla necessità di dimostrare come l'impegno dell'azienda nei confronti del rispetto dell'ambiente sia alto. Lo stabilimento è inoltre in procinto di ottenere la certificazione anche per la sicurezza dei lavoratori, terza e ultima delle certificazioni di qualità previste dalla comunità europea. L'impegno per la qualità, sicurezza sul lavoro ed eco-sostenibilità sono e devono essere costanti, poiché le certificazioni sono sottoposte a rinnovo ogni tre anni [2].

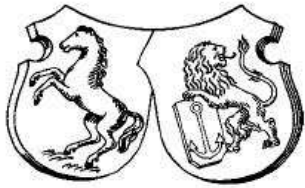


Fig. 1.1: a sinistra il primo logo BASF (del 1873), a destra quello adottato nel 2004.

INTRODUZIONE

2.1 CEMENTO PORTLAND

Il cemento Portland fu prodotto per la prima volta in Inghilterra nei primi decenni del XIX secolo da un industriale di York, Joseph Aspidin, che scelse questo nome per la somiglianza tra la malta formata con quel cemento e un calcare presente nell'isola di Portland, in Inghilterra.

Esso fa parte della famiglia dei leganti idraulici, ossia quei materiali che, una volta miscelati con acqua, induriscono sviluppando notevoli proprietà meccaniche. Da questa definizione si chiarisce molto bene il motivo per il quale il cemento è definito il cuore del calcestruzzo e si deduce come la fase d'idratazione sia fondamentale.

Il cemento è prodotto dalla cottura e macinazione del clinker, che è costituito da minerali a base di ossido di Calcio (CaO , di seguito chiamato C), ossido di Silicio (SiO_2 , S), ossido di Alluminio (Al_2O_3 , A), ossido di Ferro (Fe_2O_3 , F) e ossido di Magnesio (MgO , M). Esso deve essere composto di almeno due terzi in massa di silicati di Calcio (nella forma di C_3S e C_2S); il restante è costituito da ossidi di Alluminio (C_3A), ossidi di Ferro (C_4F) e altri ossidi. Generalmente i minerali si trovano già alla composizione desiderata, in caso contrario si rimedia correggendo la composizione per portarla alle percentuali desiderate. La farina (così è chiamato il minerale costituente) è prima frantumata, poi macinata e in seguito inviata a cottura. Essa avviene in speciali forni (kiln) costituiti da un cilindro di 3-6 metri il diametro per 55-180 metri di lunghezza disposto orizzontalmente con una leggera inclinazione. La temperatura di cottura è intorno ai 1600 °C. Una volta cotta, il clinker è raffreddato fino a 70° C e infine macinato fino alle dimensioni desiderate [3].

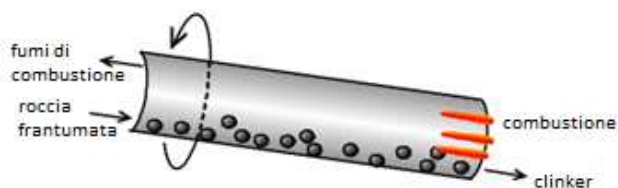


FIG 2.1: a sinistra foto del kiln, a destra i granuli di clinker

Per arrivare alla forma finale del cemento non basta frantumare il clinker, si devono poi aggiungere altri minerali. Uno dei più importanti è il gesso. Esso ha una funzione di ritardante di presa ed è sempre presente (almeno al 5%) nella polvere di cemento. Altri costituenti minori frequentemente usati sono la pozzolana, la loppa (residui d'altoforno) e fumi di silice. La percentuale e il tipo di tali composti determinano i vari tipi di cementi Portland esistenti (tab. 2.1). Un'altra caratteristica dei cementi è la loro classe di resistenza; ossia la forza minima che, a ventotto giorni, bisogna fornire (in N/mm^2) per spezzare un provino di cemento [3] [4] [5] (tab. 2.2).

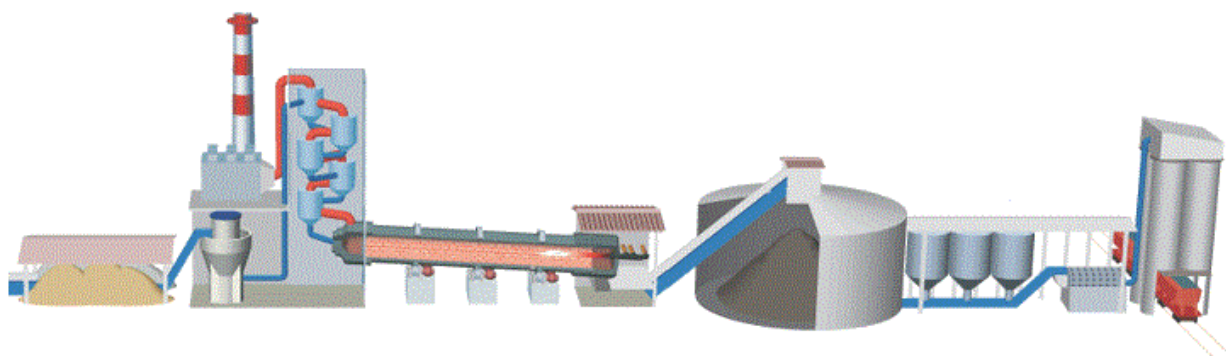


Fig. 2.2: schema impianto produzione cemento

Tab. 2.1: classificazione cemento in base alla composizione

Tipi di cemento	Denominazione	Sigla	Clinker K	Loppa d'altoforno granulata S	Micro-silice D	Pozzolana		Cenere Volante		Scisto Calcinato T	Calcare Calcare L	Costituenti secondari	
						Naturale P	Industriale Q	Silicica V	Calcica W				
I	Cem. Portland	I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
	Cem. Portland alla loppa	IIA-S IIB-S	80-94 65-79	6-20 21-35	-	-	-	-	-	-	-	0-5 0-5	
II	Cem. Portland alla microsilice	IIIA-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	0-5	
	Cemento Portland alla pozzolana	IIIA-P	80-94	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	0-5
		IIB-P	65-79	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	0-5
		IIIA-Q	80-94	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	0-5
		IIB-Q	65-79	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	0-5
	Cemento Portland alle ceneri volanti	IIIA-V	80-94	-	-	-	-	-	6-20 21-35	-	-	-	0-5 0-5
		IIB-V	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5 0-5
	Cem. Port. allo scisto calcinato	IIIA-W	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20 21-35	-	-	0-5 0-5
		IIB-W	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5 0-5
	Cem. Portland al calcare	IIIA-T	80-94	-	-	-	-	-	-	-	6-20 21-35	-	0-5 0-5
IIB-T		65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5 0-5	
Cem. Portland al calcare	IIIA-L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20 21-35	0-5 0-5	
	IIB-L	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5 0-5	
Cem. Portland composito	IIIA-M	80-94	← 6-20 →									← →	
	IIB-M	65-79	← 21-35 →									← →	
III	Cemento d'altoforno	IIIA	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		IIIB	20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		IIIC	5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
IV	Cemento pozzolanico	IIIA	65-89	-	← 11-35 →				-	-	-	-	0-5
		IIB	45-64	-	← 36-55 →				-	-	-	-	0-5
V	Cemento composito	IIIA	40-64	18-30	← 18-30 →				-	-	-	-	0-5
		IIB	20-39	31-50	← 31-50 →				-	-	-	-	0-5

Tab. 2.2: classificazione del cemento in base alla composizione

	Resistenza di compressione (N/mm ²)		
	2 giorni	7 giorni	28 giorni
32,5N	-	16	32,5
32,5R	10	-	32,5
42,5N	10	-	42,5
42,5R	20	-	42,5
52,5N	20	-	52,5
52,5R	30	-	52,5

Come prima accennato, la fase fondamentale per lo sviluppo delle proprietà meccaniche del cemento (e del calcestruzzo nel quale è inserito) è la fase d'idratazione. In questa fase i minerali costituenti del cemento entrano in contatto con l'acqua dell'impasto formando composti idrati che, nel tempo, svilupperanno determinate proprietà.

C₃S è il composto più importante perché reagisce rapidamente con l'acqua conferendo agli impasti induriti elevata resistenza meccanica. Questo silicato, durante il processo di cottura del clinker, è stabile solo sopra i 1250 °C, mentre sotto tale temperatura, si decompone in C e C₂S. Anche quest'ultimo contribuisce alla formazione di resistenza meccanica, ma se ne notano gli effetti solo dopo un lungo periodo di stagionatura, in quanto il suo tempo di idratazione è lungo.

C₃A è il composto che s'idrata più rapidamente, ma non contribuisce alle resistenze meccaniche. Questo composto è tuttavia molto importante nella fase di preparazione; infatti, la calce e la silice reagirebbero per formare C₃A a una velocità apprezzabile solo alle alte temperature, che industrialmente sono poco economiche. L'allumina, nel forno, crea una fase liquida nella quale la calce si scioglie e, una volta raffreddata, riesce a reagire più facilmente con la silice.

C₄A s'idrata anch'esso rapidamente, apportando un modesto contributo alle caratteristiche meccaniche. Esso presenta inoltre caratteristiche fondenti simili a C₃A [5].

2. 2 CALCESTRUZZO

Il calcestruzzo è un conglomerato composto da una miscela di legante, acqua e aggregati (sabbia fine e ghiaia) e con l'aggiunta, se necessario, di additivi, che modificano le sue naturali proprietà. Attualmente come legante è usato il cemento, ma nel corso dei secoli sono stati usati altri leganti come calce aerea e idraulica, pozzolana, calce.

I primi a usare il calcestruzzo furono gli Assiri e, di seguito, gli Egizi e i Greci, che usavano come legante la calce, la quale però presentava il problema che induriva molto lentamente. Essa necessitava, infatti, del contatto con l'anidride carbonica dell'aria per formare carbonato di Calcio.

Il grande sviluppo della tecnica del calcestruzzo fu in epoca romana dove, grazie alla scoperta della pozzolana (I secolo a.C.), si riuscirono a ottenere costruzioni che facevano presa in tempi brevi e senza contatto con l'aria. Il metodo di costruzione romano fu il modello a cui ci s'ispirò, dopo una fase di declino durante il Medioevo, nel periodo rinascimentale e nei secoli successivi. Notevoli passi avanti per la diffusione del calcestruzzo si ebbero con la scoperta della calce

idraulica e, successivamente, del moderno cemento Portland. Infine, ciò che diede slancio all'utilizzo su grande scala del calcestruzzo fu la rivoluzione industriale, grazie alla quale fu possibile ottenere cemento e acciaio a costi ridotti. L'acciaio diventò importante perché si scoprì che, inserendolo nel calcestruzzo, si aumentavano notevolmente le resistenze a trazione della struttura, dando così inizio all'era del calcestruzzo armato (più noto come cemento armato) [3].

Uno dei problemi del calcestruzzo, che ne ha limitato l'uso per diversi secoli, è che esso resiste molto bene alla compressione, ma ha grandi problemi se sottoposto a trazione. La resistenza a compressione è una delle classi su cui è valutato un calcestruzzo, le altre sono le classi di esposizione, di consistenza e di dimensioni massime degli aggregati. Tutte le classi sono definite e regolamentate da una normativa europea, la UNI EN 206 del marzo 2006 [6].

Il calcestruzzo si distingue in fresco e indurito. Si parla di calcestruzzo fresco quando si è di fronte ad un agglomerato con proprietà di un fluido, il che coincide con le prime ore di vita. Proprietà importante che deve avere questo calcestruzzo è la lavorabilità, ossia si deve essere in grado di muoverlo e compattarlo agilmente; è importante la sua fluidità perché favorisce le operazioni di trasporto, pompaggio e posa. E' altrettanto importante riuscire a compattarlo per far in modo che l'aria indesiderata (quella di grosse dimensioni) fuoriesca; ciò è fondamentale per evitare la formazione di difetti strutturali (anche estetici) nel calcestruzzo indurito. Per valutare la lavorabilità di un calcestruzzo si confronta lo "slump", misurato con un cono di Abrams (fig. 2.3), con i limiti previsti nella normativa di riferimento, la UNI EN 12350-2. Questo metodo consiste nello riempire un cono (che contiene una quantità stabilita di calcestruzzo) e poi, una volta sollevato il cono, misurare lo slump, ossia l'abbassamento che ha subito il calcestruzzo per effetto della gravità.



Fig. 2.3: cono di Abrams a sinistra; a destra una misura di slump

Si parla invece di calcestruzzo indurito quando si è di fronte ad un calcestruzzo maturato, ossia che ha raggiunto le prestazioni meccaniche a seguito di indurimento e presa. La presa è il processo durante il quale un calcestruzzo perde la sua lavorabilità mentre l'indurimento è il processo in cui il calcestruzzo acquista le sue proprietà meccaniche. Proprietà fondamentale di questo calcestruzzo è la sua resistenza a compressione e flessione; per testare le prestazioni si eseguono resistenze a compressione dopo 1, 7, 28 giorni. Tali prove sono eseguite con presse, che valutano

lo sforzo necessario per portare a rottura il provino di calcestruzzo indurito. I valori rilevati, ovviamente, devono rientrare in precisi parametri stabiliti nella norma [6].

Altra caratteristica del calcestruzzo è il suo rapporto W/C (rapporto acqua-cemento). Tale rapporto influisce sulle proprietà del calcestruzzo. Un calcestruzzo con W/C elevato avrà una grande lavorabilità ma ne risentirà in termini di resistenza meccanica. Al contrario, un calcestruzzo con un W/C basso avrà una bassa lavorabilità ma un'ottima resistenza meccanica. Solitamente si lavora con un rapporto W/C tra lo 0,4-0,6.

Il calcestruzzo può essere preparato, gettato e maturato nella centrale di betonaggio, si parlerà in questo caso di calcestruzzo pre-fabbricato (travi per ponti o grandi edifici), oppure può essere lavorato e maturato in un luogo diverso da quello di produzione, in questo caso si parlerà di calcestruzzo pre-confezionato. Questo tipo di calcestruzzo comporta una fase di trasporto in betoniere che, per calcestruzzi particolari come quello aerato, può provocare dei problemi in quanto si potrebbero perdere le caratteristiche di partenza.

2.3 ADDITIVI PER CALCESTRUZZO

Per modificare le caratteristiche del calcestruzzo, sia fresco sia indurito, sono inseriti, durante il confezionamento, degli additivi. Questi additivi possono essere di natura polimerica o non e si trovano, per la maggior parte dei casi, disciolti in acqua. Secondo la normativa europea vigente (UNI EN 934-2) essi non devono superare il 5% in massa sul contenuto di cemento. Quando si parla di additivo, s'intende la formulazione di tutti i elementi (ad esempio additivo superfluidificante è polimero superfluidificante, antischiuma, biocida e acqua), mentre quando si parla di polimero s'intende il solo elemento responsabile dell'effetto.

Gli additivi si possono classificare in varie categorie, riconosciute nella norma UNI EN 934-2, a seconda degli effetti che provocano sul calcestruzzo, le classi di additivi sono: riduttori d'acqua, aeranti, acceleranti e ritardanti.

I riduttori d'acqua hanno un'importanza strategica nel confezionamento del calcestruzzo in quanto permettono, a parità di cemento usato, l'utilizzo di una quantità d'acqua minore rispetto a un impasto senza additivo e, a parità di acqua e cemento, si ottengono degli impasti più fluidi e quindi più lavorabili.

