



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI GEOSCIENZE

Direttore Prof.ssa Cristina Stefani

TESI DI LAUREA MAGISTRALE IN GEOLOGIA E GEOLOGIA
TECNICA

**Argille e polimeri fluidificanti per i cementi:
caratterizzazione degli effetti di interazione**

Relatore: Prof.ssa Maria Chiara Dalconi

Correlatore: Dott. Vincenzo Russo

Laureando: Gabriele Buffoli

Matricola: 1103926

ANNO ACCADEMICO 2015/2016

Abstract

The adsorption of organic polymer on clay minerals contained as impurities in coarse and sand aggregates, poses a severe problem on the workability of concrete. In detail, polycarboxylate ether-based superplasticizers (PCEs) with polyethylene glycol (PEG) side chains have a poor clay tolerance due to their intercalation into swelling clay minerals (e.g. montmorillonite). Once intercalated, the PCE is immobilized by the clay and loses its efficiency in dispersing the other fine particles. This effect strongly deteriorates the fluidity of concrete with PCE superplasticizers.

The aim of this study is to investigate the effects of PCE intercalation in between the layers of a Na-smectite (labelled Vincon clay). X-ray diffraction measurements have been performed on Vincon powder samples after contacting the clay with different superplasticizer chemical admixtures. Thereby, it has been possible monitoring the variations of (d_{001}) interplanar distance of smectite at increasing concentrations of PCEs in the contacting solution. Diffraction measurements have also been conducted at high temperature (up to 400°C) in order to evaluate the thermal stability of the PCE-clay intercalated system. The actual presence of organic molecules into smectite has also been confirmed by infrared spectrometry measurements. The clay tolerance of the different PCEs has been evaluated by means of mini-slump tests on cement pastes “poisoned” by clays. Also kaolinite and sandy samples have been tested as terms of comparison to Vincon clay.

The combined analysis of the results obtained by XRPD, adsorption measurements and slump tests, indicate that all the investigated PCEs are easily intercalated in between the smectite layers, whereas they exhibit different efficiency in increasing fluidity of cement-clay pastes. This suggests that PCE conformation and/or PCE hydrolysis properties can play an important role in determining the clay tolerance of polymers.

Sommario

Introduzione	1
Bibliografia.....	3
1. Cemento Portland	5
1.1 La composizione mineralogica di un clinker di cemento Portland	5
1.2. La produzione del clinker	6
1.3. Materiali aggiuntivi al cemento.....	8
1.4. Classificazione dei cementi	9
1.5. Idratazione delle fasi del clinker	10
1.5.1. Idratazione dei silicati-C3S	10
1.5.2. Strutture dei prodotti di idratazione.....	11
1.5.3. Fasi AFm	11
1.5.4. Fasi AFt.	12
1.6 Reologia	13
1.6.1. Modello reologico di un calcestruzzo fresco	15
1.7. Struttura dei minerali delle argille.....	17
1.7.1. La classificazione dei minerali argillosi	18
Fillosilicati di tipo 1:1 (TO).....	18
Fillosilicati di tipo 2:1 (TOT)	19
Gruppo delle miche	20
Gruppo delle smectiti.....	20
Gruppo delle vermiculiti.....	21
Fillosilicati di tipo 2:1 (TOT + O)	21
Fillosilicati a strati misti	22
1.8. Proprietà delle argille	22
1.8.1. Dimensioni e morfologia delle particelle.	22
1.8.2. Capacità di scambio ionico.....	23
1.9. Polimeri.....	25
1.10 Additivi chimici per i calcestruzzi	25
1.10.1. Additivi water-reducing.....	25
Chimica degli additivi water-reducing	26

1.10.2. Superfluidificanti	27
Natura chimica del back-bone.....	28
Natura chimica dei pendagli.....	29
Conformazione dei PCE in soluzione.....	30
1.10.3 Interazione tra argille e additivi superfluidificanti (PCE).....	31
Bibliografia.....	33
2. Metodologie d'indagine	35
2.1 Trattamenti fisici per la preparazione dei campioni contenenti argille	35
2.1.1. Trattamento con glicole etilenico	35
2.2 Diffrazione da polveri.....	36
2.2.1. Applicazione della diffrazione da polveri	38
Analisi qualitativa.....	38
Analisi quantitativa.....	38
Bibliografia.....	40
Capitolo 3.....	41
3.1. Materiali	41
3.1.1. Argilla Vincon	41
3.1.2. Caolino G30M	42
3.1.3. Campione Cattolica	43
3.1.4. Campione Argilla-lino.....	44
3.1.5. Polimeri superfluidificanti.....	48
3.1.6. Cemento.....	50
3.2. Preparazione dei campioni	50
3.2.1. Trattamento dei campioni per la diffrazione da polveri	50
3.2.2. Preparazione dei campioni per i test di mini-slump o di spandimento.....	52
3.3. Modalità d'acquisizione	53
3.3.1. Diffrattometro da polveri.....	53
Diffrazione da raggi X ad alta temperatura in situ (HT-XRD).....	54
3.4. Risultati e discussione.....	55
3.5. Dati di adsorbimento	56
3.6. Dati di diffrazione.....	58
3.6.1.. Intercalazione del polimero A nella struttura dell'argilla Vincon.....	63

3.6.2. Intercalazione del polimero C nella struttura dell'argilla Vincon	68
3.6.3. Intercalazione del polimero B nella struttura dell'argilla Vincon	70
3.6.4. Intercalazione del polimero D nella struttura dell'argilla Vincon.....	73
3.6.5. Diffrazione da polveri dell'argilla Vincon umida	74
3.6.6. Misure di diffrazione in camera calda (HT-XRD)	76
HT-XRD su Vincon SPS a contatto con polimero A	77
HT-XRD su Vincon SPS a contatto con polimero C.....	78
HT-XRD su Vincon SPS a contatto con polimero B.....	79
3.6.7. Diffrazione da polveri con argilla Vincon e polimeri A a diverso peso molecolare	79
3.6.8. Argilla Vincon con polimero A-L	80
3.6.9. Argilla Vincon con polimero A-M	83
3.6.10. Argilla Vincon con polimero A-H.....	84
3.6.11. Caolino G30M	85
3.7. Misure IR.....	86
3.8. Test di mini-slump	87
3.8.1. Test di mini-slump: campione tal quale, argilla Vincon e Caolino	87
3.8.2. Test di mini-slump su impasti di cemento con argilla Vincon e additivi A- LMH.	89
3.8.3. Test di mini-slump su impasti di cemento con argilla Vincon e additivi B e C	90
3.8.4. Test di mini-slump su impasti di cemento con argilla Vincon e uso combinato di additivo A-L e D.....	91
Bibliografia.....	92
Conclusioni	95
Bibliografia.....	97
Ringraziamenti.....	98

Introduzione

L'obiettivo di questo studio è quello di indagare le interazioni tra additivi chimici superfluidificanti per cementi e le argille, con particolare riferimento alle argille espandibili. Tale argomento è oggetto di un ampio dibattito e i contributi scientifici allo studio di questo fenomeno sono numerosi. Ad esempio, Lei e Planck (2014) si focalizzano sui comportamenti che le componenti PEG (polyethylene glycol) dei polimeri a pettine PCE (polycarboxylate ether-based) hanno in presenza delle argille. Essi dimostrano che le componenti PEG intercalano nell'interstrato delle argille espandibili, determinando una perdita complessiva del potere fluidificante del polimero. Secondo Yamada e Takahashi (2000), la natura chimica dei superfluidificanti PCE, e in particolare modo la natura chimica e la struttura dei pendagli, è fondamentale nel determinare la compatibilità tra argille e polimeri. Un importante contributo viene fornito da Tan e Gu (2016): ancora una volta sottolineando quanto i superfluidificanti siano poco tolleranti alla montmorillonite, proprio a causa della struttura a strati facilmente espandibile di quest'ultima. Inoltre, evidenziano che i pendagli PEG sono gli unici elementi del polimero che vengono adsorbiti entro l'interstrato della montmorillonite. Su e Shen (2007) suggeriscono che l'adsorbimento dei pendagli sia legato all'interazione idrofobica tra i gruppi $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ con le superfici dei silossani delle smectiti. Tuttavia, non solo i polimeri, ma anche i cationi e le molecole d'acqua causano un aumento della distanza basale, come studiato da Ait-Akbour e Boustignorry (2015), Geok e Planck (2012) Velde e Meunier (2008).

Questo studio, quindi, si inserisce in tale dibattito, cercando di apportare un contributo alla comprensione dei meccanismi con cui i polimeri interagiscono con le argille espandibili in un sistema che riproduce le condizioni di una pasta cementizia.

Nel primo capitolo sono introdotti i cementi portland e le problematiche inerenti la reologia delle paste di cemento. Sono inoltre trattati i minerali delle argille e gli additivi chimici utilizzati nell'ambito dei cementi, per arrivare a presentare le problematiche indotte dall'interazione tra polimeri e argille. Il secondo capitolo tratta brevemente della diffrazione di raggi x da polveri, principale tecnica d'indagine utilizzata in questo studio.

Il capitolo 3 riporta i metodi di preparazione dei campioni, le metodologie di misura, la caratterizzazione delle argille e dei polimeri analizzati. Sono inoltre riportati e discussi i risultati ottenuti con le diverse tecniche.

Il modo sistematico in cui le misure sono state condotte e l'impiego di più tecniche analitiche rendono questo studio approfondito e completo, oltre che in grado di fornire un valido riferimento per successivi confronti.

Bibliografia

- Ait-Akbour, & Boustignorry. (2015). Adsorption of PolyCarboxylate Poly(ethylene glycol) (PCP) esters on Montmorillonites (Mmt): Effect of exchangeable cations (Na⁺, Mg²⁺ and Ca²⁺) and PCP molecular structure. *Journal of Colloid and Interface Science*, 437, 227-234.
- Lei, & Planck. (2014). A study on the impact of different clay minerals on the dispersing force of conventional and modified vinyl ether based polycarboxylate superplasticizers. *Cement and Concret Research*, 60, 1-10.
- Geok & Planck. (2012). Interaction mechanisms between Na montmorillonite clay and MPEG-based polycarboxylate superplasticizers. *Cement and Concrete Reserarch* 42, 847-854.
- Su, & Shen. (2007). Effects of poly(ethylene oxide) adsorption on the dispersion of smectites. *Colloids and Surfaces A*, 312, 1-6.
- Tan, & Gu. (2016). Mechanism of intercalation of polycarboxylate superplasticizer into montmorillonite. *Applied Clay Science*, 129, 40-46.
- Velde, & Meunier. (2008). Cation Exchange Capacity. In M. Velde, *The origin of clay minerals in soil and weathered rocks* (p. 406). Bayreuth: Springer-Verlag.
- Yamada, & Takahashi. (2000). Effects of the chemical structure of the properties of polycarboxylate-type superplasticizers. *Cement and Concrete Research*, 30, 197-207.

1. Cemento Portland

Un cemento viene definito dalla normativa europea come “materiale inorganico finemente macinato che, mescolato con acqua, forma una pasta che rapprende ed indurisce a seguito di reazioni e di processi d'idratazione e che una volta indurita mantiene la sua resistenza e stabilità anche in acqua”. Il cemento, quindi, è un legante idraulico.

Il cemento Portland è composto da una miscela di diverse materie prime –calcari e argille le più abbondanti- che viene riscaldata a una temperatura di circa 1450°C. Il prodotto del riscaldamento prende il nome di clinker (Taylor, 1997). A seconda del materiale che si aggiunge al clinker si ottengono:

- Malte; ottenute tramite miscelazione del clinker con aggregati minerali di granulometria inferiore a 2 mm;
- Calcestruzzi; ottenuti tramite miscelazione del clinker con aggregati minerali aventi granulometria maggiore a 2 mm (Taylor, 1997).

1.1 La composizione mineralogica di un clinker di cemento Portland

Il clinker Portland è un prodotto complesso, ottenuto dalla cottura ad elevata temperatura (1450°C) di miscele di calcari e argille (o shale), con l'aggiunta di ossidi di ferro e di alluminio (Fe_2O_3 o Al_2O_3), in modo da creare una miscela dalla precisa composizione chimica. Il clinker si presenta come prodotto nodulare di colore grigio, più o meno scuro a seconda della presenza di ferro (Flatt & Aïtcin, 2015).

La composizione mineralogica di un clinker Portland è dominata da quattro minerali principali, i quali reagiranno successivamente con l'acqua per creare prodotti di idratazione:

- Silicato tricalcico o C_3S : $\text{SiO}_2 \cdot 3\text{CaO}$;
- Silicato dicalcico o C_2S : $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$;
- Alluminato tricalcico o C_3A : $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO}$;
- Ferroalluminato tetracalcico o C_4AF : $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

I primi due minerali formano la fase silicatica del clinker Portland, mentre i secondi due formano la fase alluminosa –anche chiamata interstiziale, dato che durante il riscaldamento raggiunge uno stato viscoso che nel raffreddamento lega assieme le due fasi silicatiche (**Fig. 1.1**)–. Nel mondo dei cementi, per semplicità, le formule delle fasi del clinker vengono così riassunte:

- C_3S per il silicato tricalcico (alite);
- C_2S per il silicato dicalcico (belite);
- C_3A per l'alluminato tricalcico (celite);
- C_4AF per il ferroalluminato tetracalcico (ferrite).