L'utilizzo di una minor quantità d'acqua è di grande rilievo nei calcestruzzi induriti perché la loro resistenza meccanica dipende dal rapporto W/C e, in particolar modo, aumenta al diminuire di tale rapporto. La riduzione del rapporto W/C porta però ad avere una pasta coesa e poco fluida, che porta a diversi problemi durante la messa in opera. Con questi additivi si è riusciti a trovare un compromesso, cioè si riesce a mantenere una buona fluidità pur diminuendo la quantità d'acqua utilizzata. Esistono diversi tipi di additivi, catalogati in base alla loro capacità di riduzione del rapporto W/C:

- Fluidificanti: riduzione tra 5-12%
- Superfluidificanti: riduzione tra 12-20%
- Iperfluidificanti: riduzione superiore al 20%.

Da un punto di vista chimico tali additivi sono sostanze polimeriche di origine naturale (lignil solfonato, residuo della lavorazione del legno) o sintetiche (BNS, β -naftalen-solfonato o il PCE, policarbossilato etere). L'uso di quest'ultimi, sia per motivi economici sia prestazionali, ha quasi totalmente soppiantato l'uso di quelli naturali.

Il loro meccanismo d'azione si basa sulla dispersione delle particelle di cemento perché durante l'idratazione, i granuli di cemento si legano tra loro tramite delle forze di Van der Waals formando degli agglomerati che riducono la fluidità dell'impasto.

Il BNS, che è composto da una catena rigida alla quale sono legati dei gruppi funzionali carichi negativamente, è adsorbito sulla superficie delle particelle di cemento e si dispone con i gruppi funzionali verso l'esterno. Così facendo le particelle sono cariche negativamente e si genera una repulsione elettrostatica tra i granuli di cemento.

Il PCE, per effetto delle sue catene laterali, oltre alla repulsione elettrostatica, agisce anche fornendo elevato ingombro sterico, aumentando così la sua capacità di ridurre la quantità d'acqua nell'impasto.

Gli additivi acceleranti, come i ritardanti, si dividono in due categorie, gli acceleranti/ritardanti di presa e gli acceleranti/ritardanti di indurimento.

Gli acceleranti di presa provocano una riduzione del periodo di idratazione, accorciando il tempo in cui il calcestruzzo resta fluido e lavorabile. Per questo motivo gli acceleranti di presa sono usati soprattutto nel calcestruzzo proiettato (utilizzato nelle gallerie o nelle pareti verticali) che necessita di una presa rapidissima. L'accelerante più usato è a base di silicato di sodio o potassio e quando è aggiunto all'impasto si genera un rapido scambio di ioni sodio con gli ioni calcio, e poiché il silicato di calcio è meno solubile, si osserva un incremento della coesione delle particelle con una conseguente precipitazione.

L'accelerante di indurimento più efficace è il cloruro di calcio e agisce sia sulla velocità di formazione sia sulla struttura dei prodotti formati durante l'idratazione, rendendola più compatta e aumentando la superficie specifica dei silicati di calcio idrati.

I cloruri però presentano dei problemi nel calcestruzzo armato, poiché intaccano le strutture metalliche corrodendole. Per questo motivo sono stati creati degli acceleranti "chloride-free", i più usati sono i formiati e la trietanolamina.

Al contrario degli acceleranti, i ritardanti dilatano il tempo di presa e indurimento permettendo di mantenere la lavorabilità anche dopo il trasporto, soprattutto nei periodi caldi. Esistono ritardanti organici (gli zuccheri, il gluconato, gli acidi idrossi-carbossilici e i glicoli) e inorganici (derivati dell'acido fosfonico, Sali dell'acido fosforico e fosfati). I ritardanti organici agiscono depositandosi sulla superficie delle particelle di cemento "avvelenando" la nucleazione e la crescita dei cristalli prodotti dall'idratazione. Per gli altri non è ancora del tutto chiaro quale sia il meccanismo d'azione, ma è presumibilmente fondato sulla generazione di interferenze nell'idratazione degli alluminati [5].

Gli additivi aeranti, argomento principale del lavoro, saranno descritti in dettaglio nel capitolo successivo (paragrafo 3.2).

Capitolo tre

PRESENTAZIONE DEL LAVORO

Il lavoro si è svolto in quattro stadi: prove in malta preliminari, prove in malta e calcestruzzo su campioni commerciali e prove in soluzione acquosa. La malta è, per così dire, un intermedio tra la pasta di cemento (acqua + cemento) e il calcestruzzo (acqua + cemento + sabbie + aggregati); essa, infatti, è costituita da cemento + acqua + sabbia. Le prove sono fatte prima in malta per motivi pratici. Le prove in calcestruzzo, infatti, necessitano di grandi quantità di materiali ed energia, oltre che di tempo, e fare molte prove diventa quindi dispendioso, sia in termini economici sia di tempo. Per questo l'azienda, solitamente, prima effettua delle prove in malta, per poi, dopo aver selezionato le soluzioni migliori, passare a prove in calcestruzzo. Con le prove in soluzione acquosa si è voluta valutare la quantità e la qualità di schiuma formata per agitazione, per tentare di ricollegare questa schiuma con il successivo inglobamento d'aria da parte della malta, e poi del calcestruzzo. Prima di addentrarsi nell'esposizione del lavoro, si vuole fornire qualche spiegazione riguardo i temi del lavoro svolto.

3.1 CALCESTRUZZO AERATO

Questo tipo di calcestruzzo, così chiamato perché contiene una quantità d'aria tra il 4-6%, trova impiego nelle costruzioni esposte a prolungati cicli di gelo-disgelo (classe di esposizione XF [4]). Nel calcestruzzo, infatti, durante i periodi invernali, l'acqua presente all'interno dei pori si solidifica aumentando di volume. Se il volume di acqua all'interno del poro è minore o uguale al 90% del volume totale del poro stesso non vi sono problemi, in quanto le dimensioni del poro sono sufficienti a contenere l'aumento di volume dell'acqua, che è pari circa al 9%. Se invece il poro è saturo, il volume disponibile non è più sufficiente e l'acqua è spinta fuori; se non ha a disposizione uno spazio vuoto in cui espandere, cosa che accade nei calcestruzzi comunemente usati (con una percentuale d'aria sotto il 4%), l'acqua ghiaccia all'interno della matrice provocando tensioni interne che, col tempo portano alla rottura del calcestruzzo.

Nel calcestruzzo aerato invece, grazie alla sua maggiore percentuale e miglior distribuzione dell'aria, l'acqua ha sempre a disposizione degli spazi in cui può espandersi senza danneggiare la struttura. Questa maggior resistenza ai cicli porta, di conseguenza, a una maggior durabilità del calcestruzzo stesso. Come conseguenza negativa, però, la maggior presenza di vuoti porta a un calo di resistenza meccanica rispetto al calcestruzzo comunemente usato.

Nel complesso però, l'uso del calcestruzzo aerato è molto vantaggioso, soprattutto perché garantisce una maggior durata alla struttura senza importanti lavori di manutenzione, che, come si sa, hanno un costo non indifferente.

Parametro fondamentale nella determinazione della qualità del calcestruzzo aerato è lo spacing factor, che si rileva tramite l'Air void analyzer (par. 3.2). Tale parametro indica la distanza media tra un poro e l'altro. Si è stabilito, tramite prove sperimentali, che per avere un'ottima resistenza al gelo, esso non deve essere superiore a 0,2 mm [5]. Solitamente maggiore è la dimensione delle bolle, maggiore è lo spacing factor. Altro parametro importante, rilevato sempre tramite l'Air void

analyzer, è la superficie specifica di aria disponibile. Tale parametro serve per determinare la superficie di aria presente. Più le bolle hanno piccole dimensioni più grande sarà la superficie specifica. In definitiva, un buon calcestruzzo aerato si presenta con uno spacing factor basso e una superficie specifica alta, il che corrisponde all'avere bolle piccole e ben distribuite, ideali per avere una copertura dell'intero volume del calcestruzzo.

Il calcestruzzo aerato è soprattutto usato nei paesi del Europa settentrionale; in Italia, sebbene il clima di alcune zone consigli di adottarlo, non è molto usato se non in alcuni particolari edifici come, ad esempio, le dighe montane [12].

3. 2 ADDITIVI AERANTI

Questa tipologia di additivo consente di inglobare aria all'interno del calcestruzzo, le bolle sono incorporate e disperse della matrice cementizia.

Essi furono casualmente scoperti alla fine degli anni '30, quando si osservò che alcuni calcestruzzi, contenenti sostanze particolari, avevano una durata maggiore rispetto ad altri. In seguito si capì che questa maggiore resistenza al tempo era dovuta a una maggiore percentuale di aria inglobata all'interno della matrice del calcestruzzo. Le sostanze in grado di inglobare aria furono chiamate aeranti. Dati i grandi vantaggi portati da queste sostanze alle strutture s'iniziò subito a studiarle e a svilupparle.

Questi additivi, chiamati tensioattivi per la loro capacità di abbassare la tensione superficiale dell'acqua, sono molecole composte da una parte polare e idrofila (testa) e una non-polare e idrofoba (coda); come si può notare in Fig. 3.2, la parte polare può essere di diversi tipi: carica negativamente (tensioattivo anionico), carica positivamente (tensioattivo cationico), non carica (tensioattivo non ionico). Il quarto tipo di tensioattivi presenta un comportamento anfotero, ossia si comporta da anionico o cationico a seconda dell'ambiente in cui si trova. La coda invece è composta da lunghe catene idrocarburiche o anelli benzenici.

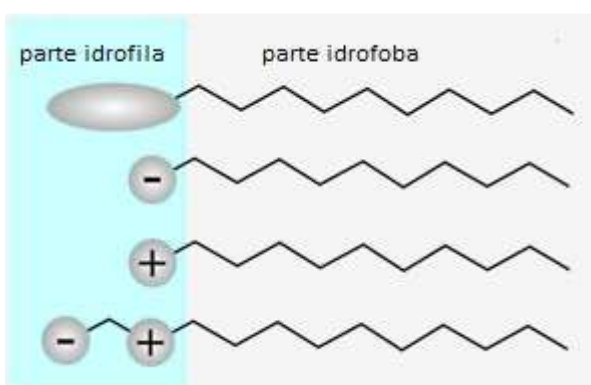


Fig. 3.2: tipi di testa dei tensioattivi

L'introduzione di aeranti non modifica il reticolo cementizio e non influisce durante la fase di idratazione, l'unico effetto è di stabilizzare le bolle d'aria che entrano nel calcestruzzo tramite i vortici interni che si creano durante la miscelazione. Queste bolle sono poi frantumate e disperse nella matrice dalle forze di rotazione e trattenute all'interno della matrice. Il problema che sorge è che queste bolle, durante la miscelazione, possono venire a contatto tra loro e formare delle macro-bolle che sono in grado di uscire dallo schermo creato dalle sabbie. Per impedire

l'ingrossamento e la fuoriuscita delle bolle d'aria sono inseriti nel calcestruzzo gli additivi aeranti. I meccanismi attraverso i quali sono stabilizzate le bolle, mantenendole di piccole dimensioni, sono molteplici (in letteratura ne sono stati individuati 23 [5]), ma i principali sono quattro, tutti basati sull'adsorbimento delle molecole dell'additivo all'interfaccia solido (particelle di cemento)-aria o liquido (acqua)-aria. Azione di partenza è l'adsorbimento da parte della molecola aerante sulla superficie della bolla. La parte interessata a tale adsorbimento è la coda, mentre la testa polare resta libera verso l'esterno. Da quest'adsorbimento prende corpo il primo importante meccanismo d'inglobamento, comune a tutti e quattro i tipi di tensioattivi. La molecola, dopo essere stata adsorbita, lascia la sua parte polare verso l'esterno, in tal modo si crea una barriera elettricamente carica, che crea una repulsione elettrostatica che impedisce alle bolle di unirsi.

Il secondo meccanismo, tipico dei tensioattivi non ionici, è molto simile al primo e coinvolge anche l'acqua. Essa adsorbe la testa polare della molecola e si dispone attorno alla bolla d'aria creando un film protettivo. Questo strato di acqua non è in grado di proteggere totalmente dagli scontri, infatti, è frequente trovarsi di fronte a bolle di grosse dimensioni sparse nella matrice.

I prossimi due meccanismi di inglobamento riguardano soprattutto i tensioattivi anionici. Il primo si attua durante l'idratazione, quando la concentrazione di ioni Calcio nella soluzione acquosa presente all'interno dell'impasto, aumenta notevolmente. Il Calcio, carico positivamente, si attacca alla testa della molecola di tensioattivo, facendo precipitare la molecola sulla superficie della bolla; così facendo si crea uno strato solido attorno all'aria che la protegge.

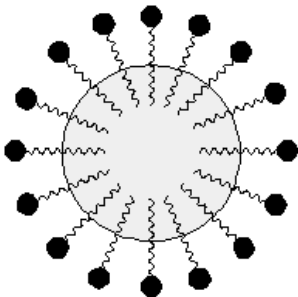


Fig. 3.3: adsorbimento dei tensioattivi

Il quarto meccanismo è simile al secondo descritto, e prevede che le particelle di cemento, caricatesi positivamente durante l'idratazione, si legano alla testa anionica del polimero, creando un film protettivo. Disponendosi attorno alla micro - bolla, le particelle di cemento forniscono una barriera resistente agli scontri e permettono che la bolla resti intrappolata nella matrice.

Al fine di valutare le proprietà di un tensioattivo, nelle analisi è stato preso in considerazione il parametro HLB (hydrophilic-lipophilic balance) che si può calcolare attraverso due metodi: il primo è quello di Griffin [9], che si basa sull'espressione $HLB = 20 \cdot M_h / M$, dove "Mh" è la massa molecolare della parte idrofila della molecola ed "M" è la massa totale. Il secondo metodo è stato proposto da Davies [10], che ha assegnato a ogni gruppo funzionale un particolare valore e il valore di HLB si ricava dall'espressione $HLB = 7 + m \cdot H_h - n \cdot H_l$, nella quale "m" e "n" sono i numeri dei gruppi idrofili e idrofobi della molecola, "Hh" e "Hl" sono i valori assegnati a ogni gruppo idrofilo e lipofilo. Entrambe queste espressioni danno risultati compresi tra 0 (molecola completamente lipofila) e 20 (molecola completamente idrofila).

3. 3 SPIRALLING EFFECT

Uno dei gravi problemi da cui è afflitto il calcestruzzo aerato è lo spiralling effect. Questo fenomeno si verifica durante la miscelazione, e provoca un aumento non controllato della quantità d'aria all'interno del calcestruzzo. Aumento che può portare l'aria anche al 10-12%, il che va ben oltre il limite consentito dalle normative [4]. E' importante prevenire questo effetto specie in caso di cementi pre-confezionati, nei quali tra la produzione e la messa in posa intercorre il tempo di trasporto, nel quale il calcestruzzo è mescolato nelle auto-betoniere.

Le cause di tale fenomeno sono molteplici, il che rende il problema assai complesso e difficile da risolvere. Le principali cause sono:

- Temperatura
- Tempo di miscelazione
- Energia di miscelazione
- Struttura e composizione degli aggregati
- Interazioni tra additivi

Non potendo analizzare contemporaneamente tutti questi aspetti, ci si è concentrati sull'ultimo aspetto, l'interazione tra additivi.

Infatti, per inglobare l'aria e mantenerla, al calcestruzzo è aggiunto un additivo aerante, e, contemporaneamente, per diminuire la richiesta d'acqua viene anche aggiunto un additivo superfluidificante. All'interno dell'additivo superfluidificante però è presente l'antischiuma, che ha funzione di contrastare la naturale tendenza del polimero superfluidificante a formare schiuma, la qual cosa interferisce con le funzioni dell'aerante, il quale ha il compito di inglobare aria. Data la natura delle molecole presenti, non è raro che vi siano delle interazioni tra i diversi polimeri, che possono modificarne le caratteristiche. Ovviamente, se cambiano le caratteristiche del polimero, cambia anche il suo effetto, e ciò può portare a conseguenze indesiderate.

3.4 STRUMENTI DI ANALISI E METODI DI LAVORO UTILIZZATI

Per lo svolgimento delle prove, è stato necessario l'utilizzo di alcune apparecchiature presenti in laboratorio, che sono riportate qui di seguito.

3.4.1 ANALITICA

GRANULOMETRIA LASER



Fig. 3.4: granulometro laser

La granulometria laser è un'analisi di tipo quantitativo che fornisce informazione sulla distribuzione delle dimensioni delle particelle delle polveri.

Lo strumento utilizzato è il granulometro laser RODOS/M Sympatec con sensore laser HELOS/BF (Fig. 3.4) e il funzionamento si basa sul principio di diffrazione della luce.

Le particelle, passando attraverso un raggio laser, producono delle figure di diffrazione che, secondo la teoria di Fraunhofer, sono in relazione con la dimensione delle particelle. Raccogliendo le immagini di un gran numero di particelle è possibile determinare il diametro medio e costruire il grafico della distribuzione particellare.

HPLC

L'HPLC (high performance liquid chromatography) è uno strumento cromatografico e permette di valutare i composti presenti in una soluzione.

Questo strumento si basa sulla tecnica cromatografica che permette di separare due o più composti presenti in un solvente sfruttando l'equilibrio di affinità tra una "fase stazionaria" posta all'interno della colonna cromatografica e una "fase mobile" che fluisce attraverso essa. Una sostanza più affine alla fase stazionaria rispetto alla fase mobile impiega un tempo maggiore a percorrere la colonna cromatografica (tempo di ritenzione), rispetto a una sostanza con bassa affinità per la fase stazionaria e alta per la fase mobile. Alla fine della colonna è applicato un rilevatore e un calcolatore che permette una analisi in continuo dell'uscita della colonna e quindi di poter quantificare e/o identificare le sostanze iniettate. Il detector usato durante queste analisi è l'ELSD.

L'acronimo ELSD sta per Evaporative Light Scattering Detector; questo detector funziona sul principio della rifrazione della luce, presenta però il vantaggio, rispetto a tutti gli altri strumenti

che funzionano con questo principio, di non risentire del rumore di fondo in quanto è eliminato grazie alla vaporizzazione del solvente prima dell'arrivo al detector della soluzione. Il principio di funzionamento è semplice, la soluzione è inviata a un evaporatore in continuo, qui il solvente evapora del tutto e restano sospese le particelle di soluto da analizzare. Queste molecole sono poi colpite con un fascio di luce, il quale viene rifratto su una superficie concava (posta col massimo della convessità a 90° rispetto a all'inclinazione del fascio incidente). Qui il segnale è amplificato e mandato a un detector.



Fig. 3.5: principio di funzionamento ELSD

3.4.2 VALUTAZIONE DI PERFORMANCE

“MALTIERA”

La maltiera è usata nel confezionamento della malta. E' semplicemente composto da una girante e da una entrata per la sabbia. Il ciclo di produzione della malta è standardizzato e regolamentato dalla norma europea [6]. Esso si compone di un ciclo automatico di quattro minuti, già inserito nella programmazione dello strumento. Il ciclo è così composto:

- 30'' di miscelazione lenta della soluzione iniziale (composta da acqua + cemento)
- 30'' di miscelazione lenta nei quali è aggiunta la sabbia.
- 30'' di miscelazione rapida
- 90'' di riposo
- 60'' di miscelazione veloce

La norma che regola le caratteristiche della malta prevede che essa sia composta da:

1. 900g di cemento
2. 2700g di sabbia normalizzata
3. Acqua QB



Fig. 3.6: foto maltiera

POROSIMETRO

Questo strumento è stato il più usato nelle prove sperimentali, serve infatti per misurare la quantità d'aria presente all'interno della malta e del calcestruzzo. La misura dell'aria avviene per determinazione della riduzione del volume dell'impasto conseguente a un aumento di pressione prodotto all'interno del contenitore del porosimetro. La retta di taratura teoricamente va da 0 a 100% di aria all'interno del composto, ma il maggior grado di precisione si ha tra 2-10% di aria.

Esistono due tipologie di porosimetro, quello per malta e quello per calcestruzzo. Il principio di funzionamento è lo stesso, cambia solo il volume di conglomerato analizzato; nel caso della malta si usa un porosimetro da un litro, mentre per il calcestruzzo se ne usa uno da cinque litri. Lo strumento usato è una maltiera MATEST a due programmi per la malta.



Fig. 3.7: porosimetro



Fig. 3.8: air void analyzer

AIR VOID ANALYZER

Questo strumento permette di valutare le dimensioni dell'aria all'interno del calcestruzzo. E' anche in grado di determinare, tramite particolari algoritmi, la distanza media tra le bolle, ossia lo spacing factor, e l'area superficiale di aria disponibile.

Lo strumento è composto da una parte inferiore, in cui è inserito il campione, nella quale è presente una girante che, una volta messa in azione, libera l'aria dall'impasto. La parte centrale è una colonna di liquido, con la funzione di far arrivare a diversi tempi le bolle di diversa dimensione al rilevatore. Tale colonna di liquido, che è composta da due diversi liquidi, ha funzione di far passare in tempi diversi le bolle di dimensioni maggiori, più grosse sono più velocemente salgono. Il rilevatore non è altro che una micro-bilancia posta sotto il pelo dell'acqua. Essa rileva la quantità di bolle arrivate in un certo spazio temporale e, conoscendo il tempo di ritenzione delle varie dimensioni, calcola la quantità di bolle di una certa dimensione presenti nell'impasto.

Come si accennava prima, lo strumento è in grado di determinare lo spacing factor e l'area specifica dell'aria.

Capitolo quattro

SVILUPPO DEL LAVORO

4.1 PRIMI APPROCCI AL METODO E AL PROBLEMA DELLO SPIRALLING EFFECT

Nella prima fase in laboratorio si è preso contatto con gli strumenti e con le norme di comportamento e lavoro e, successivamente, si è avuto un primo approccio al problema dello spiralling effect. Ciò è avvenuto con la valutazione in malta, fatta su cementi disponibili in azienda, di alcune combinazioni superfluidificante-aerante, entrambi di produzione BASF.

Il metodo utilizzato per queste analisi è lo stesso che poi sarà usato per le fasi principali del lavoro, e si può così schematizzare:

- i. Formulazione dell'additivo superfluidificante
- ii. Ricerca del rapporto W/C ottimale con l'additivo usato
- iii. Ricerca del dosaggio ottimale di aerante
- iv. Misura dell'aria dopo 2, 4, 6 minuti di miscelazione
- v. valutazione i dati ottenuti
- vi. Ripetizione della prova in caso di dati poco chiari

L'additivo superfluidificante è composto da polimero, acqua, agente antischiuma e biocida. Tale additivo deve essere formulato (punto i.), ossia si devono miscelare i vari elementi nelle dosi appropriate. Per questa fase del lavoro sono stati formulati due diversi additivi superfluidificanti, che si differenziavano per l'agente antischiuma usato.

Si sono fatte queste prove cambiando l'antischiuma perché, come detto prima, in questo lavoro ci si è concentrati sugli effetti delle interazioni tra additivi come causa del problema dello spiralling effect. Il dosaggio effettivo del polimero è il 20% in massa. Per semplicità d'ora in poi le due formulazioni saranno chiamate additivo A e B.

Tab. 4.1: formulazione superfluidificante

	A	B
Superfluidificante (al40%)	50%	50%
Antischiuma A	0,65%	
Antischiuma B		0,4%
Acqua	49,2%	49,45%
Biocida	0,15%	0,15%

Una volta formulati gli additivi si è passati a cercare il dosaggio di acqua ottimale per avere un diametro di 220 mm nella prova in flow (punto ii.), il valore di 220 mm è un valore che si è riscontrato permettere di avere una buona lavorabilità evitando i problemi di segregazione. Una volta trovata la quantità d'acqua necessaria per l'impasto si calcola il rapporto W/C semplicemente facendo una divisione tra g di acqua/g di cemento usato.

Il punto iii. prevede di inserire alla soluzione acqua-superfluidificante anche l'additivo aerante. Il dosaggio deve essere tale che si abbia una percentuale d'aria iniziale tra 8-12%, la percentuale in malta è, circa, il doppio rispetto alla percentuale in calcestruzzo; ciò accade per due motivi principalmente: la composizione e miscelazione dell'impasto. In malta, infatti, c'è presenza solo di sabbie fini che trattengono maggiormente l'aria, mentre in calcestruzzo sono presenti anche aggregati di grosse dimensioni. L'altro fattore importante è la miscelazione, in calcestruzzo essa è molto energica perché per muovere gli aggregati serve molta energia, e questo contribuisce a eliminare bolle d'aria, specie le più grosse.

Una volta trovato il dosaggio ottimale la malta è miscelata per sei minuti (punto iv.) e, a intervalli di due minuti, è misurata la quantità d'aria che ha inglobato la malta.

Una volta terminata l'analisi si procede con una rielaborazione dei dati (punto v.) e alla ripetizione della prova in caso di risultati anomali (punto vi.).

È importante tentare di capire, con un'analisi sommaria visiva, la qualità delle bolle, ossia la loro dimensione e distribuzione, perché le bolle di grandi dimensioni tenderanno maggiormente a venire in superficie e scoppiare diminuendo la quantità effettiva di aria inglobata. Bolle di grandi dimensioni danno anche, mediamente, spacing factor elevato.

RISULTATI

Per queste prove, e anche per tutte quelle svolte durante il lavoro, gli additivi (sia superfluidificanti sia aeranti) sono stati dosati in percentuale tal quale (TQ). Con questa dicitura si esprime un valore percentuale rispetto ai grammi di cemento usato.

Per iniziare a comprendere in concreto il problema, si riportano qui di seguito i dati dei risultati ottenuti. Gli additivi usati sono le formulazioni A e B più due additivi di produzione BASF, MA108 e MA200.

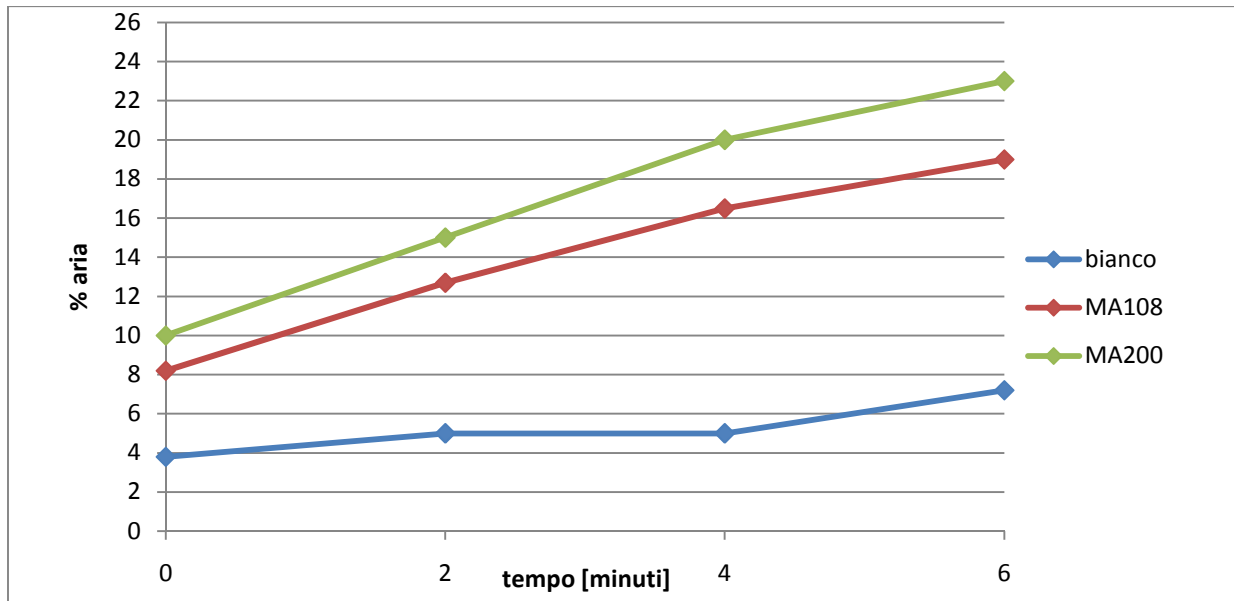


Fig. 4.1: grafico. Risultati con formulazione A

In questo grafico si riportano i risultati ottenuti dalla prova di tre malte, la prima col solo additivo A, la seconda con la coppia A – MA108 e la terza con la coppia A-MA200. Si può già notare che la malta col solo A risente, seppur in lieve misura, dello spiralling effect. Aggiungendo a quest’additivo anche un additivo aerante si vede che il fenomeno dello spiralling effect è molto più marcato, e che la percentuale di aria sale in maniera rapida, più che raddoppiando durante i sei minuti. Se si considera che si necessita che l’aria resti costante nel tempo, si capisce come questi aeranti non siano molto vantaggiosi.

Un problema che si riscontra in cantiere è anche la difficoltà di dosaggio; infatti, a livello industriale, le pesate sono fatte con dosatori industriali, che difficilmente riescono a dosare con precisione quantitativi di additivo inferiore a 500g. E’ importante quindi che l’aerante abbia un ampio range di dosaggio senza che vari troppo la quantità d’aria inglobata nel calcestruzzo. Per dimostrare quest’aspetto del problema si è fatta una prova in malta variando i dosaggi di aerante.