A seconda della presenza o dell'assenza di impurità, i minerali cristallizzano in forme diverse. Ad esempio, il C_3A puro cristallizza in forma cubica, mentre se nella struttura entrano degli alcali, il C_3A cristallizza in forma ortorombica. A seconda degli alcali presenti, inoltre, la reattività del minerale con l'acqua diminuisce (Flatt & Aïtcin, 2015).

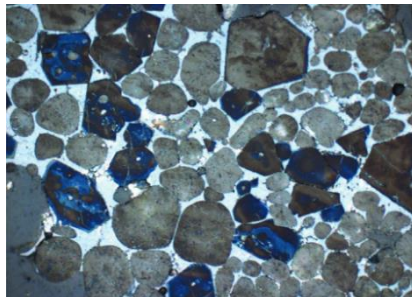


Figura 1.1. Nodulo di clinker in sezione lucida attaccata con cloruro d'ammonio e osservata al microscopio ottico. Le fasi principali sono: alite (colori marrone e blu, forme angolari o esagonali), belite (colore marrone, forme arrotondate), celite e ferrite (fasi interstiziali). Foto da Cementa Research (<http://www.cementa.se/en>).

1.2. La produzione del clinker

Il materiale grezzo viene macinato e fatto entrare in un forno di pre-riscaldamento, in cui vengono raggiunte temperature di 700-800°C, grazie ai gas provenienti dalla torre di calcinazione. Le temperature qui raggiunte non sono ancora sufficienti a trasformare il calcare in calce; tuttavia, tale processo è utile perché accelera i tempi di cottura del prodotto nel forno di calcinazione -un forno rotante e inclinato in grado di produrre fino a 10.000 tonnellate di clinker al giorno-. Le temperature raggiunte in questo forno sono

di circa 1450°C, in corrispondenza delle quali si formano le fasi C_3S , C_2S e le fasi alluminate interstiziali. Al termine della zona di cottura è presente una zona di raffreddamento in cui la temperatura raggiunge 1200°C: il clinker viene smorzato, in modo che le forme idrauliche del C_3S e del C_2S di alta temperatura vengono stabilizzate. Secondo uno studio di Aïtcin (2008), se il clinker fosse raffreddato lentamente, si trasformerebbe in un materiale senza alcuna capacità idraulica. Questo comportamento è dimostrato anche dal diagramma composizione-temperatura in **Fig. 1.2**. Il C_3S , infatti, ha un campo di stabilità molto piccolo e presenta come limite inferiore una temperatura di 1250°C; inoltre, fonde in modo incongruente. Il rapido raffreddamento risulta quindi necessario, altrimenti il C_3S lasciato raffreddare lentamente, si trasformerebbe nelle sue fasi stabili non reattive con l'acqua. La presenza degli alluminati in forma viscosa è fondamentale, dal momento che favoriscono la trasformazione delle fasi silicatiche a temperature molto più basse dei 2100°C necessari in assenza di Al_2O_3 e di Fe_2O_3 . La natura ossidante o riducente che si crea nel forno influisce nella qualità del clinker (Aïtcin, 2008). Inoltre, più veloce è il raffreddamento e maggiore sarà la reattività del clinker con l'acqua.

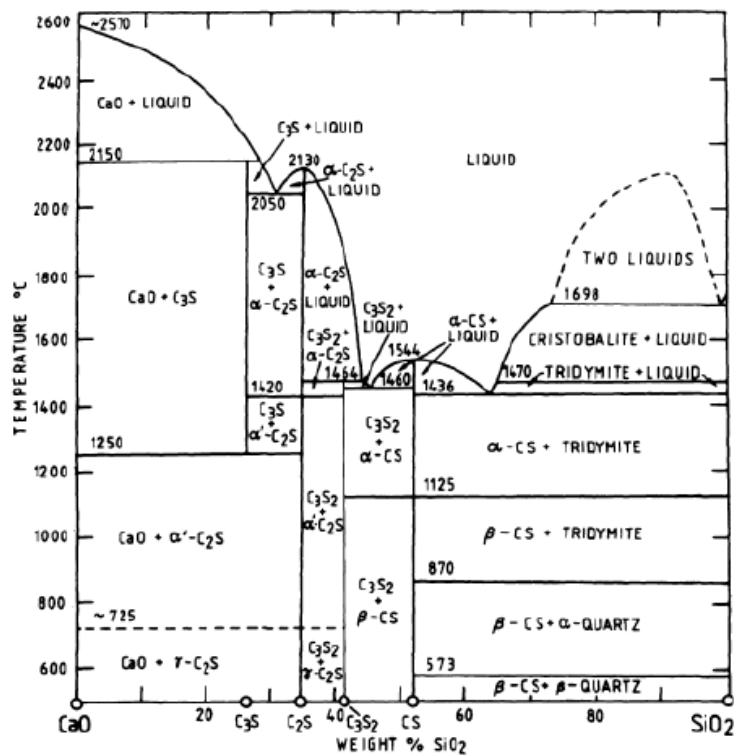


Figura 1.2. Diagramma di stato CaO – SiO₂ (da Taylor, 1997).

Analisi chimiche sul clinker effettuate con il microscopio a scansione elettronica (SEM) hanno mostrato la presenza di piccole percentuali di (1) ossido di magnesio, MgO; (2) solfati SO₃; (3) calce libera, CaO; (4) elementi insolubili; (5) ossidi di ferro, inseriti come bauxiti oppure come scarti industriali (Flatt & Aïtcin, 2015).

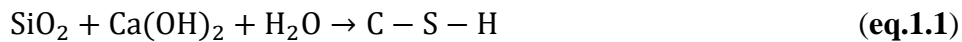
Sia la superficie specifica che la morfologia delle particelle sono elementi fondamentali nel determinare la reologia di una pasta di cemento fresca. Ad esempio, due clinker possono avere composizione molto simile, ma a causa di diversi processi di macinazione, hanno reattività con l'acqua estremamente diverse. Inoltre, il diverso apporto di C₃A influisce in modo determinante nella reattività del cemento Portland (Flatt & Aïtcin, 2015).

Il processo di cottura ha una durata di circa trenta minuti, nel corso dei quali avvengono le trasformazioni fisico-chimiche che portano alla formazione del clinker. A temperature di 100°C, l'acqua non strutturale evapora, mentre tra i 450-500°C si registra la parziale decomposizione delle argille in silice (SiO₂), allumina (Al₂O₃) e acqua (H₂O). Intorno agli 800-900°C avviene la de-carbonatazione del carbonato di calcio, reazione che porta alla formazione di calce CaO e di anidride carbonica CO₂. Quindi, la calce e la silice si legano per formare C₂S, mentre con temperature ancora più elevate (1000-1100°C), la calce si lega con allumina: si forma il C₃A. Tra i 1000-1200°C, anche grazie alla presenza di una fase liquida che ne favorisce la formazione, si sviluppa il C₄AF dalla reazione di C₃A, calce e ossido ferrico (Fe₂O₃). A partire dai 1300°C comincia il processo di clinkerizzazione propriamente detto, in cui il C₂S si lega con la calce per formare il C₃S (Flatt & Aïtcin, 2015).

1.3. Materiali aggiuntivi al cemento

Si ha notizia che già gli antichi romani miscelassero determinati materiali con il calcare, producendo malte e calcestruzzi che potevano consolidarsi in acqua. Tali prodotti aggiuntivi sono conosciuti come pozzolane naturali, delle ceneri vulcaniche molto reattive, estratte a Pozzuoli (Napoli). La silice vitrea –raffreddatasi molto rapidamente– contenuta in tali ceneri, ne consente la reazione con il calcare (Flatt & Aïtcin, 2015).

L'utilizzo di pozzolane si sta facendo sempre più importante, nell'ambito della sostenibilità della produzione dei materiali cementizi. Ad esempio, l'aggiunta di pozzolane comporta una diminuzione dell'emissione di CO₂ e migliora le proprietà di durevolezza di un calcestruzzo, dal momento che la reazione pozzolanica (eq.1.1) trasforma la calce idrata in silicati di calcio idrati insolubili in acqua (C-S-H):



Oggi giorno, sono utilizzate pozzolane sia naturali che artificiali, i cui tempi di reazione variano in base alla percentuale di vetro siliceo presente. La composizione dei materiali pozzolanici viene riportata in un diagramma ternario, i cui vertici sono costituiti da SiO₂, CaO, Al₂O₃; all'aumentare del contenuto in CaO aumentano anche le proprietà idrauliche della pozzolana. Altri elementi aggiuntivi al cemento possono essere le ceneri volanti, i fumi di silice, le loppe d'alto forno (Flatt & Aïtcin, 2015).

1.4. Classificazione dei cementi

In Europa si riconoscono cinque classi di cementi, denominati CEM I, II, III, IV, V. Ognuno di essi ha caratteristiche peculiari:

- Il CEM I è un cemento Portland puro, composto da 95-100% di clinker;
- Il CEM II ha sette sottoclassi, ciascuna delle quali vede il cemento Portland legato con materiali diversi (fumi di silice, pozzolane, ceneri volanti ecc.);
- Il CEM III è un cemento d'alto forno;
- Il CEM IV è un cemento pozzolanico, con percentuali di clinker e di pozzolane, sia naturali che artificiali, in quantità variabile;
- Il CEM V è un cemento composito.

La parte finale della sigla dei cementi è composta dalla classe di resistenza normalizzata, ossia la resistenza a compressione a 28 giorni, determinata in conformità alla EN 197-1 (la normativa che regola i cementi). Si riconoscono tre classi di resistenza normalizzata: classe 32,5 (MPa), classe 42,5 (MPa) e classe 52,5 (MPa). Per ogni classe di resistenza normalizzata la norma definisce anche due classi di resistenza iniziale, una con resistenza

iniziale ordinaria (N) e l'altra con resistenza iniziale elevata (R). Quindi, in tutto, si possono avere sei classi di resistenza (normativa UNI EN 206:1).

1.5. Idratazione delle fasi del clinker

La pasta di cemento miscelata con acqua dà luogo a una serie di reazioni di idratazione a carattere esotermico, le quali comportano un complessivo sviluppo di calore. L'idratazione, in un cemento Portland ordinario, coinvolge processi di dissoluzione e di precipitazione che portano alla formazione di prodotti idrati e quindi al consolidamento del cemento. I prodotti dell'idratazione dei silicati sono un gel di silicato idrato di calcio (C-S-H) e una fase cristallina, l'idrossido di calcio, anche chiamata portlandite (CH). L'idratazione degli alluminati e del solfato di calcio porta alla formazione di due diverse fasi: fasi AFt, in cui la fase più importante è l'ettringite e le fasi AFm (Taylor, 1997).

1.5.1. Idratazione dei silicati-C3S

Sia il C₃S che il C₂S reagiscono con l'acqua per formare C-S-H (silicato di calcio idrato) e portlandite (CH) entrambi mostrati in **Fig. 1.3**; inoltre, la velocità di idratazione dell'alite è maggiore di quella della belite. Il C₂S ha un comportamento analogo al C₃S, ma il suo effetto sullo sviluppo di resistenza meccanica si fa sentire su tempi molto maggiori. Dal C₂S si forma meno portlandite, dal momento che nel sistema è presente meno calcio iniziale (Taylor, 1997).

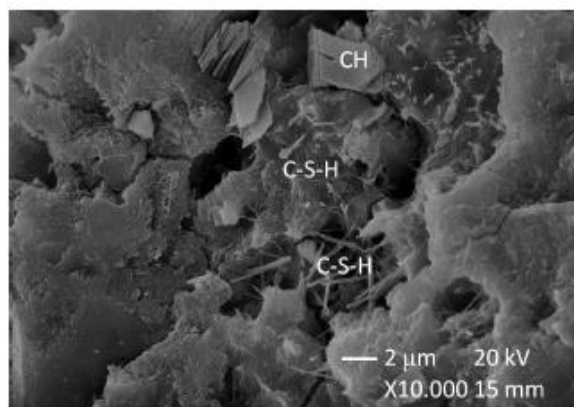


Figura 1.3. Immagine al SEM di un calcestruzzo. Vengono evidenziate le fasi CSH e CH (da Scientific Electronic Library Online).

1.5.2. Strutture dei prodotti di idratazione

Ogni modello per la struttura del C–S–H deve tenere conto che il rapporto medio Ca/Si nel C–S–H dei cementi commerciali varia da 0.7 a 2.3. Secondo Richardson, la cristallinità del C–S–H è descritta sulla base del modello strutturale della tobermorite (Richardson, 2004). Le tobermoriti sono silicati idrati di calcio, la cui formula varia a seconda del loro grado d'idratazione: $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Esse possono essere classificate in base alla spaziatura interstrato, legata al loro grado di idratazione (Bonaccorsi & Merlino, 2005). La portlandite presenta una struttura cristallina ben definita, con morfologie euedrali dal contorno pseudo-esagonale (Taylor, 1997).

1.5.3. Fasi AFm

Le fasi AFm (Al_2O_3 – Fe_2O_3 –mono) si formano quando gli ioni in esse contenuti sono portati ad un'appropriata concentrazione nella soluzione acquosa a temperatura ambiente. In condizioni favorevoli assumono morfologie planari, esagonali con un'eccellente sfaldatura (0001), ma il più delle volte presentano una bassa cristallinità. Le fasi AFm hanno formula generale (eq.1.2):



Dove X rappresenta un anione avente carica singola o mezza unità di un anione bivalente. Molti anioni possono sostituire X, ma i più importanti nell'idratazione del cemento Portland sono OH^- , SO_4^{2-} e CO_3^{2-} (Taylor, 1997).

Le fasi AFm hanno strutture che derivano da quelle del CH, in cui lo ione Ca^{2+} viene in genere sostituito da Al^{3+} o Fe^{3+} . Tale sostituzione crea una distorsione strutturale, dal momento che gli ultimi due cationi sono più piccoli del primo. Le fasi AFm mostrano politipismo, dovuto alle differenze nell'impacchettamento degli strati. Le fasi CAH e CAFH derivano dall'idratazione del C_3A e del C_4AF rispettivamente e sono anch'esse fasi AFm (Taylor, 1997). Inoltre, la sostituzione tra ione calcio e ione alluminio crea uno scompenso di carica positiva, che viene eliminato tramite l'entrata in struttura di anioni: ecco il motivo per cui le fasi AFm vengono anche chiamate argille anioniche (Reardon & Della Valle, 1997).

1.5.4. Fasi AFt.

Le fasi AFt ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-tri}$) formano cristalli aciculari o prismatici esagonali; il termine “tri” indica il numero di unità CaX all’interno della formula così sviluppata (eq.1.3):



Le fasi AFt si formano nelle stesse condizioni delle fasi AFm, solo che presentano un rapporto $\text{CaX}/\text{C}_3(\text{A, F})$ maggiore. Il sito X può essere occupato sia da ioni solfato che da ioni carbonato. La loro struttura è basata in colonne esagonali che possono contenere ioni calcio, alluminio o ossidrili e che si sviluppano lungo l’asse c; nei canali che si formano tra le colonne è spesso possibile trovare ioni solfato e molecole d’acqua. L’ettringite – trigonale – è la fase AFt più comune (Taylor, 1997).

Fatte queste premesse, è possibile parlare in modo scorrevole dell’idratazione degli alluminati in presenza di solfati di Ca. Infatti, il C_3A reagisce istantaneamente con l’acqua, formando gli alluminati di calcio idrati (CAH) e rilasciando, tra l’altro, una notevole quantità di calore. Si tratta, quindi, di una reazione fortemente esotermica. La reazione del C_4AF con l’acqua comporta la formazione degli alluminati di ferro idrato o CAFH. Il C_3A presente nella pasta di cemento reagisce immediatamente con l’acqua, determinando il fenomeno della presa rapida. Tale problema viene ovviato tramite l’introduzione di solfato di calcio solubile (gesso, anidrite o bassanite) nella soluzione: una mole di C_3A reagisce con tre moli di solfato di calcio, formando l’ettringite (**Fig. 1.4**). Una volta formato questo prodotto di idratazione, la pasta è lavorabile, dato che si è evitata la presa rapida (Taylor, 1997).

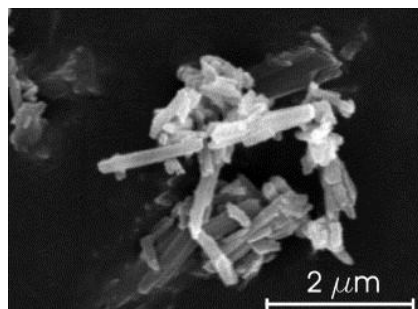


Figura 1.4. Cristalli aciculari di ettringite al SEM (Hartman & Berliner, 2006).

1.6 Reologia

La reologia viene definita come la scienza della deformazione e del flusso di materia; ciò implica che essa si occupi delle relazioni tra lo stress, lo strain e il tasso di strain. Moltissimi materiali industriali richiedono uno studio dal punto di vista reologico: le paste di cemento, che compongono i calcestruzzi e le malte, rientrano in questa categoria di materiali (Tattersall & Banfill, 1983).

La descrizione reologica di un materiale si avvale di modelli reologici. I principali sono quelli elencati di seguito:

- *Materiali perfettamente elastici o di tipo Hooke*: in corpi elastici la deformazione viene istantaneamente assorbita all'applicazione dello sforzo ed istantaneamente rilasciata quando esso viene rimosso (**Fig. 1.5**). La deformazione è quindi reversibile, ossia direttamente proporzionale allo sforzo applicato (Twiss & Moores, 1994);

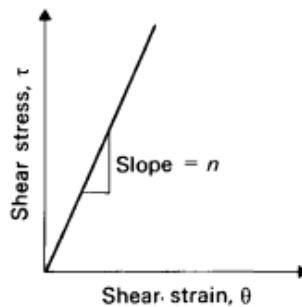


Figura 1.5. Modello elastico (Tattersall & Banfill, 1983).

- *Materiali linearmente viscosi o newtoniani* (**Fig. 1.6**): la deformazione ha inizio solamente quando uno sforzo viene applicato –come nei materiali elastici–; tuttavia, è irreversibile. Inoltre la velocità di deformazione aumenta con lo sforzo applicato (Twiss & Moores, 1994);

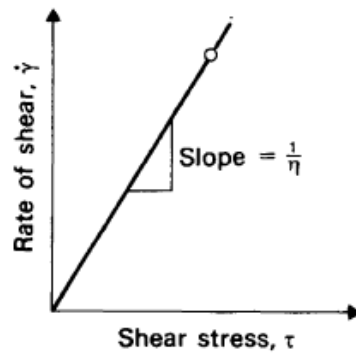


Figura 1.6. Modello viscoso (Tattersall & Banfill, 1983).

- *Materiali plastici (Fig. 1.7):* in un corpo plastico, la deformazione ha inizio solo quando viene raggiunta una soglia critica di applicazione dello sforzo (yield stress). La deformazione, anche in questo caso è irreversibile (Twiss & Moores, 1994);

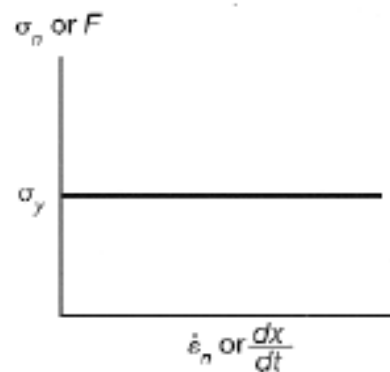


Figura 1.7. Modello plastico (Twiss & Moores, 1994).

- *Materiali visco-plastici o di tipo Bingham (Fig. 1.8):* il materiale si deforma dopo il superamento di una soglia critica di sforzo applicato; la deformazione è irreversibile (comportamento plastico) e la velocità con cui il materiale si deforma aumenta in modo lineare con lo sforzo applicato (comportamento viscoso) (Twiss & Moores, 1994).

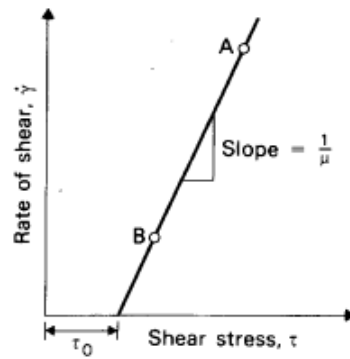


Figura 1.8. Modello di Bingham. A e B rappresentano i due punti sperimentali necessari a fissare la linea (Flatt & Aïtcin, 2015).

1.6.1. Modello reologico di un calcestruzzo fresco

Un calcestruzzo fresco si comporta come un corpo di Bingham, le cui proprietà sono espresse da due parametri reologici fondamentali: lo yield stress e la viscosità, legati dalla legge (eq.1.4):

$$\tau = \tau_0 + \eta \dot{\gamma} \quad (\text{eq.1.4})$$

Dove, τ (Pa) rappresenta lo shear stress avente tasso di shear $\dot{\gamma}$ (1/s); τ_0 (Pa) e η (Pa s) rappresentano rispettivamente lo yield stress e la viscosità plastica. Lo yield stress rappresenta il valore richiesto affinché un materiale sottoposto a stress cominci a fluire. La relazione tra shear stress e tasso di shear è rappresentata da una linea che ha un'intercetta nell'asse dello yield stress, come visibile anche in **Fig. 1.8** (Tattersall & Banfill, 1983).

È stato osservato (Flatt & Aïtcin, 2015) che il comportamento reologico di un calcestruzzo è fortemente influenzato dal volume delle particelle che lo compongono. Infatti, come si vede anche in **Fig. 1.9**, la viscosità aumenta con la frazione di volume delle particelle solide, il che corrisponde a un rapporto w/c (water VS cement) minore. Analogamente, lo yield stress aumenta in concomitanza della diminuzione del rapporto w/c.

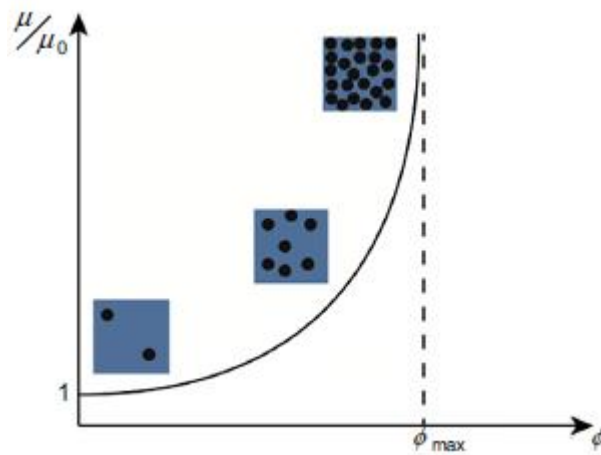


Figura 1.9. Relazione tra la concentrazione del solido e la relativa viscosità. Dove, μ/μ_0 : rapporto tra viscosità e viscosità apparente; ϕ : concentrazione del solido. Riprodotta da Roussel (1988).

La reologia del calcestruzzo è influenzata anche dalla tipologia del cemento e dalla sua composizione chimica, oltre che dal rapporto w/c, dalla presenza di materiali aggiuntivi (loppe, ceneri e altri materiali dalla proprietà pozzolaniche) e dalla presenza di additivi chimici. Gli effetti di tali elementi sono riassunti in **Fig. 1.10**.

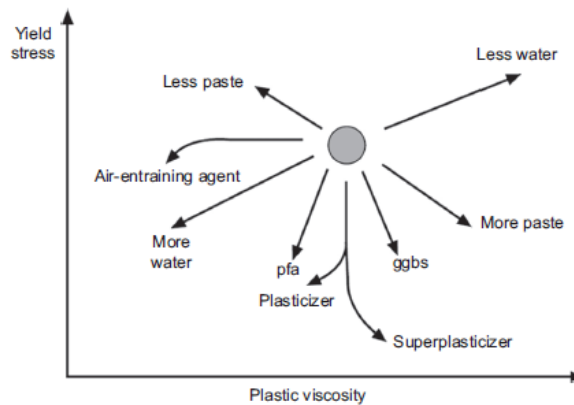


Figura 1.10. Influenza di diversi parametri nella reologia del calcestruzzo (Flatt & Aïtcin, 2015).

Il volume dell'acqua –espresso in termini di rapporto acqua vs cemento- ha una significativa influenza sia sullo yield stress che sulla viscosità plastica: un suo aumento comporta una decrescita sia dello yield stress che della viscosità plastica. L'aggiunta di

superfluidificanti riduce in modo drastico sia lo yield stress che la viscosità plastica (Flatt & Aitcin, 2015).

1.7. Struttura dei minerali delle argille

I minerali delle argille sono silicati e allumosilicati idrati appartenenti al gruppo dei fillosilicati la cui struttura è costituita da due elementi principali: un foglio di tetraedri $[\text{SiO}_4]^{4-}$ un foglio di ottaedri $[\text{AlO}_6]^{9-}$ (Fiore, 2004).

Nel foglio tetraedrico, i tetraedri sono tra di loro legati tramite i tre ossigeni basali di ciascun tetraedro e sono disposti in modo da formare anelli esagonali. L'ossigeno non condiviso si trova in posizione apicale, perpendicolare al piano basale: tale disposizione bidimensionale dà origine ad unità strutturali $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ che vengono indicate come strati tetraedrici (T). Le cavità esagonali sono sovente occupate da gruppi ossidrilici, per cui l'unità diviene $[\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})]^{3-}$ (**Fig. 1.11**) (Fiore, 2004).