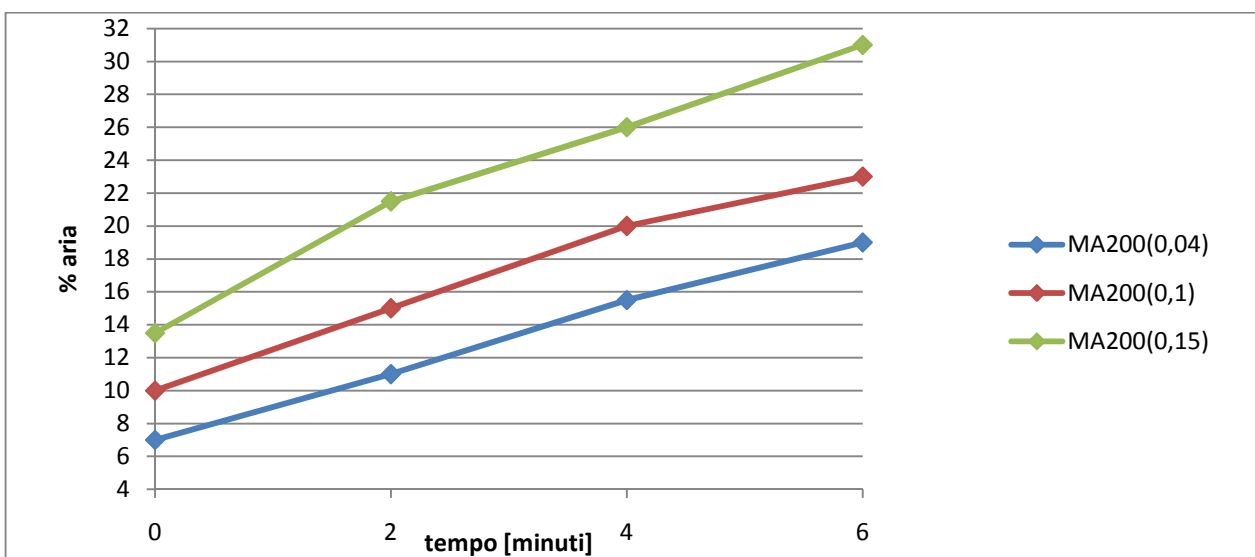


Fig. 4.2: grafico. Confronto tra i vari dosaggi MA200

Le variazioni di dosaggio sono minime (0,05 % TQ), ma a queste piccole variazioni corrisponde un grande aumento/diminuzione della quantità d'aria (3-4%) nella malta. In cantiere una variazione del dosaggio di 0,05 % è frequente, quindi si avrebbero, oltre a problemi dovuti allo spiralling effect, grossi problemi anche nel confezionamento del calcestruzzo.

Per dimostrare che lo spiralling effect è dovuto alle interazioni tra antischiuma, presente nell'additivo superfluidificante, e agente aerante, sono state rifatte le stesse prove variando solo l'agente antischiuma presente nell'additivo superfluidificante, ottenendo questi risultati.

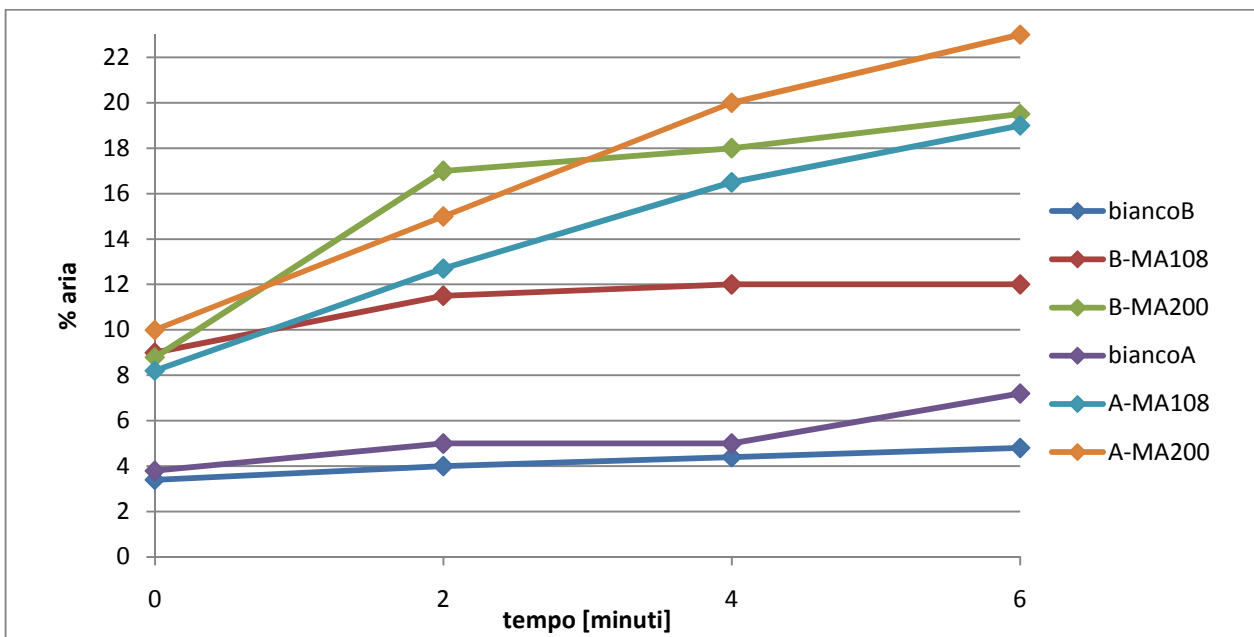


Fig. 4.3: grafico. Confronto formulazioni A-B

Si può subito notare una tendenza di MA108 a risentire in maniera minore dello spiralling effect rispetto a MA200. Inoltre si vede che la formulazione B è tendenzialmente meno soggetta al fenomeno dell'inglobamento incontrollato d'aria e che, addirittura, se combinata con MA108, non ne risente affatto. La combinazione B-MA108 sarebbe quindi già una soluzione al problema, ciò che però blocca l'utilizzo di questa soluzione è che la formulazione B non è stabile, e l'agente antischiuma si separa dalla soluzione creando uno strato superficiale. L'utilizzo di questo additivo richiederebbe quindi una frequente e intensa miscelazione.

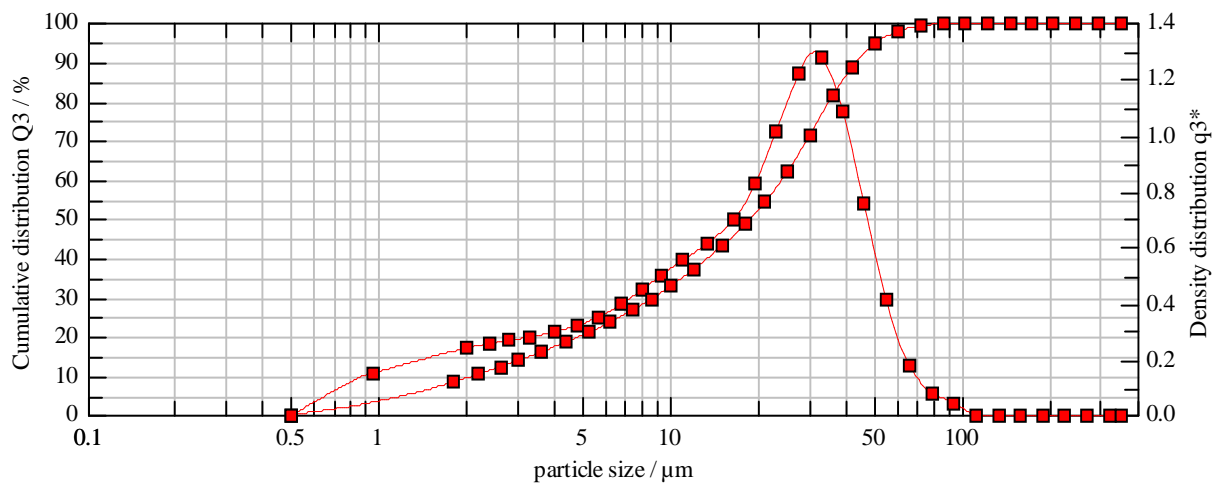
4.2 ANALISI DEL CEMENTO E DEI TENSOATTIVI USATI

Prima di procedere con lo studio in malta sui campioni commerciali è stata fatta un'analisi del cemento e dei tensioattivi.

4.2.1 CEMENTO

I cementi usati sono stati due: CEMENTO A I 42,5R e CEMENTO B II 42,5R. Il primo è stato usato nelle prove in malta e poi anche in quelle in calcestruzzo; mentre il secondo è stato usato solo nelle prove in calcestruzzo. Si è scelto di usare il cemento CEMENTO A I 42,5R come cemento principale per il lavoro perché, essendo un cemento non-calcareo, è maggiormente rappresentativo dei cementi usati in Europa. Il CEMENTO B II 42,5R, che è stato utilizzato in seguito come verifica dei primi risultati in calcestruzzo, è un cemento al calcare, tipicamente usato in Italia. Si è quindi fatto uno studio sia su un cemento rappresentativo della situazione Europea sia su uno rappresentativo della situazione italiana.

L'analisi dei cementi è stata condotta con granulometria laser per determinare la dimensione delle particelle di cemento. Si riportano qui di seguito i risultati dell'analisi compiuta con la granulometria laser.



$x_{10} = 2,13 \mu\text{m}$	$x_{50} = 18,76 \mu\text{m}$	$x_{90} = 43,73 \mu\text{m}$	$\text{SMD} = 6,30 \mu\text{m}$	$\text{VMD} = 21,32 \mu\text{m}$
$x_{16} = 3,59 \mu\text{m}$	$x_{84} = 38,06 \mu\text{m}$	$x_{99} = 70,93 \mu\text{m}$	$S_V = 0,95 \text{ m}^2/\text{cm}^3$	$S_m = <E06>$

Fig. 4.4: analisi granulometrica cemento CEMENTO A I 42,5R

Oltre all'analisi granulometrica, sul cemento è anche stata svolta l'analisi chimica, che si basa su attacco acido in modo da far precipitare o entrare in soluzione i composti da analizzare.

Per determinare la composizione chimica del cemento (quantità di ossidi e calce libera presenti, perdita al fuoco e residuo insolubile) si attacca un campione di cemento con acido cloridrico o perclorico.

Con attacco tramite acido perclorico si determina, per pesata, la quantità di silice (sotto forma di SiO_2) e, per titolazione, la quantità di ossidi di calcio, magnesio, ferro e alluminio. La titolazione è fatta usando come titolante EDTA (acido etilendiaminotetracetico sale bi sodico) e come

indicatore Muresside (per CaO), Blu di Bromotimolo (per MgO), acido solfosalicidico (per Fe₂O₃) e la soluzione PAN (piridil-azo-naftolo, per Al₂O₃). Per gli ossidi alcalini invece si usa acido cloridrico per l'attacco, e sono determinati tramite lo spettrometro ICP. La perdita al fuoco, che indica principalmente l'aggiunta di calcare fatta e la presenza di sostanze organiche, rappresenta la perdita del peso (in percentuale) che subisce la polvere dopo il riscaldamento in muffola a 1000° C. Il residuo insolubile, che si determina solamente sul cemento, costituisce la parte insolubile in acido cloridrico e rivela se il cemento è stato aggiunto di materiali silicei come la sabbia.

Tab. 4.2: analisi chimica cemento CEMENTO A I 42,5R.

Loss on ignition	02,34 %
SiO ₂	20,08 %
CaO	64,28 %
MgO	01,95 %
Fe ₂ O ₃	02,75 %
Al ₂ O ₃	04,51 %
Na ₂ O	00,45 %
K ₂ O	00,79 %
SO ₃	02,66 %
Total oxide content	99,81 %
Insolubile residue	00,10 %
Free CaO	00,70 %
Chloride	

4.2.2 TENSIOATTIVI

Pur avendo già a disposizione la struttura chimica dei vari tensioattivi usati, ne è stata svolta un'analisi tramite HPLC. Si riporta qui di seguito, Fig. 3.10, il risultato ottenuto da uno dei campioni.

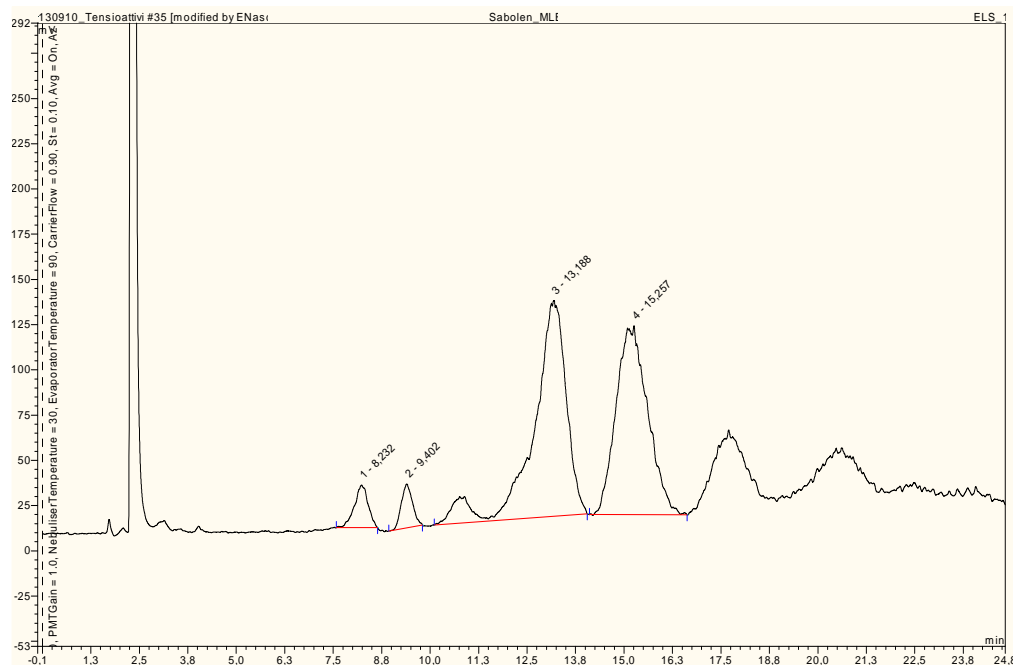


Fig. 4.5: analisi B2-20 con HPLC

I tensioattivi usati sono stati suddivisi in tre categorie, in base alla loro natura chimica: gli alcoli etossilati, i sorbitan esteri e un gruppo di tensioattivi vari.

La prima categoria, la più importante come numero di membri, può essere suddivisa, a sua volta, in tre gruppi: un gruppo derivato da etossilati dell'alcool C12-14, un gruppo di tensioattivi derivati da alcool oxo e, infine, un terzo gruppo di alcoli etossilati misti.

La formula generale per questo tipo di tensioattivi è $R-O-(CH_2CH_2O)_xH$, dove R è un gruppo funzionale costituito dalla catena idrocarburica e x è la lunghezza della catena di poli-etossilato. Per formare il tensioattivo si fa reagire l'alcool in modo che esso perda il suo gruppo $-OH$, che è sostituito da una catena di poli-etossilato, di lunghezza variabile. In base alla lunghezza della catena si possono distinguere diversi additivi, tutti derivati dallo stesso alcool. La variabilità della lunghezza della catena influisce molto sulle proprietà della molecola.

Nel caso del primo gruppo R è una catena idrocarburica di lunghezza variabile (12-14) derivata dall'alcool lauril-miristilico, il primo citato C12-14. E' chiamato così perché è la miscela tra l'alcool miristilico ($CH_3(CH_2)_{13}OH$) e l'alcool laurilico ($CH_3(CH_2)_{11}OH$).

Il secondo gruppo invece è composto da derivati di alcool oxo. Oxo non è un alcool specifico, ma solo un processo di formazione diverso dell'alcool; ossia si ottiene un alcool tramite diverse reazioni (formazione dell'alchene, idroformilazione e idrogenazione). Quello presente nel tensioattivo non è un unico alcool, ma una miscela alcool con lunghezza media di catena alchilica di 14 unità di Carbonio.

Del terzo gruppo fanno parte due tensioattivi derivati rispettivamente da alcool isodecilico e alcool ottilico.

Della seconda categoria fanno parte i sorbitan esteri etossilati, tensioattivi derivati dal sorbitolo, uno zucchero di formula $C_6H_{14}O_6$. Il sorbitolo è esterificato e legato ad altre catene idrocarburiche e successivamente etossilato, ossia è aggiunta una catena di poli-etossilato.

Nell'ultima categoria rientrano tre tensioattivi misti, non riconducibili ad altre categorie: il Dodecilbenzensolfonato Sodico, il Lauriletossisemisolfosuccinato Sodico e il Sodio poliossimetilene alchil etere solfato, che è riconosciuto essere un ottimo tensioattivo a livello commerciale.

Tab. 4.3: classificazione e nomenclatura tensioattivi

<u>CATEGORIA</u>	<u>NOME</u>	<u>NOME CHIMICO</u>	<u>HLB</u>
A	A1	Lauril-etossi- solfosuccinato, sale sodico	9
	A2	Dodicibenzensolfonato Sodico	9,4
	A3	Sodio poliossimetilene alchil etere solfato	12
B	B1-20	Sorbitan mono laurato 20EO	15,7
	B2-20	Sorbitan mono oleato 20EO	15
	B3-20	Sorbitan tri oleato 20EO	9,5
	B4-20	Sorbitan mono stearato 20EO	14,8
C	C1-4	Alcool ottilico 4EO	11,5
	C1-5	Alcool isodecilico 5EO	11,6
	C2-3	Alcool oxo 3EO	10,5
	C2-6	Alcool oxo 6EO	10,5
	C2-10	Alcool oxo 10EO	14
	C3-3	Alcool C12-14 3EO	8,6
	C3-369	Alcool C12-14 3-6-9EO	11,3
	C3-7	Alcool C12-14 7EO	12
	C3-11	Alcool C12-14 11EO	14
	C3-23	Alcool C12-14 23EO	17
	C3-50	Alcool C12-14 50EO	18

Per classificare i vari tensioattivi si è usata una nomenclatura di riferimento così composta:

- lettera A, B o C a indicare la categoria di appartenenza
- numero progressivo a indicare il gruppo
- ultimo numero a indicare il grado di etossilazione dei composti

I tensioattivi, originariamente a disposizione al 100% di principio attivo, durante il lavoro sono stati diluiti con acqua a soluzioni al 2% in massa di additivo. Si è deciso di operare in tal senso sia perché altrimenti sarebbe stato impossibile dosarli sia perché alcuni non erano sotto forma liquida. I dosaggi riportati di qui in seguito sono espressi in percentuale di soluzione su grammi di cemento.

4.3 VALUTAZIONE IN MALTA DELLO SPIRALLING EFFECT

Il metodo usato per questi test è lo stesso usato per le prove preliminari, ed è stata anche aggiunta una misura della densità (si è semplicemente fatta una pesata di un litro di malta) per verificare che, all'aumentare della quantità d'aria inglobata, diminuisse la densità della malta. La formulazione di superfluidificante usata per queste e le successive prove è stata la A.

RISULTATI

Come accennato in precedenza, si è deciso di dividere i tensioattivi in categorie e gruppi, per ordinare in modo più logico all'analisi. Le categorie sono state chiamate A, B, C. Quest'ultima è stata, a sua volta, suddivisa in tre gruppi, gruppo 1, 2, 3.

CATEGORIA A

Questa categoria, di cui fanno parte i tensioattivi A1, A2, A3 e MA108, non ha dato grandi risultati, si è quindi deciso di non soffermarsi troppo su questa classe di additivi.

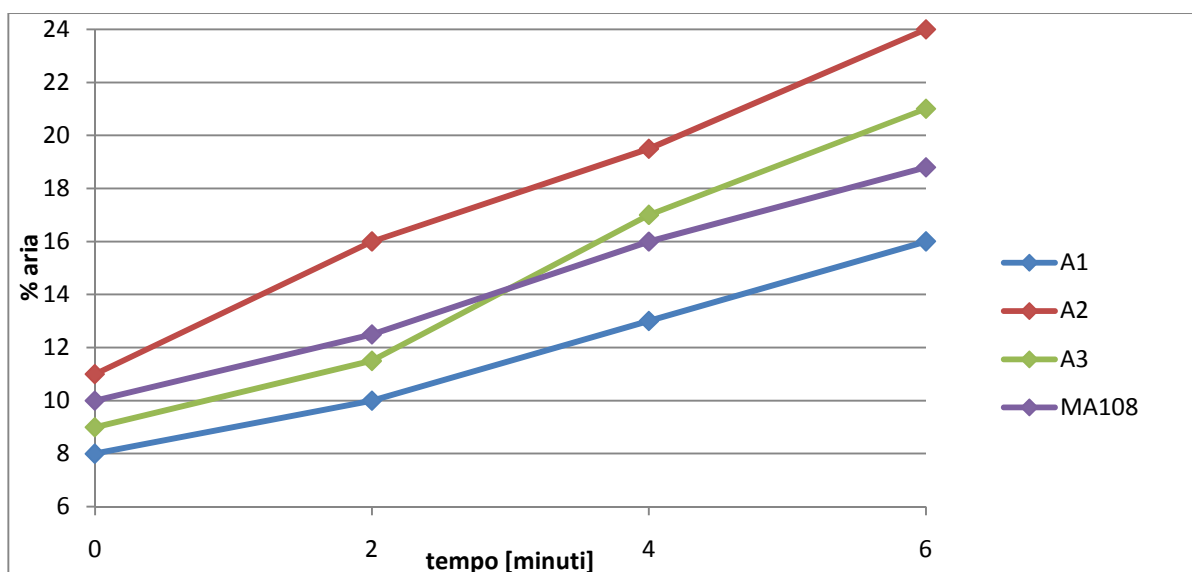


Fig. 4.5:grafico. Risultati categoria A

Lo spiralling effect è presente, e l'aria, in tutti i casi, raddoppia. L'aumento è quasi lineare, il che farebbe supporre che, continuando a mescolare ancora, la malta abbia la possibilità di inglobare ancora aria. Questa categoria di tensioattivi quindi non ha dato possibili soluzioni al problema.

CATEGORIA B

Quelli che hanno presentato minor interesse sono stati i sorbitan esteri etossilati, per i quali non è stato possibile, con le soluzioni al 2%, trovare dei dosaggi che dessero una percentuale d'aria tra 8-12%. Si sarebbe potuto concentrare le soluzioni e trovare i dosaggi, ma si è scelto di non farlo per confrontare al meglio i risultati con gli altri tensioattivi. Facevano parte di questa categoria il B1-20, B2-20, B3-20 e B4-20. La natura fisica dei campioni di alcuni tensioattivi di questa categoria, che sono stati consegnati sotto forma di pasta, ne ha resa molto difficile la solubilizzazione.

CATEGORIA C

L'ultima categoria, gli alcoli etossilati, è suddivisa in tre gruppi, derivati dai diversi tipi di alcool di partenza.

GRUPPO 1

Nel primo gruppo di alcoli etossilati sono stati inseriti C1-5 e C1-4.

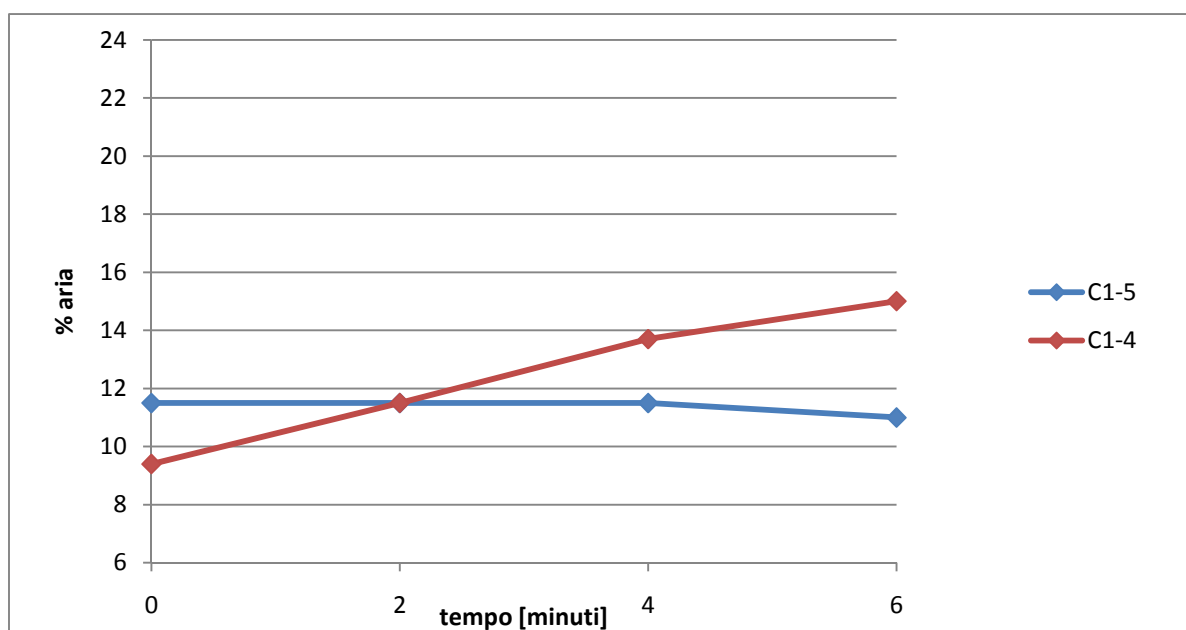


Fig. 4.5: grafico. Risultati categoria C, gruppo 1.

Come si può notare dal grafico 4.5, si è ottenuto un primo risultato interessante: C1-5 non risente dello spiralling effect e la sua percentuale di aria rimane costante nel tempo. Il calo rilevato nell'ultima misura dell'analisi è dovuto probabilmente alla qualità delle bolle. Si presume infatti che le bolle siano di grosse dimensioni e che, con la miscelazione siano fuoriuscite dall'impasto. Si è riscontrato inoltre, ripetendo la prova con questo tensioattivo, che esso è molto sensibile alle

variazioni di dosaggio. Si è riscontrato infatti che, variando in maniera minima il dosaggio dell'additivo, la variazione di aria inglobata variava notevolmente, non rendendo possibile una riproducibilità dei dati (vedi pagina 33).

GRUPPO 2

Il primo gruppo sono i derivati dell'alcool oxo, che si ricorda essere solo un metodo di produzione, non un particolare alcool. Fanno parte di questa categoria C2-3, C2-6, C2-10.

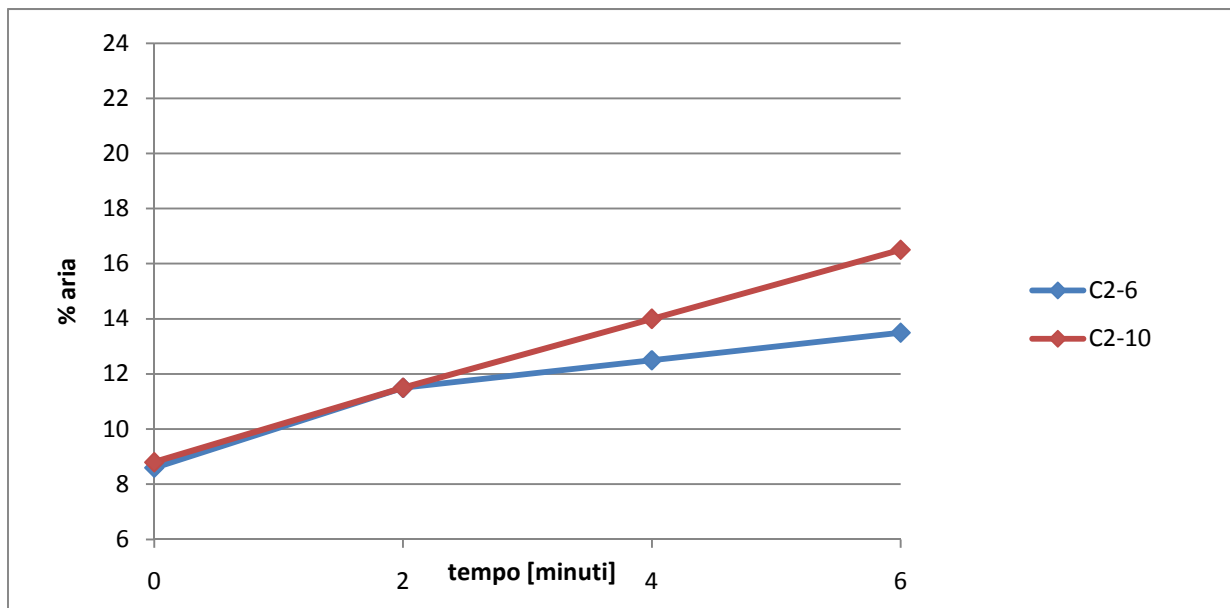


Fig. 4.6: grafico. Risultati categoria C, gruppo 2

Non è stato riportato il risultato di C2-3 in quanto questo composto è risultato essere immiscibile in acqua, creando un'emulsione superficiale.

GRUPPO 3

L'ultimo gruppo è quello composto dai tensioattivi derivati dall'alcool C12-14. In questo gruppo fanno parte C3-3, C3-7, C3-369, C3-11/85, C3-23, C3-50.

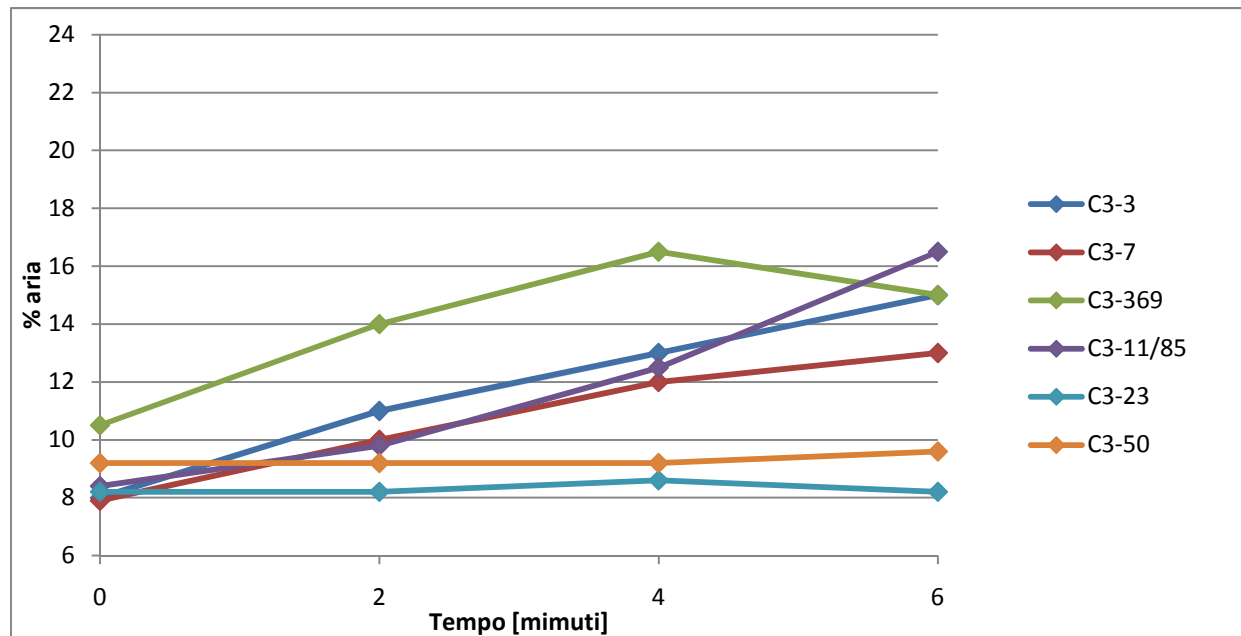


Fig. 4.7: grafico. Risultati categoria C, gruppo 3.