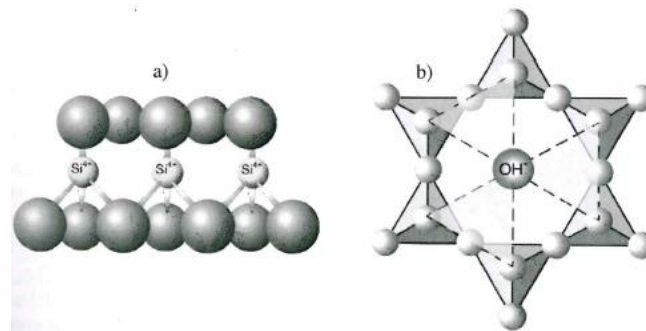


Figura 1.11. a) L'unione di diversi tetraedri comporta la formazione di fogli tetraedrici. b) I fillosilicati possono contenere gruppi ossidrilici OH, che si collocano al centro delle maglie esagonali (da Fiore, 2004).

Gli ottaedri si uniscono tramite condivisione di ossigeni, dimodoché un ossigeno si lega con due Al; ne risulta che la carica negativa dell'ossigeno sia impegnata da ioni idrogeno, dando un impaccamento strutturale elettricamente neutro e che corrisponde alla gibbsite: $\text{Al}(\text{OH})_3$; la distribuzione di tali gruppi è quindi nota come strato ottaedrico (O). Si può notare come in uno strato gibbsitico, due dei tre siti ottaedrici risultino occupati: configurazione diottaedrica. Altri cationi bivalenti, come Mg^{2+} o più raramente Fe^{2+} , possono assumere una coordinazione ottaedrica: se si sostituisce 2Al^{3+} con 3Mg^{2+} si ottiene nuovamente una struttura elettricamente neutra, corrispondente alla brucite:

$\text{Mg}(\text{OH})_2$. I fogli in cui Mg è presente in forma cationica sono brucitici e la configurazione viene chiamata triottaedrica (Fiore, 2004).

Si considera ora un foglio tetraedrico a cui ne viene sovrapposto uno ottaedrico, sostituendo gli ossigeni apicali dei tetraedri con 2 ossidrilici dell'ottaedro; il rimanente ossidrilico si posiziona al centro dell'esagono individuato dai tetraedri. La struttura risultante è neutra e corrisponde al gruppo della caolinite. Allo stesso modo si possono sovrapporre strati tetraedrici con strati ottaedrici di tipo brucitico, ottenendo un altro gruppo dei minerali delle argille, ossia quello del serpentino. Se si ha un impilamento tetraedro-ottaedro-tetraedro (TOT), si ottiene una sequenza di strati che definisce un vasto gruppo di fillosilicati: le miche (Fiore, 2004).

1.7.1. La classificazione dei minerali argillosi

Il principale motivo strutturale dei minerali delle argille è dato dalla sovrapposizione dei livelli tetraedrici ed ottaedrici; tale sequenza prende il nome di strato. È possibile individuare quattro tipi di motivi strutturali:

- Fillosilicati di tipo 1:1 o di tipo TO;
- Fillosilicati di tipo 2:1 o di tipo TOT;
- Fillosilicati di tipo 2:1:1 o di tipo TOT+O;
- Fillosilicati a strati misti (Fiore, 2004).

Fillosilicati di tipo 1:1 (TO)

Lo strato fondamentale di questo gruppo di fillosilicati è dato dalla sovrapposizione di un foglio di tetraedri con uno di ottaedri (**Fig. 1.12**). Due strati contigui sono tra di loro legati da un legame idrogeno che si sviluppa tra gli ossigeni del piano basale del livello tetraedrico e gli idrogeni del livello ottaedrico. Le forze elettrostatiche non consentono l'ingresso di ioni e molecole, per cui i minerali 1:1 non sono espandibili. Ai fillosilicati 1:1 con struttura diottaedrica appartiene la caolinite, avente formula $\text{Al}_4(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$. Si tratta di un minerale contraddistinto da un periodo di ripetizione lungo l'asse c di 7.1 Å, derivante dalla somma degli spessori del livello tetraedrico (2.1 Å), del livello ottaedrico (2.3 Å) e dello spazio tra gli strati TO (2.7 Å). I cristalli presentano morfologie

pseudoesagonali, con contorni ben definiti, oppure pseudosferiche e in certi casi anche aciculari (Fiore, 2004).

Ai fillosilicati aventi struttura triottaedrica appartiene, invece, il serpentino, termine con cui si indicano le tre fasi polimorfe del composto $Mg_6(OH)_8Si_4O_{10}$: crisotilo, antigorite e lizardite. L'unità fondamentale ha una spaziatura di 7 Å, anche se mostra una notevole variazione chimica a causa delle sostituzioni $Al \rightarrow Si$ nei livelli tetraedrici, e $(Fe^{2+}, Fe^{3+}) \rightarrow Mg$ nei livelli ottaedrici (Fiore, 2004).

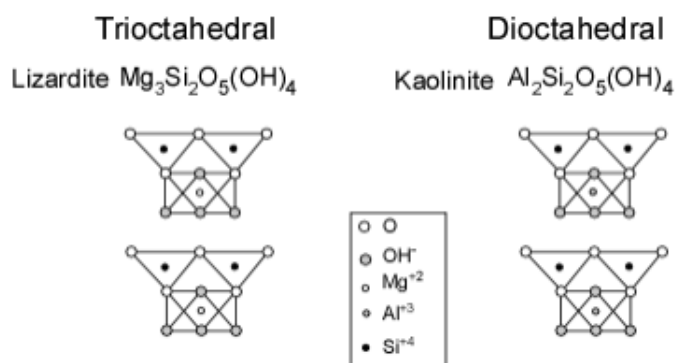


Figura 1.12. Fillosilicati 1:1. Da Nelson, 2015.

Fillosilicati di tipo 2:1 (TOT)

Due strati tetraedrici che includono nel loro mezzo uno strato ottaedrico costituiscono lo strato fondamentale dei fillosilicati TOT. Tale disposizione rende lo strato elettricamente neutro. Il collegamento tra due strati contigui è consentito dallo sviluppo di deboli legami di Van der Waals. I termini più rappresentativi di questo gruppo sono il talco e la pirofillite (**Fig. 1.13**) (Fiore, 2004).

La pirofillite ha formula $Al_4(OH)_4Si_8O_{20}$ ed è il termine diottaedrico del gruppo, dato che ha Al in posizione ottaedrica. Lo spessore complessivo sia dei livelli TOT che dello spazio tra gli strati è di 9.6 Å. Il talco, avente formula $Mg_6(OH)_4Si_8O_{20}$, è di tipo triottaedrico; lo spessore, in questo caso, è di 9.3 Å. Inoltre, è molto comune che le posizioni tetraedriche siano occupate da ioni di valenza diversa (e.g. $Al \rightarrow Si$); in tal modo gli strati TOT risultano negativamente carichi. Lo scompenso di carica che si viene a creare viene bilanciato tramite l'acquisizione di cationi nell'interstrato. Quindi, a seconda

del tipo di sostituzione delle cariche, è possibile distinguere tre gruppi di fillosilicati con struttura TOT: miche, smectiti e vermiculiti (Fiore, 2004).

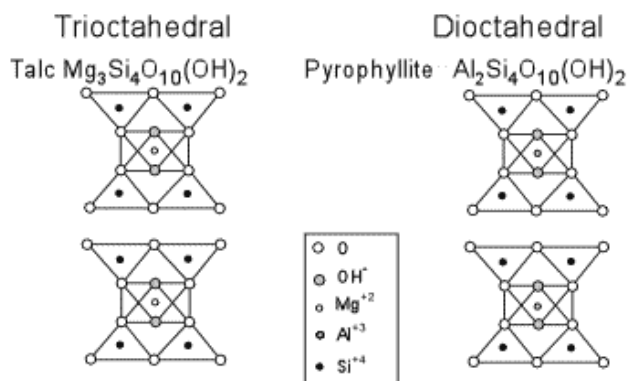


Figura 1.13. Fillosilicati 2:1. Da Nelson, 2015.

Gruppo delle miche

Nel gruppo delle miche, un Al^{3+} sostituisce un Si^{4+} nel livello tetraedrico: si genera uno scompenso negativo di carica, che viene compensato dall'ingresso di uno ione monovalente nell'interstrato (**Fig. 1.14**). Di solito si tratta di K^+ (oppure Na^+). La mica con struttura diottaedrica più rappresentativa è la muscovite: $K_2Al_4((OH, F)_4Si_6Al_2O_{20})$. Le miche con struttura triottaedrica hanno come esponente principale la flogopite, $K_2Mg_6(OH, F)_4Si_6Al_2O_{20}$ (Fiore, 2004).

Gruppo delle smectiti

I minerali appartenenti a questo gruppo mostrano sostituzioni sia tetraedriche ($Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$) che ottaedriche ($Al^{3+} - Fe^{3+} \rightarrow Mg^{2+} - Fe^{2+}$); sostituzioni che determinano una carica di strato negativa minore di quella delle miche e che favorisce l'entrata nell'interstrato di cationi come Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} che risulteranno debolmente legati; ecco spiegato il motivo per cui vengono anche chiamati cationi scambiabili. Tale proprietà comporta una notevole variabilità nella composizione chimica delle smectiti. Inoltre, lo spazio tra due diversi strati, può essere occupato da acqua in quantità variabili a seconda del catione presente oppure da molecole organiche. Ciò si traduce in una forte variabilità dello spessore dello strato, che assume valori compresi tra 12-15 Å. Questa peculiarità fa sì che le smectiti vengano chiamate anche minerali espandibili (Fiore, 2004).

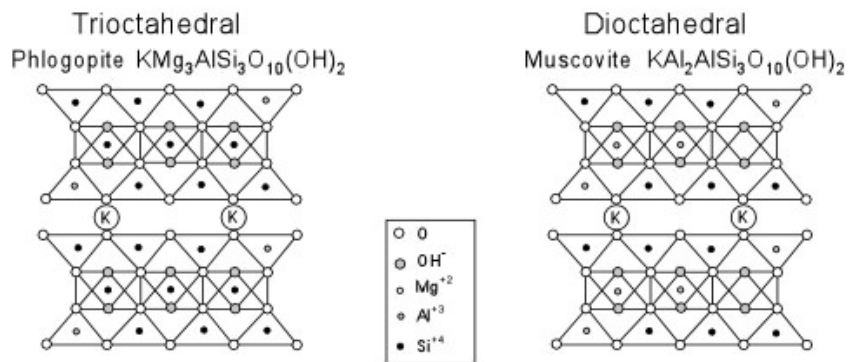


Figura 1.14. Fillosilicati 2:1 – gruppo delle miche. Da (Nelson, 2015).

Gruppo delle vermiculiti

Il gruppo delle vermiculiti ha una carica di strato TOT negativa, ma intermedia tra quella delle miche e delle smectiti. I cationi interstrato possono coordinare un gran numero di molecole d'acqua, il che si traduce in un notevole spessore dello strato: circa 14 Å (Fiore, 2004).

Fillosilicati di tipo 2:1 (TOT + O)

Gruppo di argille descritto dalle cloriti; si tratta di specie aventi ampia variabilità chimica e strutturale. Le cloriti hanno un livello ottaedrico (O) di tipo brucitico che si sovrappone a un livello TOT (**Fig. 1.15**). Quindi, la dimensione dello strato è di 14 Å. La struttura delle cloriti non consentirebbe l'entrata di ioni inter-strato, tuttavia, la presenza di imperfezioni entro lo strato brucitico, consente l'entrata di cationi che possono coordinare un certo numero di molecole d'acqua, le quali fanno perdere al materiale la sua rigidità strutturale: in questo caso si parla di cloriti espandibili (Fiore, 2004).

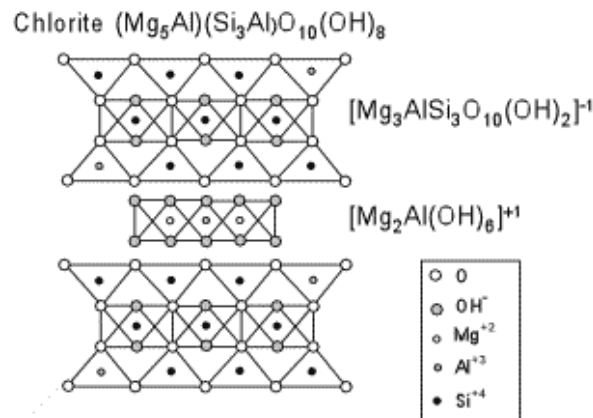


Figura 1.15. Fillosilicati TOT + O (cloriti). Da Nelson, 2015.

Fillosilicati a strati misti

Tra famiglie di fillosilicati esistono numerose analogie sia chimiche che strutturali: ciò fa sì che siano sovrapponibili unità diverse. In questo caso si parla, quindi, di fillosilicati a strati misti, ovvero di minerali interstratificati. È stato possibile osservare due o tre o anche più minerali che si succedono in modo più o meno regolare, tanto che è possibile parlare di strati misti ordinati nel primo caso e di strati misti irregolari nel secondo caso (Fiore, 2004).

1.8. Proprietà delle argille

In geologia le argille sono definite come un sedimento a grana fine, con particelle dal diametro inferiore a 2 μm (Fiore, 2004).

1.8.1. Dimensioni e morfologia delle particelle.

La forma e le dimensioni dei minerali argillosi sono molto varie, a seconda delle caratteristiche sia chimiche che genetiche dell'argilla stessa. L'aspetto più importante legato alle ridotte dimensioni delle argille è quello legato all'aumento della superficie specifica. Ad esempio, la superficie disponibile di smectiti e di vermiculiti non è solo quella visibile (superficie esterna delle particelle), dato che lo spazio tra gli strati è accessibile alla penetrazione di ioni, acqua e molecole organiche. In altre parole, è come se si avesse, non solo la superficie esterna, ma anche una interna, molto più ampia. Ciò giustifica, ad esempio, la differenza tra i valori della caolinite –non espandibile- con quelli

della smectite (espandibile): l'area superficiale della caolinite è 15 m²/g, mentre l'area superficiale della smectite è di 800 m²/g (750 m²/g di area interna e 50 m²/g d'area esterna). La dimensione micrometrica è anche causa della scarsissima porosità dei sedimenti argillosi. Ovviamente, la distribuzione granulometrica del sedimento è influenzata anche dal grado di compattazione/cementazione e dalla tessitura (Fiore, 2004).

1.8.2. Capacità di scambio ionico

Esistono differenti tipologie di scambio ionico. In senso lato, con scambio ionico, si intende un qualsiasi rimpiazzo di uno ione di una fase solida a contatto con una soluzione con un altro ione. Nello specifico, con scambio ionico si intende il rimpiazzo di uno ione adsorbito con un altro. Solitamente, lo scambio ionico coinvolge ioni facilmente rimpiazzabili, per cui si parla anche di capacità di scambio cationico (Stumm, 1992). Il motivo della presenza dei cationi è da ricercarsi nella non neutralità delle argille; infatti, la presenza di cariche negative sulla superficie e lungo gli spazi interni consente di trattenere gli ioni presenti in soluzione e di scambiarli con altri. L'unità di misura dello scambio ionico è in milliequivalenti per 100 g di argilla. Quindi, in altre parole, la capacità di scambio ionico è una misura della concentrazione di ioni non fortemente legati alla struttura (Fiore, 2004).

La reazione chimica alla base dello scambio cationico è inizialmente descritta da una costante di equilibrio K_{eq} (eq.1.5):

$$K_{eq} = \frac{(MgCl_2)(CaX_2)}{(CaCl_2)(MgX_2)} \quad (\text{eq.1.5})$$

Per convenzione, l'attività dei solidi è pari a 1, per cui diviene (eq.1.6):

$$K_{eq} = \frac{(MgCl_2)}{(CaCl_2)} \quad (\text{eq.1.6})$$

La costante K_{eq} impone la regola seguente: finché il solido può scambiare ioni Mg^{2+} , le attività di tali ioni, entro la soluzione, rimangono costanti. Tuttavia, in un caso reale, i valori di MgX_2 e CaX_2 variano con il numero di siti di scambio occupati sia da Mg^{2+} che da Ca^{2+} . Ciò implica che l'attività dei solidi non sia pari a 1. Quindi, la variabile reale

risulta essere il rapporto tra le concentrazioni degli ioni adsorbiti $[CaX_2]$ e $[MgX_2]$ (eq.1.7) e (eq.1.8):

$$M_{Ca} = \frac{[CaX_2]}{[CaX_2]+[MgX_2]} \quad (\text{eq.1.7})$$

$$M_{Mg} = \frac{[MgX_2]}{[CaX_2]+[MgX_2]} \quad (\text{eq.1.8})$$

Per tale motivo, dato che la costante di equilibrio non descrive il fenomeno di scambio, viene rimpiazzata da una costante K_S o coefficiente di selettività, il quale viene così espresso (eq.1.9):

$$K_S = \frac{(MgCl_2)M_{Ca}}{(CaCl_2)M_{Mg}} \quad (\text{eq.1.9})$$

Lo scambio ionico modifica la composizione dell'argilla e il coefficiente di selettività viene deviato dall'idealità: si rende necessaria la correzione del coefficiente di selettività tramite i fattori di selettività (f): (eq.1.10):

$$K_E = \frac{(MgCl_2)f_{Ca}M_{Ca}}{(CaCl_2)f_{Mg}M_{Mg}} = K_S \frac{f_{Ca}}{f_{Mg}} \quad (\text{eq.1.10})$$

Nel caso di cationi bivalenti, l'ordine di selettività è: $Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$. Talibudeen e Goulding (1983) hanno dimostrato, tramite analisi microcalorimetriche, la presenza di sei gruppi di siti aventi entalpia di scambio variabile tra 5.7 e 7.5 kJ eq⁻¹. Inoltre, appare abbastanza evidente che variazioni nell'energia di scambio siano relate a cambiamenti nell'eterogeneità di carica lungo la superficie degli strati 2:1 delle argille. Tali eterogeneità sembrano derivare dal modo in cui sono distribuite le sostituzioni ioniche tra gli strati ottaedrici con quelli tetraedrici (Velde, 2008).

La presenza di cariche negative lungo le superfici determina la formazione di un doppio strato diffuso, che influenza la flocculazione e la mobilità dei cationi adsorbiti. Infatti, le cariche negative legano a sé una certa quantità di cationi, i cosiddetti *inner sphere complex*, che risultano fortemente legati alla superficie. In presenza di acqua, questi cationi diffondono nella soluzione e si legano con molecole d'acqua (*outer sphere complex*). Quando si crea un equilibrio tra cationi diffusi e attrazione elettrostatica con la superficie si parla di doppio strato diffuso (Fiore, 2004). La presenza di acqua è ovviamente legata alla plasticità. Proprietà, questa, dovuta all'azione fluidificante delle

molecole acquose presenti tra le particelle. La rimozione, anche parziale, dell'acqua adsorbita rende il materiale resistente, consentendone un impiego nelle industrie ceramiche (Fiore, 2004).

1.9. Polimeri

L'analisi di un polimero sintetico mostra come questo sia costituito da unità strutturali, dette monomeri, che si ripetono nello spazio. Legando assieme i monomeri si ottengono quindi i polimeri, le cui proprietà fisiche più apprezzate sono la bassa densità e la resistenza. I monomeri più adatti per la polimerizzazione hanno natura alchenica e la saldatura delle molecole avviene tramite un catalizzatore, che può essere di tipo radicalico, cationico o anionico. I polimeri hanno un notevole interesse economico, specialmente nel mondo del calcestruzzo, ambito in cui vengono utilizzati in qualità di additivi. Tali additivi possono essere di origine organica, naturale o sintetica e vengono aggiunti in piccole quantità nel calcestruzzo dimodoché le sue qualità meccaniche e reologiche possano essere modificate (Flatt & Aïtcin, 2015).

1.10 Additivi chimici per i calcestruzzi

Gli additivi chimici (admixtures) più comuni utilizzati nel campo dei cementi sono: fluidificanti, superfluidificanti, acceleranti, ritardanti, areanti e viscosizzanti.

1.10.1. Additivi water-reducing

Si tratta di un gruppo di additivi la cui funzione è quella di produrre un calcestruzzo avente una buona lavorabilità. Prima degli anni cinquanta le basi dei water-reducing erano costituite solo da ligninsolfonati, mentre più tardi sono comparsi anche acidi idrocarbossilici. Gli additivi water-reducing normali consentono la riduzione del rapporto acqua-cemento, senza che le proprietà del calcestruzzo subiscano significativi cambiamenti (Rixom, 1999). Gli effetti dell'impiego dei water-reducing sono i seguenti:

- I. Formazione di un calcestruzzo avente la stessa lavorabilità di un calcestruzzo standard;

- II. Se l'additivo viene aggiunto direttamente al calcestruzzo come componente dell'acqua e senza che vengano effettuati cambiamenti nelle proporzioni di miscela, si ottiene un calcestruzzo dalle proprietà meccaniche simili, ma caratterizzato da una maggiore lavorabilità rispetto a un calcestruzzo standard (Rixom, 1999).

Quindi, questa tipologia di additivi viene impiegata in quanto consente di produrre calcestruzzi di buone prestazioni riducendo il quantitativo di cemento. Le miscele corrispondenti sono miscele di aggregati, acqua e cemento (calcestruzzo) aventi la stessa lavorabilità e le stesse caratteristiche di resistenza a 28 giorni, ma a causa della presenza di additivi richiedono un minore contenuto di cemento. L'ottenimento di pari prestazioni meccaniche, pur riducendo la frazione di cemento, è legato al ridotto rapporto acqua/solidi utilizzabile contestualmente con l'impegno degli additivi water-reducing. Le prestazioni meccaniche finali di un calcestruzzo dipendono fortemente dal rapporto acqua/solido utilizzato nell'impasto. Gli additivi ritardanti prolungano il tempo in cui il calcestruzzo si trova in uno stato plastico. Ciò significa che il tempo disponibile per trasportare e posizionare il calcestruzzo è prolungato (Rixom, 1999).

Chimica degli additivi water-reducing

Lignina. La lignina è un polimero che costituisce il 20% della composizione del legno. Essa deriva dai processi di produzione della carta, da cui si ricava un liquido contenente una complessa miscela di sostanze, tra cui lignina e cellulosa. Le molecole di questo polimero sono unità costituite di fenil-propano contenenti gruppi idrossili, carbossili, metossili e gruppi di acido solfonico. (Rixom, 1999).

È stato dimostrato (Rezanowich, 1960) che i polimeri di ligninsolfonato non sono dei semplici "grovigli" di materiale, bensì formano gel sferici. In tal modo le cariche sono prevalentemente posizionate all'esterno dello sferoide, mentre i gruppi carbossilici e quelli solfonati interni non sono ionizzati (Rixom, 1999).

Acidi idrocarbossilici. Questi acidi hanno gruppi ossidrilici e carbossilici entro le loro molecole. Le materie prime, inizialmente grezze, subiscono trattamenti chimici e biochimici in modo da ottenere un elevato grado di purezza. Questi acidi possono essere

utilizzati singolarmente per produrre normali additivi water-reducing a basso dosaggio, oppure miscelati con altre specie chimiche come il cloruro di calcio, in modo da ottenere additivi water-reducing acceleranti (Rixom, 1999).

1.10.2. Superfluidificanti

I superfluidificanti sono una categoria speciale di water-reducing, la cui peculiarità è quella di aumentare la fluidità del calcestruzzo senza aggiungere acqua in eccesso. Tali molecole separano fisicamente le particelle di calcestruzzo, sfruttando l'opposizione delle forze elettrostatiche: il risultato è un calcestruzzo più lavorabile. La lavorabilità di quest'ultimo viene mantenuta per un periodo di 1-2 ore, quindi molto a lungo; tale proprietà è benefica per i processi di trasporto, compattazione e di colaggio (Flatt, 2015). Questi benefici sono così importanti che sono divenuti elementi indispensabili nei moderni calcestruzzi. La conseguenza più importante di queste proprietà è la riduzione dell'impatto ambientale, poiché si diminuisce il contenuto di cemento in un metro cubo di calcestruzzo. I superfluidificanti più utilizzati sono:

- Ligninsolfonati (LS): hanno una bassa capacità di riduzione dell'acqua –inferiore al 10%– e sono impiegati nell'aumento della ritenzione della lavorabilità in miscele pronte;
- Polinaftalene-solfonato (PNS), che ha una debole interazione con i minerali delle argille e una capacità water-reducing del 30%;
- Polimelamina-solfonato (PMS), la cui presenza può generare una possibile diminuzione del contenuto in acqua nel calcestruzzo del 20-30%;
- Polimeri sintetici come i PCE (policarbossilati), le cui strutture chimiche molto flessibili consentono riduzioni di acqua fino al 40%, sebbene abbiano bassa tolleranza verso i minerali delle argille (Flatt & Aïtcin, 2015).

I superfluidificanti impiegati in questo studio sono polimeri PCE di tipo comb-shaped (a pettine); la struttura di questi polimeri consiste in una catena principale, denominata backbone (spina dorsale), la quale comprende gruppi carbossilici, a cui sono attaccati dei pendagli di polietere. Tali tipologie di polimeri vengono quindi chiamate policarbossilati o PCE (**Fig. 1.16**). Se i gruppi carbossilici sono dissociati in acqua conferiscono al backbone una carica negativa: tale proprietà consente che il polimero si leghi alle particelle

cariche positivamente del cemento. La capacità di dispersione dei PCE deriva dai pendagli non-adsorbenti, che sono responsabili dell'effetto ostacolo legato all'ingombro sterico. Mentre l'adsorbimento dipende in larga misura del numero di gruppi carbossilici liberi, la stabilizzazione sterica è funzione della quantità e della lunghezza dei pendagli del polimero adsorbito. Per la precisione, l'adsorbimento dipende da tutti i parametri strutturali del polimero (Flatt & Aïtcin, 2015).