I risultati di questo gruppo sono molto interessanti, in quanto si sono trovati due tensioattivi che non risentono in alcun modo dello spiralling effect. In generale, i derivati di quest'alcool si sono dimostrati essere dei buoni tensioattivi. I risultati migliori si sono ottenuti con alcoli con la catena di etossilati molto lunga. Una possibile spiegazione può essere che, all'aumentare della lunghezza della catena idrocarburica (la testa polare), aumenti la percentuale di bolle fini che restano nella malta.

Oltre alla stabilità nei confronti dell'aria, un aumento della lunghezza della catena di etossilati porta anche a un aumento di dosaggio necessario, che si può ipotizzare possa essere dovuto alla qualità e quantità delle micro - bolle inglobate.

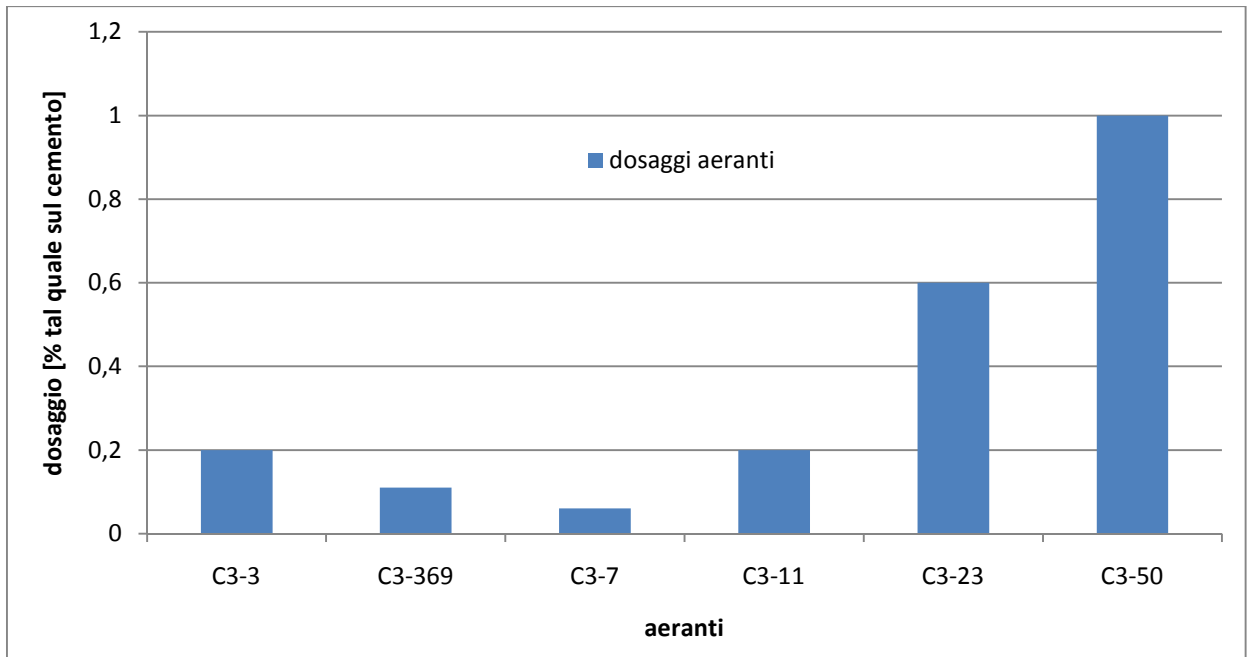


Fig. 4.8: grafico. Confronto dei dosaggi degli additivi usati.

Come si può notare dal grafico (fig. 4.8), il dosaggio resta circa costante per catene di etossilati fino a 10, poi si nota un salto molto ampio all'aumentare della catena di etossilati. Il miglior compromesso dosaggio-efficacia è, da queste analisi, il C3-23.

CONFRONTI

Riassumendo, da quest'analisi si sono potuti estrarre tre additivi con buone potenzialità: C1-5, C3-23 e C3-50.

Successivamente è stata fatta anche una prova di riproducibilità dei dati ottenuti, per verificarne la bontà.

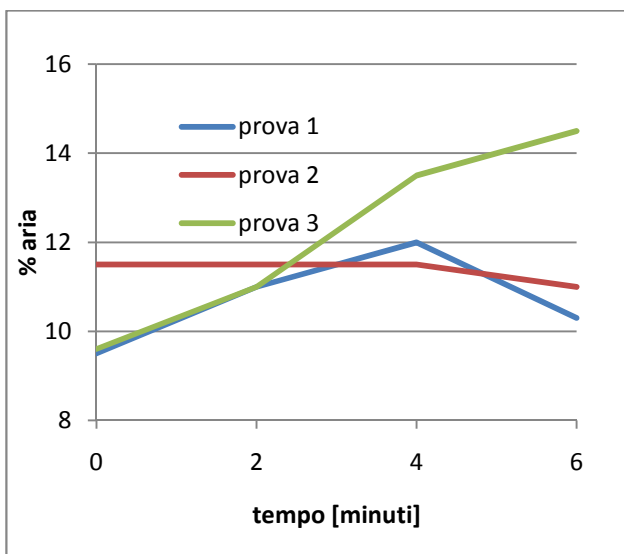


Fig. 4.9: grafico. Riproducibilità C1-5.

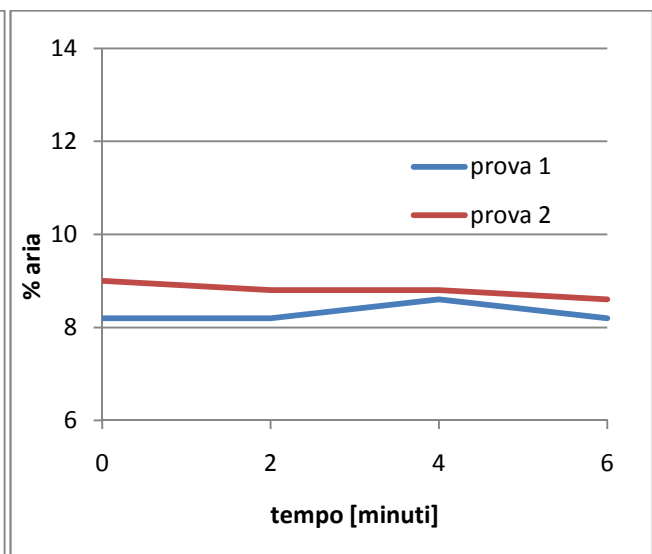


Fig. 4.10: grafico. Riproducibilità C3-23.

Sono stati riportati alcuni dati relativi alla riproducibilità di due tra i tensioattivi che, in malta, sono stati i migliori. Tendenzialmente, si è notata una conferma della tendenza a non subire lo spiralling effect, l'unico caso che può destare qualche incertezza è C1-5, sul quale si attende la verifica in calcestruzzo per confermare se possa essere considerato una soluzione al problema. Gli altri aeranti hanno invece dato risultati molto confortanti, infatti le prove, eccetto un minimo margine d'errore, sono pressoché identiche.

Interessante è confrontare la diversità di risultati ottenuti tra i migliori aeranti analizzati, il MA108 (aerante BASF) e A3 (aerante commerciale).

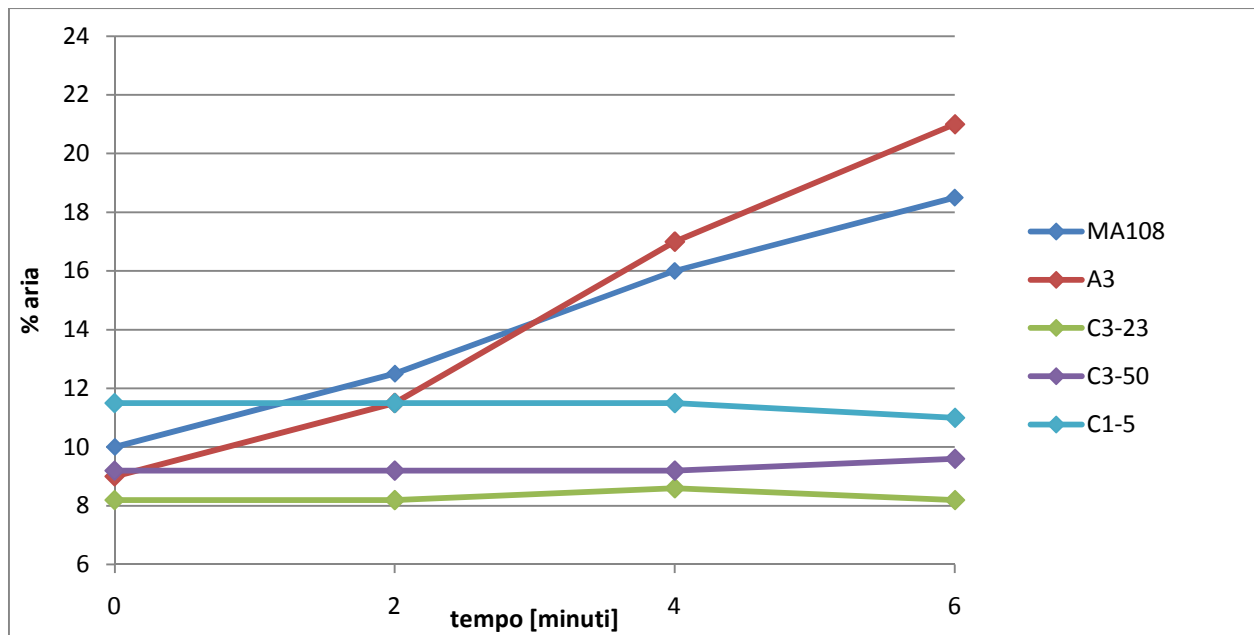


Fig. 4.11: grafico. Confronto tra una serie di additivi.

Si può notare che i tre aeranti testati hanno dato risultati notevolmente migliori e, se saranno confermati gli stessi risultati anche in calcestruzzo, si sarà trovata una soluzione al problema.

4.4 VALUTAZIONE IN CALCESTRUZZO DELLO SPIRALLIG EFFECT

Quest'ultima fase della tesi è servita per cercare di avere conferma dei risultati ottenuti in malta. Si è potuto così capire quale strada intraprendere per eliminare, o almeno limitare, il problema dello spiralling effect. La procedura per le prove in calcestruzzo è stata la stessa delle prove in malta, ossia, dopo aver trovato il dosaggio di aerante, si è passati alla misura dell'aria a vari intervalli di miscelazione. A causa della forte energia di miscelazione, le misurazioni sono fatte a intervalli di un minuto anziché di due.

Per la preparazione del calcestruzzo è stata seguita la seguente procedura prevista dalla norma [4]:

- 1 Min. di miscelazione con aggregati asciutti con circa 1/2 acqua del totale;
- 1 Min. di pausa e aggiunta del cemento;
- 1 Min. di miscelazione con il resto dell'acqua;
- Aggiunta dell'additivo e mix per 1 min.
- Miscelazione per 1 Minuto e successiva misura della quantità d'aria inglobata (per 3 volte)

Anche per questa prova, si è scelto di utilizzare la formulazione A combinata con gli additivi che in malta avevano dato i risultati migliori: C1-5C3-23, C3-50. Per questa prova sono state utilizzate soluzioni di aerante al 10%, perché altrimenti i dosaggi necessari sarebbero stati troppo elevati.

Le prove in calcestruzzo sono state fatte su due cementi, uno rappresentativo della situazione europea e uno più specifico della realtà italiana.

Sulle prove fatte con il cemento al calcare si è anche misurato lo spacing factor tramite L'AIR VOID ANALYZER.

RISULTATI

Il primo cemento analizzato è stato il CEMENTO A I 42,5R, cemento rappresentativo della situazione europea, nella quale si usano cementi non calcarei, che invece sono tipici delle costruzioni italiane.

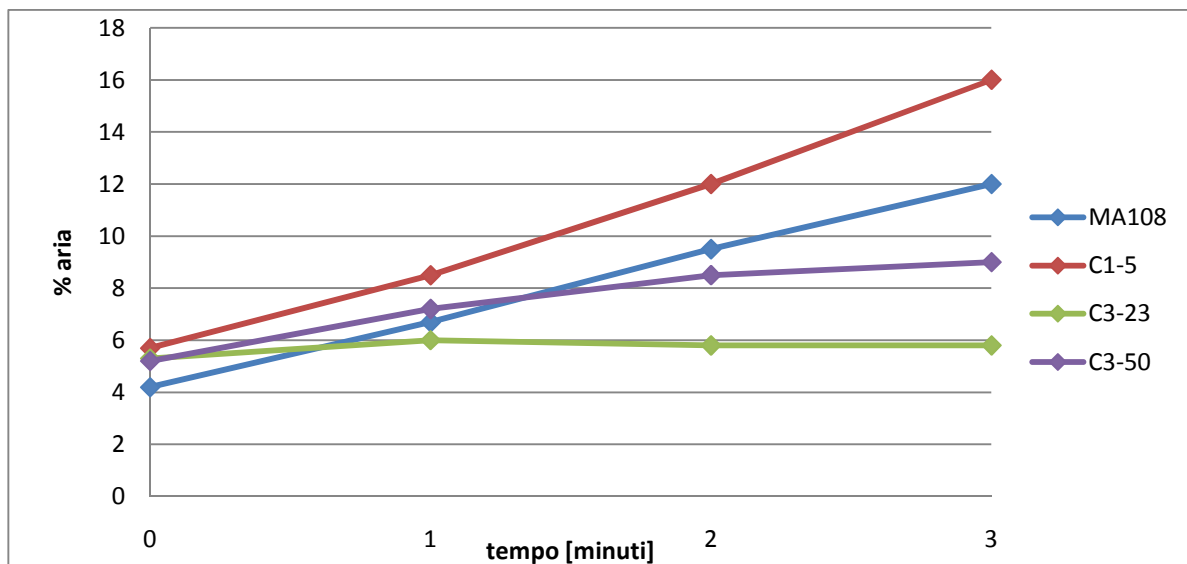


Fig. 4.12: grafico. Risultati prove con CEMENTO A I 42,5

Si vede che solamente un additivo, il C3-23, mantiene lo stesso comportamento riscontrato in malta, e dopo un aumento iniziale l'aria resta pressoché costante.

Una situazione anomala si è verificata durante l'analisi di C1-5, il quale ha presentato un comportamento discordante; con alcuni dosaggi risentiva dello spiralling mentre con altri non inglobava più aria dopo quella iniziale.