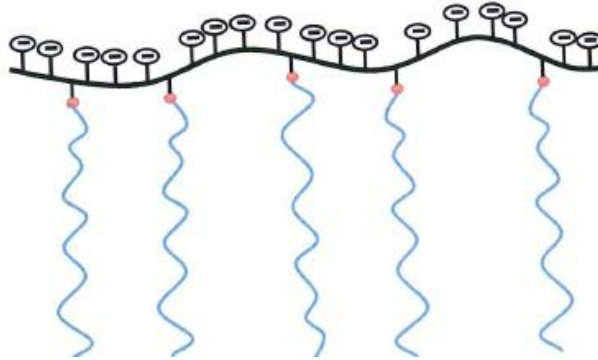


Figura 1.16. Rappresentazione schematica di un PCE a pettine (Flatt, 2015).

Una delle chiavi del successo dei superfluidificanti risiede nel fatto che offrono un'ampia gamma di strutture molecolari. Tuttavia, la prestazione di un PCE è influenzata da questi fattori:

1. Lunghezza del back-bone;
2. Natura chimica del back-bone (acrilico, metacrilico, maleico...);
3. Lunghezza dei pendagli;
4. Natura chimica dei pendagli (PEG, ossido di prolipropilene);
5. Distribuzione delle catene lungo il back-bone;
6. Densità di carica anionica;
7. Eventuali elementi di collegamento tra il back-bone e i pendagli (Flatt & Aïtcin, 2015).

Natura chimica del back-bone.

Nei copolimeri a base acrilica, le unità monomeriche del back-bone sono composte da acido acrilico, mentre il legame che lega queste unità con i pendagli è un estere o un

ammide. Il legame con l'estere favorisce l'idrolisi in un mezzo alcalino, come può esserlo la fase acquosa di un sistema cementizio. Il distacco di alcuni dei pendagli, inoltre, comporta un aumento dei gruppi carbossilici liberi. Perciò, con il passare del tempo, si possono formare PCE aventi alta densità di carica e quindi una maggiore capacità di adsorbimento, proprietà utile nel mondo dei cementi. Infatti, da questa caratteristica sono stati creati disperdenti presentanti capacità di adsorbimento-dilatazione molto migliorate. Quando si utilizza acido metacrilico invece di acido acrilico, i superfluidificanti risultano molto più stabili in caso di idrolisi dei loro pendagli. L'idrolisi del legame ad estere può essere superata tramite la sostituzione con un legame più stabile: legami ad ammidi ed eteri sono alcuni esempi che limitano l'idrolisi (Flatt & Aïtcin, 2015).

I superfluidificanti aventi come base un reticolato acrilico presentano capacità di ritenzione simili; hanno anche la peculiare capacità (Miao, 2013) di fornire un continuo approvvigionamento di superfluidificanti, utili per l'adsorbimento sui grani di cemento solo nei casi in cui si abbia idrolisi del legame esterificato (Flatt & Aïtcin, 2015) .

I macromonomeri di etere allile sono frequentemente copolimerizzati con acido acrilico, acido maleico o con anidride maleica per produrre PCE. Tali PCE presentano adsorbimento basso, ma buona capacità di ritenzione (Flatt & Aïtcin, 2015).

Natura chimica dei pendagli.

Solitamente, i pendagli utilizzati nella produzione di PCE sono costituiti da PEG (glicol-poli etilene). PEG con masse e quindi anche lunghezze differenti possono essere incorporati entro lo stesso polimero per bilanciarne la densità di carica. Possono anche essere copolimerizzati, in modo da produrre pendagli misti aventi diverse solubilità. Infine, i pendagli possono essere costituiti anche da ossido di polipropilene (PPO): in questo caso i PCE hanno caratteristiche diverse; ad esempio, riducono l'entrata di aria nella pasta cementizia (Flatt & Aïtcin, 2015).

Conformazione dei PCE in soluzione.

La conformazione dei copolimeri a forma di pettine in soluzione è stata studiata da Gay & Rafael (2001): in accordo con quanto descritto nello studio, gli omopolimeri a pettine possono essere visti come un assemblamento di n unità, ognuna delle quali contiene N monomeri che si sviluppano attorno a un back-bone e un pendaglio di P monomeri (**Fig.1.17**). In funzione della grandezza di uno di questi tre elementi, il polimero può assumere cinque diverse conformazioni (**Fig.1.18**):

1. Decorated chain (DC);
2. Flexible backbone worm (FBW);
3. Stretched backbone worm (SBW);
4. Stretched backbone star (SBS);
5. Flexible backbone star (FBS).

I PCE, impiegati come agenti disperdenti, hanno conformazioni FBW; in genere, tale conformazione prevede pendagli corti rispetto al backbone. La conformazione di questi omopolimeri a pettine è quindi una catena di nuclei aventi raggio di rotazione R_C .

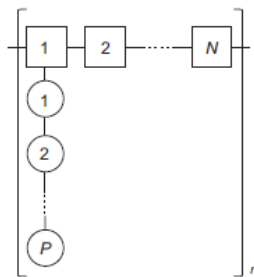


Figura 1.17. Rappresentazione schematica di un polimero a pettine. Il polimero contiene n segmenti, ciascuno dei quali comprende un pendaglio. Ciascun pendaglio è costituito da P monomeri. Ciascun segmento è composto da N monomeri (Flatt & Aïtcin, 2015).

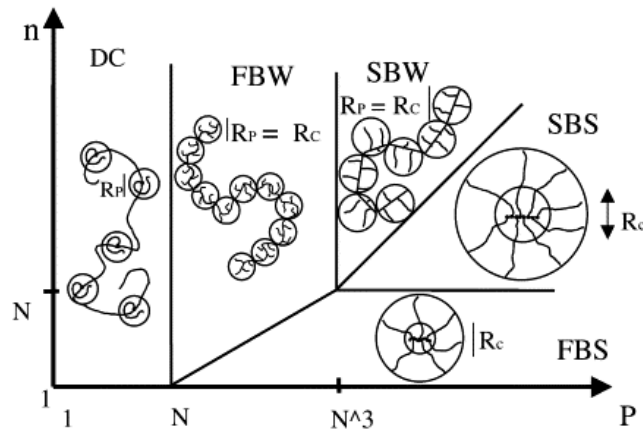


Figura 1.18. Comportamento di un polimero di tipo comb-like (composto da n -segmenti, ciascuno dei quali contenente N monomeri lungo il backbone e P monomeri lungo i pendagli) in un buon solvente (Gay & Rafael, 2001).

1.10.3 Interazione tra argille e additivi superfluidificanti (PCE).

I minerali delle argille offrono tre tipologie di superfici in grado di interagire con i polimeri: una superficie esterna, gli spigoli delle superfici e una superficie interna. La quantità di polimero adsorbito è funzione della concentrazione del polimero e del pH della soluzione di scambio. Le proprietà strutturali ed elettrolitiche della montmorillonite fanno sì che essa possa legarsi in vari modi ai polimeri (**Fig. 1.19**) (Geok, 2012)

Nelle montmorilloniti prevale l'intercalazione del polimero, grazie alle proprietà d'espansione dell'argilla e allo scambio ionico di cationi. Il glicole etilenico risulta facilmente intercalabile per effetto dell'interazione idrofila con le molecole d'acqua e i silanoli interstrato: più il suo peso molecolare è elevato e maggiore è l'intercalazione nell'interstrato della montmorillonite (Geok, 2012).

Un altro modo con cui un'argilla e un polimero possono relazionarsi è da ricercarsi nell'attrazione elettrostatica. La carica negativa della montmorillonite, infatti, genera un'elevata capacità di scambio cationico con i polimeri cationici. L'adsorbimento di polimeri anionici è invece dipendente dal pH: in condizioni acide, i polimeri anionici vengono adsorbiti (Geok, 2012).

Infine, un altro metodo con cui argille e polimeri si legano è l'interazione catione-dipolo, caratteristica per polimeri organici non polari. In questo caso, l'energia che guida

l'adsorbimento deriva dall'energia traslazionale che si crea dal rimpiazzo di molecole d'acqua dalla superficie del minerale con una singola catena macromolecolare (Geok, 2012).

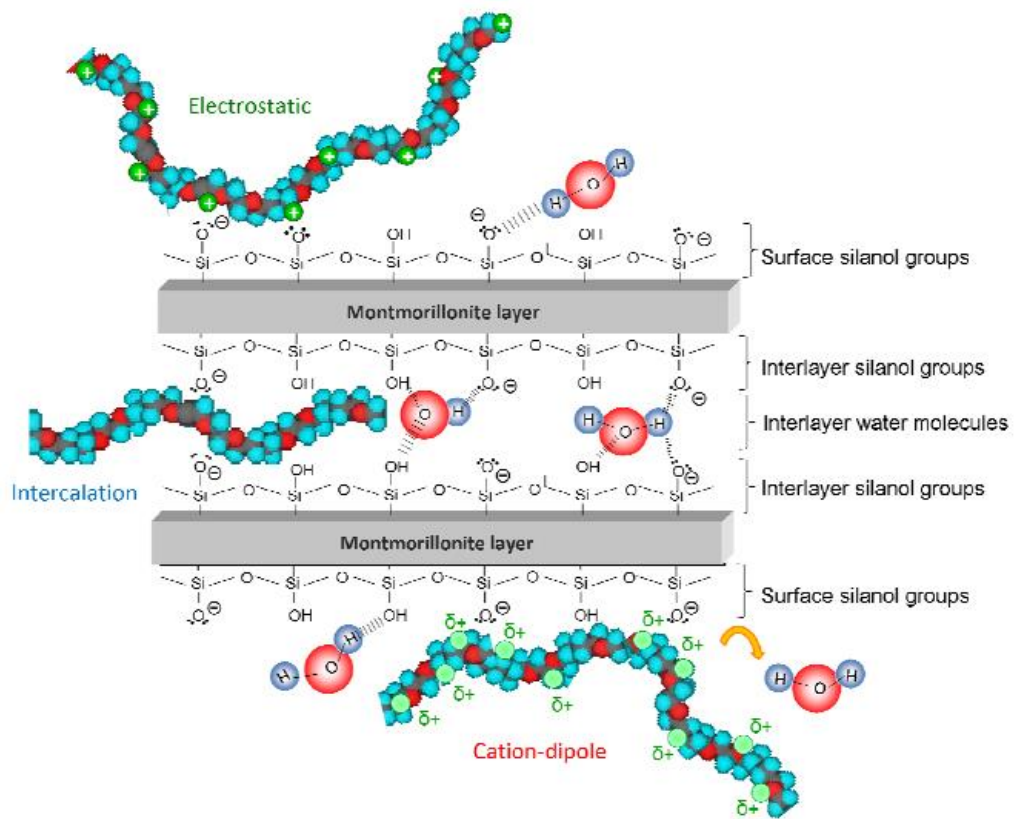


Figura 1.19. Metodi di interazione tra una montmorillonite ed un superfluidificante (Geok, 2012).

Bibliografia

- Aïtcin. (2008). *Binders for Durable and Sustainability of Concrete*. Londra, UK: Taylor and Francis.
- Bonaccorsi, & Merlino. (2005). The Crystal Structure of Tobermorite 14 Å (Plombierite), C-S-H Phase. *Journal of American Ceramic Society*, 83, 505-512.
- CementaResearch. (s.d.). Tratto da <http://www.cementa.se/en>.
- Fiore, S. (2004). Struttura e proprietà dei minerali argillosi. In *Argille e minerali delle argille* (p. 311).
- Flatt, & Aïtcin. (2015). *Science and Technology of Concrete Admixtures*. Woodhead Publishing.
- Gay, & Rafael. (2001). Comb-like polymers inside nanoscale pores. *Advances in Colloid and Interface Science*, 94 (1-3), 229-236.
- Geok & Planck. (2012). Interaction mechanisms between Na montmorillonite clay and MPEG-based polycarboxylate superplasticers. *Cement and Concrete Reserarch* 42, 847-854.
- Hartman, & Berliner. (2006). Investigation of the structure of ettringite by time-of-light neutron powder diffraction techiques. *Cement and Concrete Research*, Vol.36, 364-370.
- Miao. (2013). Preparation Method of Hyperbranched Polycarboxylic Acid Type Copolymer Cement Despersant. *US Patent*.
- Nelson. (2015). *Tulane University*. Tratto da <http://www.tulane.edu/~sanelson/eens211/phyllsilicates.htm>
- Reardon , & Della Valle. (1997). Anion Sequestring by the Formation of Anionic Clays: Lime treatment of Fly Ash Slurries. *Environmental Science Technology*, 31, 1218-1223.
- Rezanowich. (1960). *Journal of Colloid Science*, 15, 452-471.
- Richardson. (2004). Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H. *Cement and Concrete Research*, 34, 1733-1777.