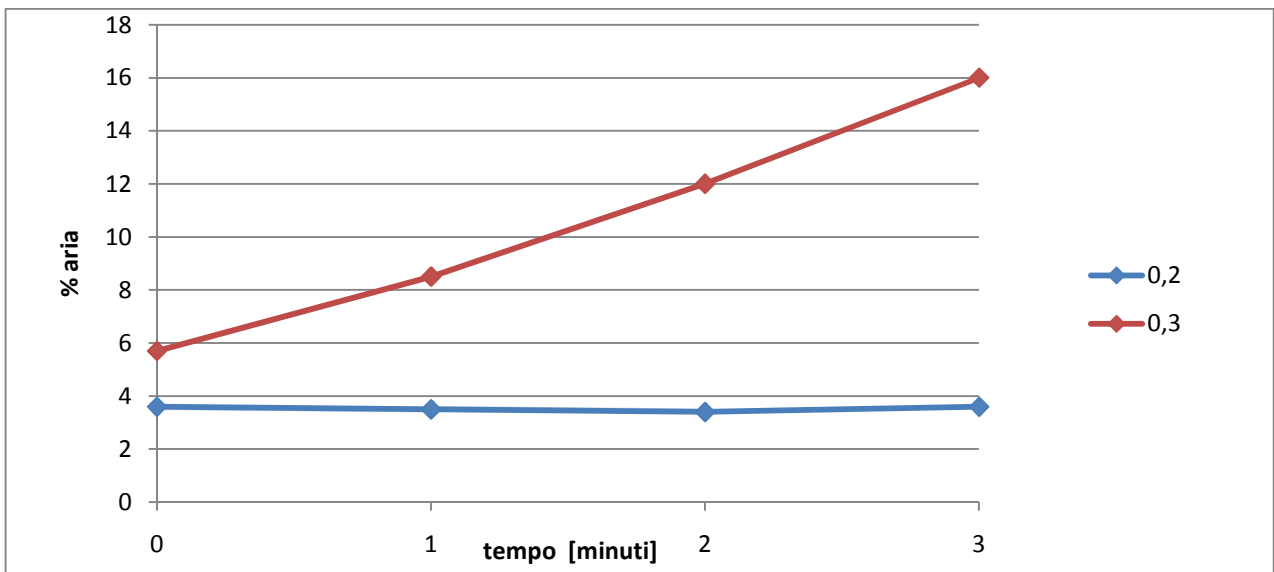


Fig. 4.13: confronto dosaggi C1-5 con CEMENTO A I 42,5

Come si vede, con una variazione di dosaggio dello 0,1% TQ, si è avuto, oltre ad un aumento iniziale di aria, anche un intenso fenomeno di spiralling effect. Una probabile spiegazione di tale fenomeno è che l'additivo usato risenta molto delle piccole variazioni di dosaggio, cosa che si era già parzialmente manifestata in malta.

Per calare maggiormente i risultati sulla realtà italiana si è deciso di provare un cemento al calcare, il CEMENTO B II 42,5R.

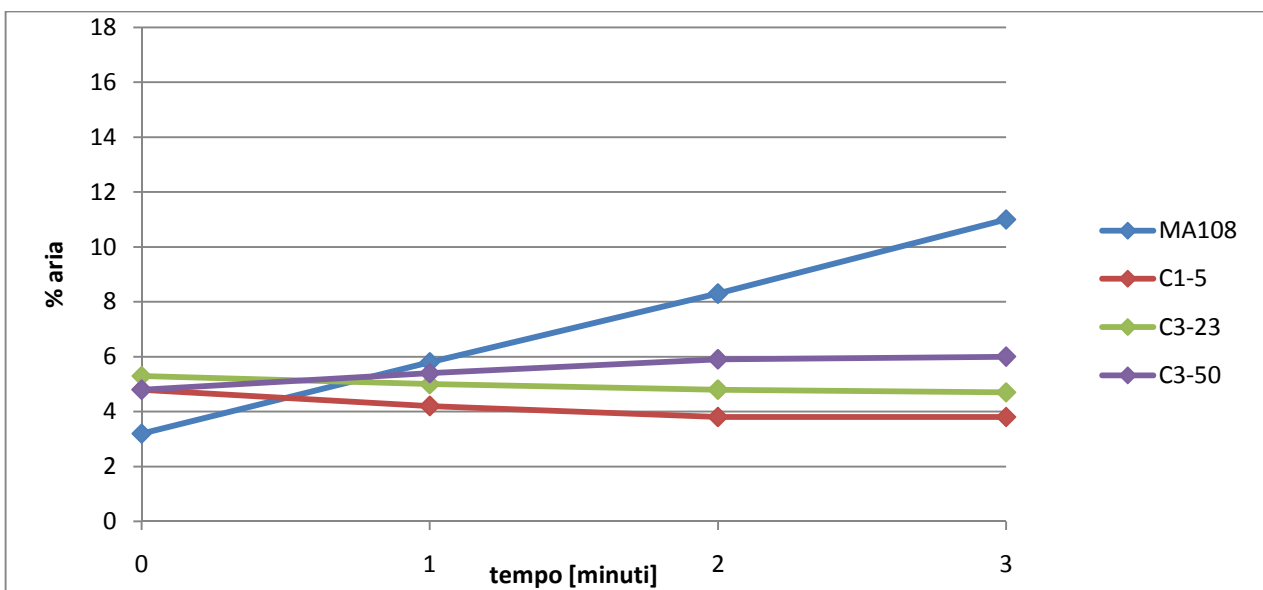


Fig. 4.14: grafico. Risultati prove con CEMENTO B II 42,5R

Con questo tipo di cemento il miglior additivo resta sempre C3-23, anche se l'aria tende leggermente a calare. Potrebbe essere buono anche C3-50, poiché l'aumento, nei tre minuti di miscelazione, è all'interno dei limiti per un calcestruzzo aerato. Resta da verificare se, con una miscelazione aggiuntiva, l'aria continui ad aumentare o resti costante. C1-5, presenta un comportamento inaspettato: la quantità d'aria inglobata cala. Probabilmente ciò è dovuto alle dimensioni delle bolle. Questo comportamento conferma ciò che già si era ipotizzato nelle prove in malta, ossia che le bolle siano di grosse dimensioni e, con la miscelazione, riescano a fuoriuscire dall'impasto. Per verificare la dimensione e la distribuzione delle bolle si è fatta un'analisi del calcestruzzo tramite l'AIR VOID ANALIZER.

Tab. 4.4: Spacing factor e specific surface per prove con CEMENTO B II 42,5R

Aerante	Spacing factor (mm)	Specific surface (mm⁻¹)
C1-5	0,17	30,2
C3-23	0,1	50,1
C3-50	0,09	57,9

L'ipotesi sulle dimensioni delle bolle di C1-5 è supportata dai dati sperimentali, infatti il suo spacing factor (tab. 4.4) è, seppur sempre ampiamente sotto il valore limite fissato (200 micron), il peggiore dei tre. MA108 è, sotto questo punto di vista, il miglior aerante, infatti la dimensione delle sue bolle è ottima e lo si capisce dai valori di spacing factor e superficie d'aria totale. Il suo problema è che, come ampiamente documentato in malta e calcestruzzo, risente tantissimo dello spiralling effect.

4.5 VALUTAZIONE DELLA CINETICA DI FORMAZIONE DELLA SCHIUMA IN SOLUZIONE ACQUOSA E PORE SOLUTION

Come completamento del lavoro, si è deciso di svolgere questa prova, con lo scopo di ricavare una relazione tra la quantità di schiuma generata e l'aria inglobata dalla malta contenente questa soluzione, che sarebbe molto utile perché permetterebbe uno studio preliminare dell'additivo su un sistema universale e molto semplificato, con notevole risparmio di tempo e risorse.

Per rendere la prova il più simile possibile alla miscelazione in malta, si è pensato di agitare (manualmente) un cilindro graduato (da 250ml riempito a metà) per lo stesso tempo in cui la malta è miscelata nella maltiera, ossia sei minuti. Si era interessati a verificare la curva di formazione della schiuma, quindi si è deciso di fermare la miscelazione a intervalli stabiliti e misurare il volume di schiuma formata.

Si è svolta la prova sia in soluzione acquosa (acqua + additivo superfluidificante + additivo aerante) che in pore solution (soluzione alcalina + additivo superfluidificante + additivo aerante). La soluzione alcalina usata nella pore solution vuole rappresentare la soluzione reale con cui si trovano a contatto gli additivi durante l'idratazione del cemento. La composizione della *zuppa*,

così è chiamata la soluzione alcalina, non è unica per ogni cemento, ma per queste analisi si utilizza un preparato standard trovato letteratura [11] [4], ottenuto prendendo dei valori medi dei vari sali.

La composizione della zuppa (per un litro d'acqua deionizzata e a basso contenuto di carbonio) è:

- ❖ 0,74g di CaOH
- ❖ 7g di solfato di Sodio
- ❖ 6,5g di solfato di Potassio
- ❖ 6g di idrossido di Potassio

Il ciclo di miscelazione che si è pensato di adottare è un ciclo da 10 minuti (6 di miscelazione e 4 di riposo):

- 10'' di miscelazione, poi misura della schiuma
- 20'' di miscelazione, poi misura della schiuma
- 30'' di miscelazione, poi misura della schiuma
- 60'' di miscelazione, poi misura della schiuma
- 120'' di miscelazione, poi misura della schiuma
- 120'' di miscelazione, poi misura della schiuma
- 240'' di riposo, poi misura della schiuma

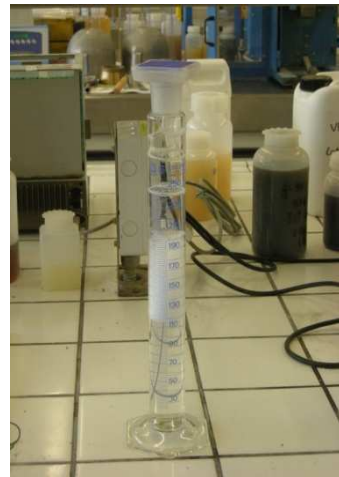


Fig. 4.15: immagine di una prova in pore solution

Nella prova in pore solution è stata fatta anche una misura a metà del riposo.

RISULTATI

Le analisi sono prima state svolte in soluzione acquosa per tutti gli additivi e, successivamente, i più rappresentativi sono stati fatti anche in pore solution per cercare di stabilire delle relazioni.

Il volume della schiuma è espresso in aumento percentuale di volume rispetto al volume iniziale di soluzione

4.5.1 SOLUZIONE ACQUOSA

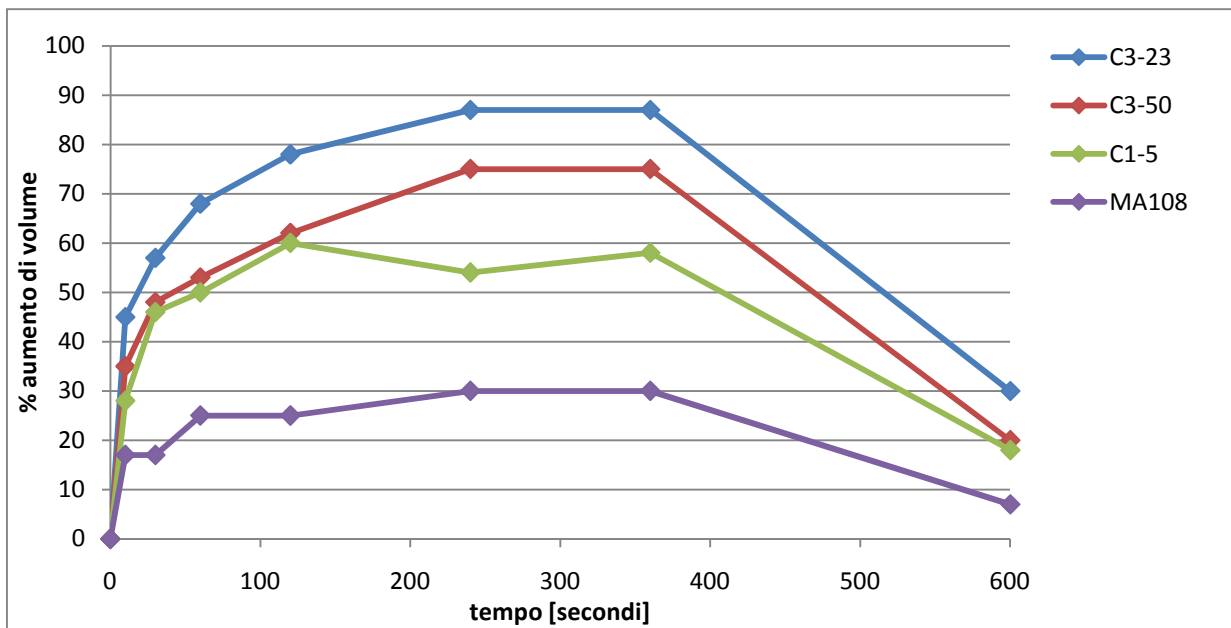


Fig. 4.15:grafico. Andamento schiuma in soluzione acquosa.

Confrontando i risultati con quelli ottenuti in malta (Fig. 4.11) e calcestruzzo (Fig. 4.14), si nota che non esiste una correlazione diretta tra ciò che accade nei diversi sistemi; gli additivi che in malta e calcestruzzo non risentono dello spiralling effect, in soluzione acquosa generano una quantità enorme di schiuma nel tempo e, soprattutto, tale schiuma scompare una volta terminata la miscelazione. Questo comportamento è stato inaspettato, in quanto si presumeva che i tensioattivi che inglobano aria e la mantengono nel tempo, mantenessero anche la schiuma. Dalle analisi invece è risultato, tranne che per un caso, il contrario. Gli additivi che risentivano di spiralling effect mantenevano il volume di schiuma formato, mentre i tre che non erano affetti dal problema, perdevano la schiuma. Si è ipotizzato che ciò dipendesse dalla soluzione (poco rappresentativa della soluzione reale). E' stata anche formulata un'ipotesi alternativa, ossia che la schiuma che scompare sia schiuma poco stabile, formatasi a causa della miscelazione, e quella che rimaneva al termine della prova era quella stabile, che poi effettivamente permaneva anche nel calcestruzzo. Ci si è quindi concentrati sulla quantità di schiuma scomparsa rispetto a quella formata alla fine della miscelazione. Da questo punto di vista l'ipotesi fatta sembra essere valida,

in quanto per gli aeranti che in malta non risentivano dello spiralling effect, la quantità della schiuma scomparsa era spesso superiore al 50%, mentre per gli additivi che ne risentivano, il calo era più limitato (circa 20%). Ciò si è dimostrato vero per tutti gli additivi sperimentati, tranne due casi, riportati nel grafico seguente.