- Richardson. (2004). Tobermorite/jennite and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H. *Cement and Concrete Research*, 34, 1733-1777.
- Rixom. (1999). *Chemical Admixtures for Concrete*. Londra: E & FN SPON, pp 437.
- Roussel. (1988). The rheological behaviour of fresh cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 18 (3), 327-341.
- Scientific Electronic Library Online*. (s.d.). Tratto da http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392014000100003.
- Stumm. (1992). Chemistry of solid-water interface. Process at the mineral-water and particle-water interface in natural system. In Stumm, *Chemistry of solid-water interface. Process at the mineral-water and particle-water interface in natural system* (p. 428pp). New York: John Wiley and Sons.
- Talibudeen , & Goulding. (1983). Charge heterogeneity in smectites. *Clays and Clay Minerals, Vol. 31, No.1*, 37-42.
- Tattersall, & Banfill. (1983). *The Rheology of Fresh Concrete*. Pitman Advanced Publishing Program.
- Taylor. (1997). *Cement Chemistry*. Thomas Telford.
- Twiss, & Moores. (1994). Macroscopic Aspects of Rock Deformation: Rheology and Experiment. In Twiss, & Moores, *Structural Geology*. New York: W.H.Freeman and Company.
- Velde, M. (2008). Cation Exchange Capacity. In M. Velde, *The origin of clay minerals in soil and weathered rocks* (p. 406). Bayreuth: Springer-Verlag.

2. Metodologie d'indagine

Le tecniche di diffrazione di raggi-X su polveri sono le più utilizzate nell'ambito dello studio mineralogico delle argille, dato che consentono l'ottenimento di informazioni sia qualitative che quantitative. Ovviamente, sono richiesti determinati trattamenti di preparazione del. Ad esempio, l'analisi di polveri non orientate è utile nella quantificazione dei minerali non argillosi o per distinguere fillosilicati triottaedrici da fillosilicati diottaedrici. Invece, l'analisi di campioni orientati consente l'identificazione dei diversi gruppi delle argille. Data l'estrema variabilità delle argille a trattamenti fisici e chimici (Moore & Reynolds, 1997) è utile avere informazioni preliminari che riguardano il campione di partenza tramite un'analisi diffrattometrica a raggi-X su quello che viene successivamente denominato *campione tal quale* (Fiore, 2004).

2.1 Trattamenti fisici per la preparazione dei campioni contenenti argille

I campioni sono solitamente soggetti a un certo grado di umidità, perciò si rende necessario un loro essiccamento a temperatura ambiente o in forni a 40°C. A seguito di questo trattamento si passa alla fase di comminuzione (o di polverizzazione), fase cruciale della preparazione. Infatti, una macinazione prolungata nel tempo o altamente energetica comporta trasformazioni di fase (Jenkins et alii, 1986), formazione di amorfo (O'Connor & Chang, 1986) o deformazioni strutturali (Bish & Reynolds, 1989). Quindi, il tempo di macinazione deve essere abbastanza lungo da ridurre le dimensioni dei granuli, senza eccedere, dato che dimensioni minute dei granuli comportano un allargamento dei picchi di diffrazione. D'altro canto, minore è la grana e più numerosi risulteranno i cristalli irradiati dal fascio di raggi-X incidente. Le dimensioni ideali delle particelle per una buona analisi diffrattometrica sono comprese tra 0.1-1 µm (Fiore, 2004).

2.1.1. *Trattamento con glicole etilenico*

L'adsorbimento di glicole etilenico è un metodo impiegato comunemente nello studio nei minerali espandibili ed interstratificati, come lo possono essere le smectiti. Lo strato

espanso viene misurato tramite il metodo di Weir et alii (1974), ossia misurando il riflesso basale (001) del primo ordine. Il glicole etilenico serve anche a misurare l'area superficiale totale delle smectiti, partendo proprio dal glicole adsorbito (Lagaly, 1981). Questo trattamento consiste nell'introduzione del glicole tra i pacchetti TOT delle smectiti: le dimensioni della distanza basale vengono ovviamente modificate. Il glicole serve a identificare e a caratterizzare alcuni minerali argillosi (Fiore, 2004).

2.2 Diffrazione da polveri

La diffrazione dei raggi X da polveri è un fenomeno che deriva dall'interazione tra la radiazione elettromagnetica e il campione policristallino (polvere) in esame. Infatti, ogni elettrone di ogni atomo di un cristallo è un centro di diffusione secondario di raggi X aventi la stessa lunghezza d'onda λ del fascio incidente. Il potere diffondente di un atomo risulta tanto più grande quanto maggiore è il numero di elettroni che ha attorno. Si produrranno raggi diffratti solo per determinate direzioni, lungo le quali le onde diffuse da tutti gli atomi di un medesimo reticolo cristallino interferiscono in modo costruttivo (sono in coincidenza di fase). Le condizioni geometriche che consentono di rappresentare in modo intuitivo le condizioni d'interferenza sono le equazioni di Laue e la legge di Bragg (Milanesio, 2007).

Il fenomeno della diffrazione viene semplificato in modo efficace da Bragg: l'interferenza è costruttiva, se la differenza di cammino ottico tra raggi riflessi da piani successivi, in una famiglia di piani reticolari e paralleli, è pari ad un numero intero di lunghezze d'onda; assunto descritto dall'equazione di Bragg (**eq. 2.1**):

$$2d_H \sin\theta = n\lambda \quad (\text{eq.2.1})$$

Dove, d_H è la distanza interplanare per la famiglia di piani reticolari H (abbreviazione di hkl), theta è l'angolo di incidenza compreso tra la successioni di piani reticolari e la radiazione X incidente di lunghezza d'onda lambda. Tale equazione descrive in modo conciso la relazione tra la periodicità d_H legata al cristallo e l'angolo 2θ (Milanesio, 2007).

La diffrazione da polveri è una tecnica che consente l'acquisizione simultanea di un numero elevato di diffrazioni. Dato che i cristalliti che compongono la polvere sono

orientati statisticamente, ce ne saranno sempre molti in grado di soddisfare l'equazione di Bragg. In questo modo si ottengono un insieme di riflessi che derivano da famiglie di piani; i riflessi di una famiglia di piani sono distribuiti su di un cono avente apertura $2 * 2\theta = 4\theta$ (**Fig.2.1**). L'origine dei coni è da ricercarsi nella periodicità dei cristalli (reticolo reciproco) e nella loro distribuzione statistica. L'intersezione tra i coni e la sfera di riflessione dà origine a dei cerchi, centrati sul fascio incidente e ad esso perpendicolari (**Fig. 2.1**) e aventi apertura 4θ (Milanesio, 2007).

Questi risultati vengono quindi riportati in un diagramma che possiede i due elementi caratterizzanti lo spettro di diffrazione: l'angolo 2θ e l'intensità dei picchi. A seconda della divergenza del fascio incidente o di altre caratteristiche strumentali e del campione, i picchi sono più o meno allargati, invece di assumere la forma della δ di Dirac (forma dei picchi teorica prevista per cristalli ideali irraggiati da radiazione X rigidamente monocromatica). (Milanesio, 2007).

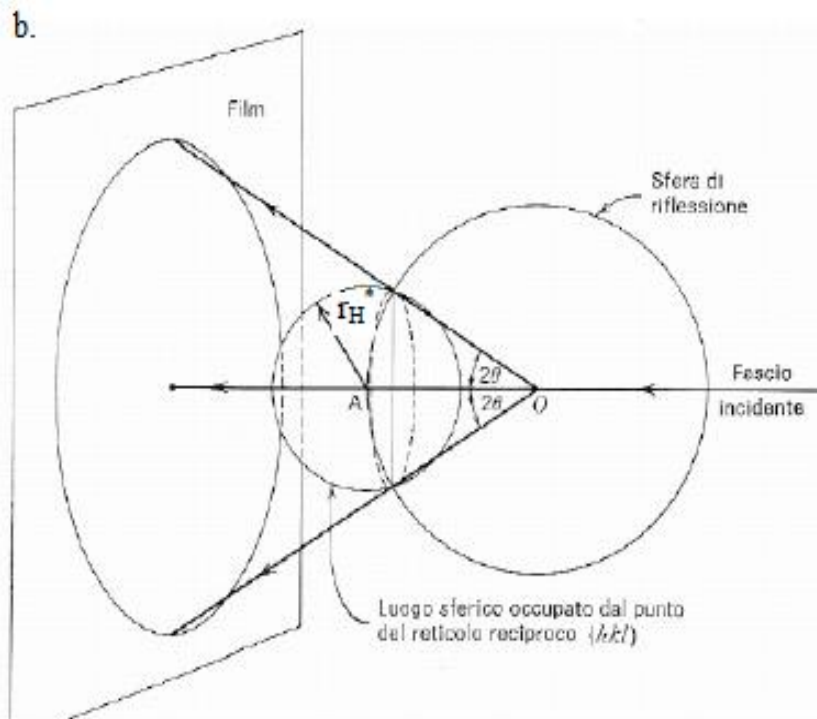


Figura 2.1. Condizioni di riflessione per un campione policristallino, in termini di intersezione del reticolo reciproco e sfera di riflessione (Milanesio, 2007).

2.2.1. Applicazione della diffrazione da polveri

Analizzando le posizioni e le intensità dei picchi in un diffrattogramma da polveri, si ottiene un'analisi qualitativa (identificazione delle fasi cristalline presenti nel campione) tramite confronto con delle banche dati che raccolgono i pattern di diffrazione delle fasi cristalline note. Uno dei database di riferimento è il “*Powder Diffraction File*” (PDF) curato e distribuito dall'International Centre for Diffraction Data (ICDD). Tramite il raffinamento Rietveld si ottiene un'analisi quantitativa delle fasi della polvere (Milanesio, 2007).

Analisi qualitativa

L'analisi delle intensità dei picchi e delle loro posizioni consente di utilizzare la diffrazione da polveri come strumento di identificazione delle fasi. Fondamentale è che il numero di particelle della polvere sia infinito e che esse non presentino orientazione preferenziale. L'identificazione delle fasi viene fatta in modo automatico tramite numerosi software. Le fasi che caratterizzano l'analisi qualitativa sono:

- Determinazione del fondo ed eliminazione delle $K_{\alpha 2}$: l'eliminazione delle $K_{\alpha 2}$ comporta la scomparsa della serie di picchi, creati dalla non-monocromaticità del fascio incidente. Si tratta, in ogni caso, di un passaggio facoltativo;
- Ricerca dei picchi;
- Confronto con il database: tramite il confronto tra i picchi del diffrattogramma e i dati contenuti nel database si ottengono le fasi mineralogiche presenti nella polvere (Dapiaggi, 2007).

Analisi quantitativa.

L'analisi quantitativa con il metodo Rietveld è molto efficace perché si attua una sommatoria tra tutti i contributi dei riflessi. Il vantaggio principale del metodo Rietveld risiede nel fatto che l'informazione quantitativa per le fasi venga estratta utilizzando l'intero pattern di diffrazione, rendendo le analisi più accurate. Ovviamente, i dati acquisiti debbono essere estremamente accurati, in modo da quantificare con efficacia le fasi cristalline anche al di sotto dell'1% in peso (Cruciani & Guagliardi, 2007). Se è presente dell'amorfo, le fasi cristalline risultano sovrastimate. Questo problema viene

risolto tramite l'aggiunta alla miscela di una frazione nota di standard cristallino, procedendo al suo raffinamento come per le altre fasi della miscela (Cruciani & Guagliardi, 2007).

Bibliografia

- Bish, & Reynolds. (1989). Sample preparation for X-ray diffraction. In Bish, & Post, *Modern Powder Diffraction* (p. 73-99). Reviews in Mineralogy, 20, Mineralogical Society of America.
- Cruciani, & Guagliardi. (2007). Analisi quantitativa: metodi tradizionali e Rietveld. In Guagliardi, & Masciocchi, *Analisi di Materiali Policristallini mediante tecniche di diffrazione*. Insubria University Press.
- Dapiaggi. (2007). Analisi qualitativa. In Guagliardi, & Masciocchi, *Analisi di Materiali Policristallini mediante tecniche di diffrazione* (p. 228). Insubria University Press.
- Fiore, S. (2004). Struttura e proprietà dei minerali argillosi. In *Argille e minerali delle argille* (p. 311).
- Jenkins et alii. (1986). JCPDS-International Centre for diffraction data sample preparation methods in X-ray diffraction. *Powder diffraction*, 1, 51-63.
- Lagaly. (1981). Characterization of clays by organic compounds. *Clay Minerals*, 16, 1-21.
- Milanesio. (2007). Diffrazione da materiali policristallini: principi e campi d'applicazione. In Guagliardi, & Masciocchi, *Analisi di materiali policristallini mediante tecniche di diffrazione* (p. 218).
- O'Connor, & Chang. (1986). The amorphous character and particle size distributions produced with the micronizing mill for quantitative X-ray powder diffractometry. *Powder Diffraction*, 15, 267-270.
- Weir (1974). An interstratified illite-smectite from Denchworth series soil in weathered Oxford Clay. *Clay Miner.* 10, 173-187.