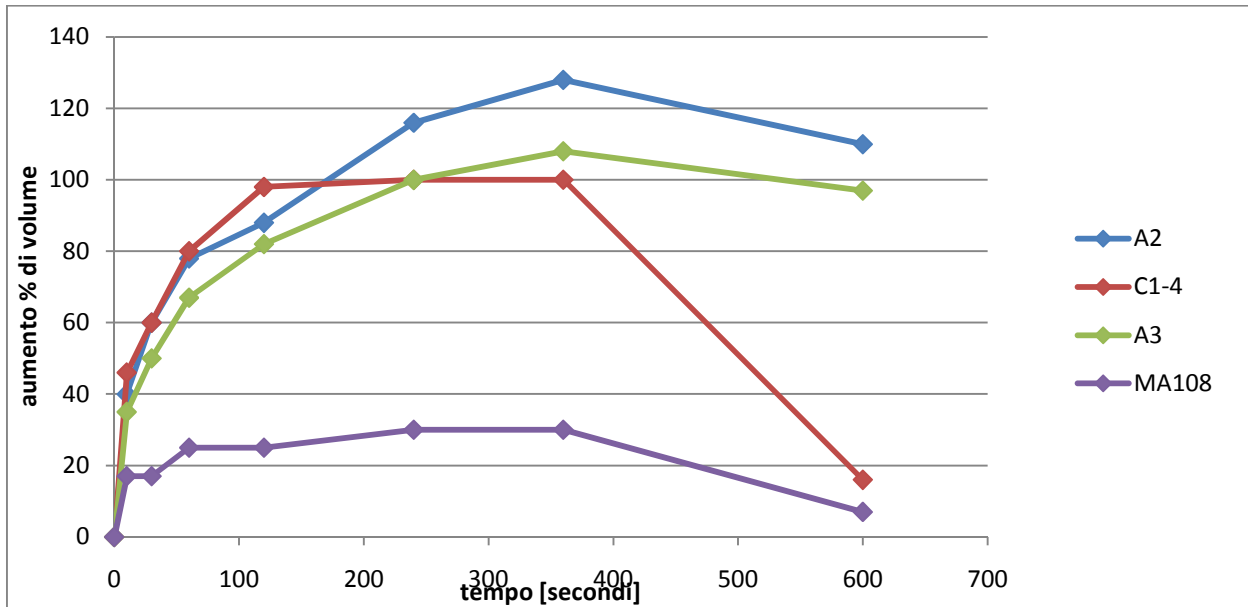


Fig. 4.16: grafico. Andamento schiuma in soluzione acquosa, casi particolari.

Come si vede, MA108, che in malta dava problemi di spiralling effect, in soluzione acquosa si comporta come tutti gli aeranti che non risentono dello spiralling. Anche C1-4 presenta lo stesso comportamento, ma forse ciò è dovuto al fatto che questo aerante era stato escluso per i grossi dosaggi, e seppur presentasse spiralling, era molto minore rispetto agli altri. È stata proposta anche un'ipotesi alternativa su MA108 per tentare di spiegare la diversità di comportamento riscontrata tra malta e soluzione acquosa, ossia che quest'additivo necessiti di una forza maggiore di miscelazione per inglobare aria, e che quindi durante la prova non si sia generata schiuma a causa della poca efficienza del mescolamento.

4.5.2 PORE SOLUTION

Con le prove in pore solution si è voluto verificare se e come variava la schiuma generata in presenza di sali disciolti.

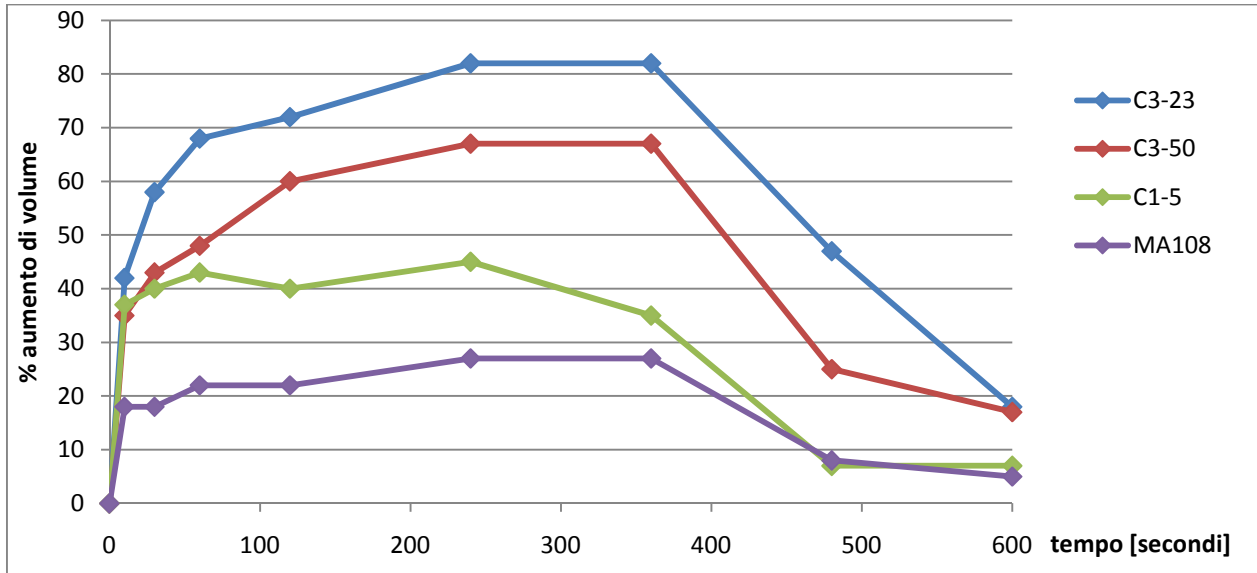


Fig. 4.17: grafico. Andamento schiuma in pore solution (parte 1)

I risultati ottenuti confermano l'ipotesi di comportamento formulata per le prove in soluzione acquosa. I tensioattivi generano molta schiuma e, appena cessata la miscelazione, ne perdono gran parte. Anche in questo caso l'unica eccezione è rappresentata da MA108, che perde anch'esso gran parte della schiuma. In questa prova si è voluto anche evidenziare quanto tempo impiegava la schiuma a scomparire; per far ciò si è fatta una misura della schiuma anche a metà del tempo di riposo. Grazie a quest'ulteriore misura si è potuto vedere che la maggior parte della schiuma è persa nei primi due minuti di riposo, tranne A2, che è rappresentato nel grafico seguente.

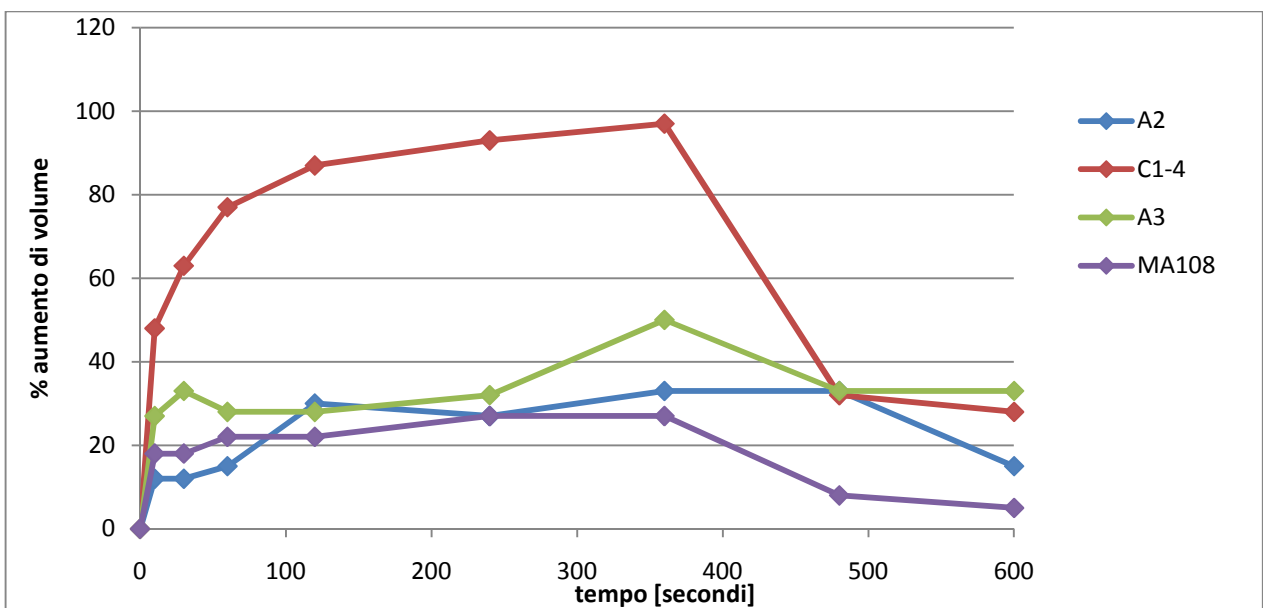


Fig. 4.18: grafico. Andamento schiuma in pore solution (parte 2)

Una nota interessante è che, per quasi tutti gli additivi, la quantità di schiuma generata rimane costante tra le due prove. L'unica eccezione è rappresentata da A3, per il quale la quantità di schiuma generata cala moltissimo, si presume che tale comportamento sia dovuto alla natura chimica dell'additivo.

Nonostante non sia stata trovata una relazione valida universalmente tra prove in malta e in soluzione acquosa, sarebbe tuttavia importante, valutando altri parametri, trovare questa relazione; soprattutto per i maggiori vantaggi che questa prova porta. Un lavoro successivo che potrebbe essere svolto è uno studio sulla variazione della densità dell'acqua all'aumentare del tempo di miscelazione. Si può ipotizzare infatti che, come in malta la densità cali all'aumentare dell'aria inglobata, così possa accadere in soluzione acquosa.

Capitolo cinque

CONCLUSIONI E PROGRAMMI FUTURI

Dall'analisi delle prove svolte si sono ipotizzati tre fattori che potrebbero influenzare le prestazioni di un tensioattivo: struttura della testa, struttura della coda e HLB.

STRUTTURA DELLA TESTA

Si è visto che la testa della molecola influenza la dimensione delle bolle inglobate e la stabilità che l'additivo ha alle variazioni di dosaggio. Le prove hanno evidenziato che un polimero con catena di polietossilato di lunghezza tra 20-30 unità è in grado di inglobare bolle molto fini e stabili e, allo stesso tempo, una catena di tale lunghezza porta anche a una stabilità di dosaggio, ossia al variare della quantità di additivo inserito nell'impasto, non varia di molto il risultato ottenuto.

STRUTTURA DELLA CODA

Parallelamente alla testa, anche la parte non polare ha influenza sulle proprietà della molecola. Si è provato che molecole con catena idrocarburica lineare tra 14-16 atomi di carbonio hanno la capacità di inglobare una quantità d'aria maggiore. Si è notato però che le molecole con molte ramificazioni, seppur con catene di lunghezza ottimale, non presentano le stesse proprietà di molecole con catena lineare, si è pensato che ciò possa essere dovuto all'ingombro sterico provocato dalla molecola.

HLB

Questo parametro è legato all'idrofilicità della molecola. Dalle prove svolte è emerso che, un buon tensioattivo deve essere caratterizzato da un valore di tale parametro superiore a 16. Un valore elevato di tale parametro significa una preponderanza della parte polare rispetto alla parte non polare.

In generale si è visto che tali ipotesi sono confermate dai dati sperimentali. Non sono mancate alcune eccezioni, ad esempio C1-5 e C3-50. Entrambi, nonostante alcuni problemi, si sono dimostrati essere dei buoni tensioattivi.

Il C3-23 invece, che è stato il miglior tensioattivo analizzato, conferma pienamente la bontà delle ipotesi fatte.

Un'ulteriore considerazione da fare è quella di carattere economico. Tutti gli additivi testati hanno un costo compreso tra 0,18-0,2€/Kg di soluzione (al 100%). Ipotizzando di usare soluzioni diluite al 10% di soluzione di additivo, si ricava che, per un carico di calcestruzzo (300 Kg), si spende, al massimo, tra 5,4-6 €, ossia un costo davvero irrisorio rispetto ai costi di produzione del calcestruzzo.

Sono stati individuati alcuni possibili sviluppi del presente lavoro di tesi:

- valutazione degli additivi con altri tipi di cemento
- valutazione degli additivi con un altro additivo superfluidificante
- prove di valutazione della densità della soluzione acquosa

Capitolo sei

RINGRAZIAMENTI

Eccoci arrivati..finalmente..

Dopo tanti sacrifici e momenti di alti e bassi è arrivato il degno premio, per me ma anche per voi, che mi avete sempre sostenuto, anche nei momenti di maggiore difficoltà, quando tutto andava storto:

GRAZIE MAMMA, PAPA' E MARCO

perché non mi sono sentito mai solo nel mio percorso, e ho sempre avuto qualcuno al mio fianco.. e la canzone che vi ho dedicato dice questo..che non ho mai camminato e mai camminerò da solo..

Se sono quello che sono lo devo soprattutto a voi, che mi avete insegnato i valori del rispetto e del lavoro. Avete sempre avuto fiducia in me, anche quando io stesso non ne avevo, grazie davvero. Spero di essere un ottimo genitore per i miei figli, come lo siete stati voi per me.

Un ringraziamento speciale ovviamente va a Silvia, che da due anni e mezzo mi sopporta e ascolta tutti i miei problemi e le mie preoccupazioni. Ti ringrazio di cuore per esserci sempre, per non perdere mai la fiducia in me e avermi sempre spinto a dare il meglio. Se sono arrivato qui è anche merito tuo amore.

TI AMO AMORE

Non posso non ringraziare tutti gli amici del paese, Matteo, Cristian, Sara e Jessica, e i compagni d'università (gli Enrico, Ilaria, Silvia, Valentina, il Bit, Gee, Capea e Marco) per gli imperdibili momenti di svago e studio.

Ringrazio inoltre la Pilot, per avermi fornito le penne con cui ho sostenuto tutti, e dico tutti gli esami che ho fatto in questi tre anni.

Infine, ma non ultima per importanza, ringrazio BASF per avermi ospitato. Un grazie a Roberta e Cristina, che mi accolsero in un caldo giorno di maggio quando alla sprovvista mi presentai alla porta mendicando un tirocinio, ringrazio Nicoletta per avermi seguito durante il lavoro e il buon Garau, che prima di andarsene a cercare fortune altrove mi ha avviato alla tecnica "maltificia". Un grazie particolare anche a tutti i ragazzi del laboratorio: Gian, Cesare, Giorgio, Alessandro, Enrico, Alessio, Sara, Irene, Luigi, Christian e tutti quelli che non ho nominato per i piacevoli momenti di lavoro e di svago passati.

BIBLIOGRAFIA

- [1] www.BASF.com
- [2] Basf Construction Chemicals spa 50 anni di successi, Marisa Canal, CANALCOM, 2008.
- [3] Gianni Bebi, *Calcestruzzo in Pratica*, IMREADY editore.
- [4] Vito Alunno Rossetti, "il Calcestruzzo, materiali e tecnologia" - McGraw-Hill, 2007.
- [5] Mario Collepari, "Il Nuovo Calcestruzzo", 5ª Edizione - Ed. Tintoretto.
- [6] norma UNI EN 206-1
- [7] Concrete admixtures handbook, second edition, V. S. Ramachandran
- [8] norma UNI EN 196-1
- [9] Griffin WC: "Classification of Surface-Active Agents by 'HLB,'" *Journal of the Society of Cosmetic Chemists* 1 (1949): 311
- [10] Davies JT: "A quantitative kinetic theory of emulsion type, I. Physical chemistry of the emulsifying agent," *Gas/Liquid and Liquid/Liquid Interface. Proceedings of the International Congress of Surface Activity* (1957): 426-438
- [11] ASTM Annual Book of Standards, Vol. 04.01 Cement; Lime; Gypsum (American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA) 1999.
- [12] <http://www.addiment.it/pdf/l%20calcestruzzi%20aerati.pdf>