Capitolo 3

Lo studio ha come obiettivo la caratterizzazione delle interazioni tra superfluidificanti e diversi tipi di argille. Data l'estrema variabilità delle argille naturali, si è deciso di caratterizzare i campioni *tal quali*, in modo da avere dei riscontri per le misure successive.

3.1. Materiali

3.1.1. Argilla Vincon

L'argilla Vincon è una smectite diottaedrica, distribuita da *Guido Vinçon e Figli S.p.A.*, avente notevoli capacità di espansione e di scambio ionico. Tale proprietà l'ha resa perfetta per studiare il fenomeno di adsorbimento dei polimeri. I dati di diffrazione sul campione non trattato ed essiccato ad un'umidità relativa del 30% circa, mostrano una distanza interplanare del riflesso basale di 12.5 Å. Tale valore è riconducibile ad una smectite nel cui interstrato sono presenti ioni Na⁺ (Atarashi, 2015; Srodon, 1980; Tan e Gu, 2016; Velde e Meunier, 2008;).

Le smectiti presentano una notevole variabilità di reazioni, se sottoposte a trattamenti fisici (Moore & Reynolds, 1997). Si è quindi deciso, tramite analisi diffrattometrica, di avere un campione di riferimento dell'argilla che è stato denominato *campione tal quale* (**Fig. 3.1**). Tale *modus operandi* viene anche consigliato da Fiore (2004).

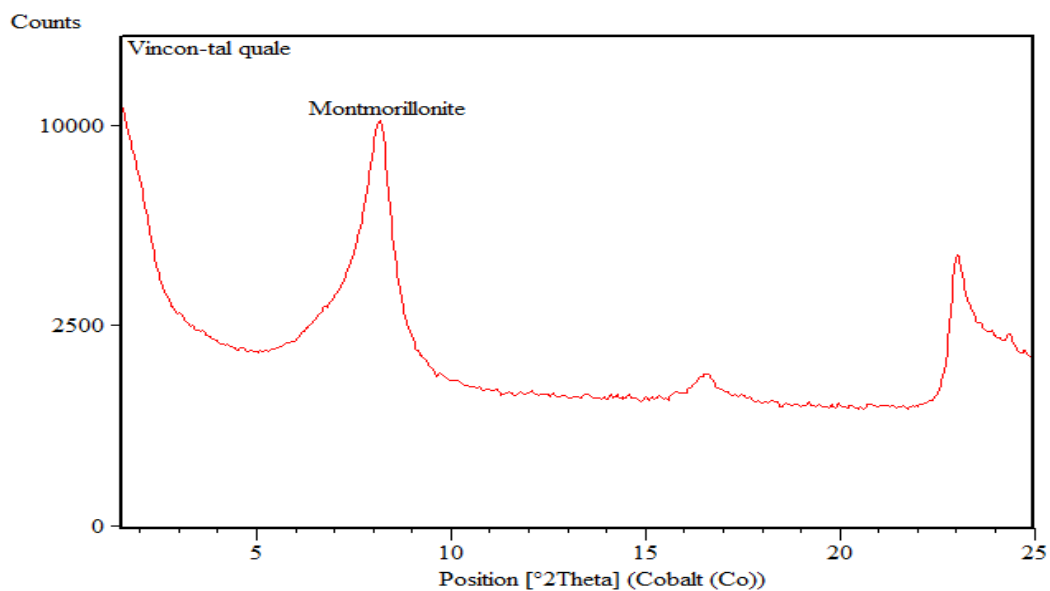


Figura 3.1. Diffrattogramma dell'argilla Vincon *tal quale*.

3.1.2. Caolino G30M

Il caolino G30M è un campione distribuito da *Veneta Mineraria S.p.A.* Il caolino *tal quale* viene mostrato in **Fig. 3.2**. L'analisi qualitativa sul campione ha mostrato come la polvere risulti essere costituita da illite, quarzo e calcite in misura nettamente inferiore alla caolinite. Pertanto, non si tratta di un caolino puro. Nel diffrattogramma si notano i due picchi a basso angolo dell'illite/muscovite a $10.3^{\circ}2\theta$ e della caolinite a $14.4^{\circ}2\theta$.

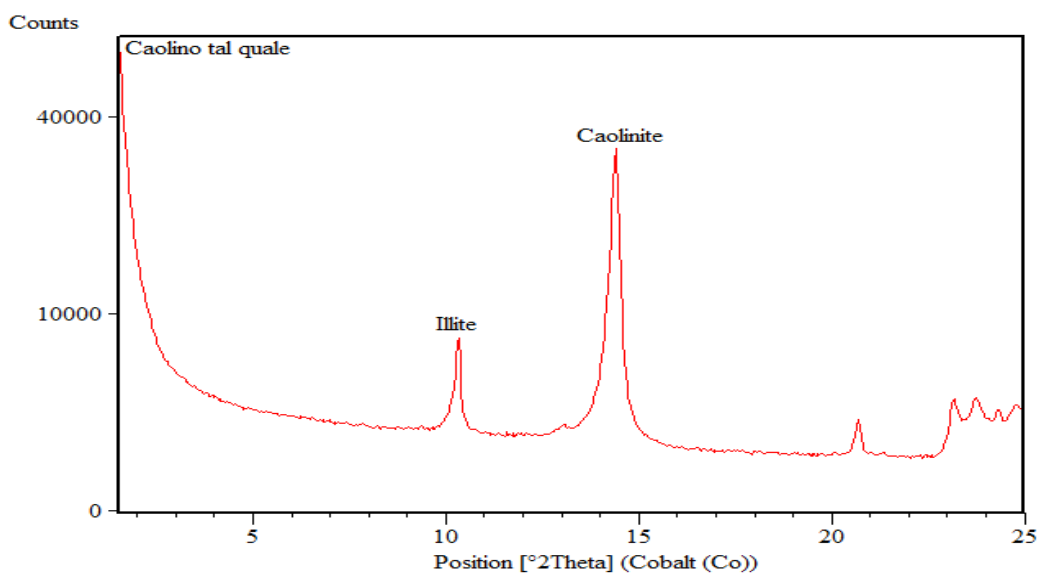


Figura 3.2. Diffratogramma del Caolino G30M.

3.1.3. Campione Cattolica

Il campione Cattolica (fornito dalla *Mapei S.p.A.*) presenta la composizione di una classica sabbia. L'analisi qualitativa, eseguita in diffrazione da polveri (**Fig. 3.3**), mostra la presenza di quarzo, muscovite, K-feldspato e calcite in percentuale assolutamente maggioritaria –circa il 90% del totale (dati dell'analisi semi-quantitativa), mentre la dolomite e la clorite hanno percentuali molto basse. Data tale composizione, non si è reputato necessario un'ulteriore indagine riguardante le proprietà di adsorbimento dei polimeri da parte del campione.

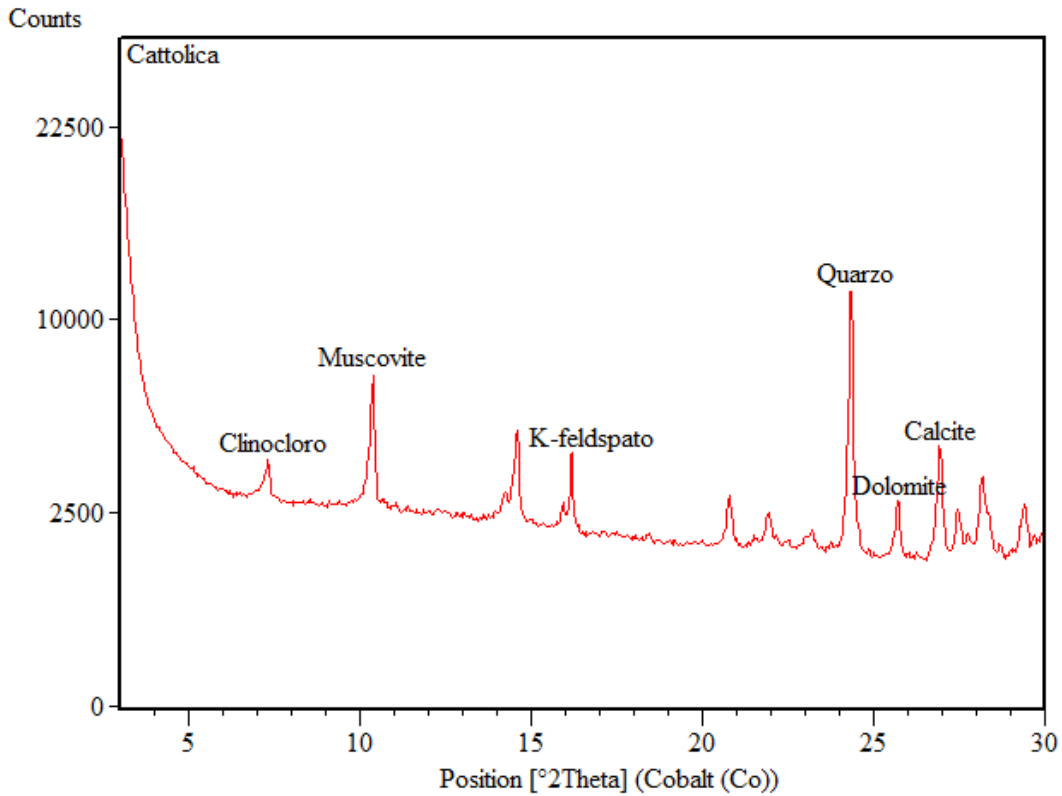


Figura 3.3. Diffrattogramma del campione Cattolica.

3.1.4. Campione Argilla-lino

L'analisi diffrattometrica del campione Argilla-lino (**Fig. 3.4**) ha mostrato come esso presenti una certa somiglianza con il campione Cattolica. Tuttavia, si evince la presenza di una frazione argillosa ben più importante di quella precedente e composta da muscovite, illite e montmorillonite.

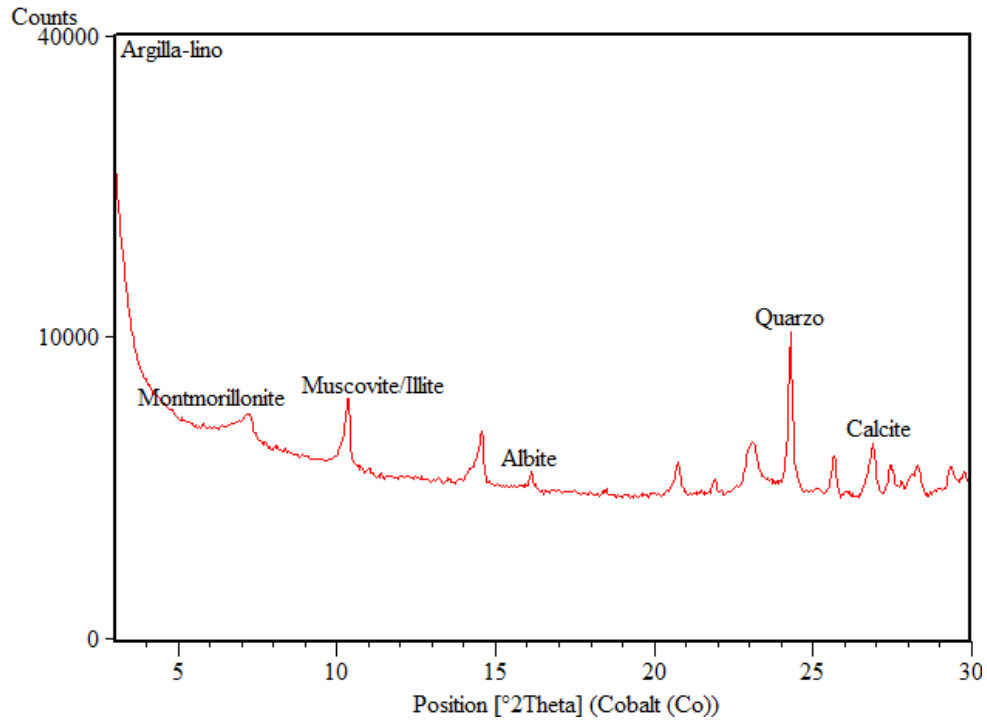


Figura 3.4. Diffrattogramma del campione Argilla-lino.

La caratterizzazione della frazione argillosa tramite diffrazione da polveri (**Fig. 3.5**) ha confermato quanto già visto: la frazione fine risulta essere composta da smectite, chlorite, illite, con residui di calcite, quarzo e dolomite.

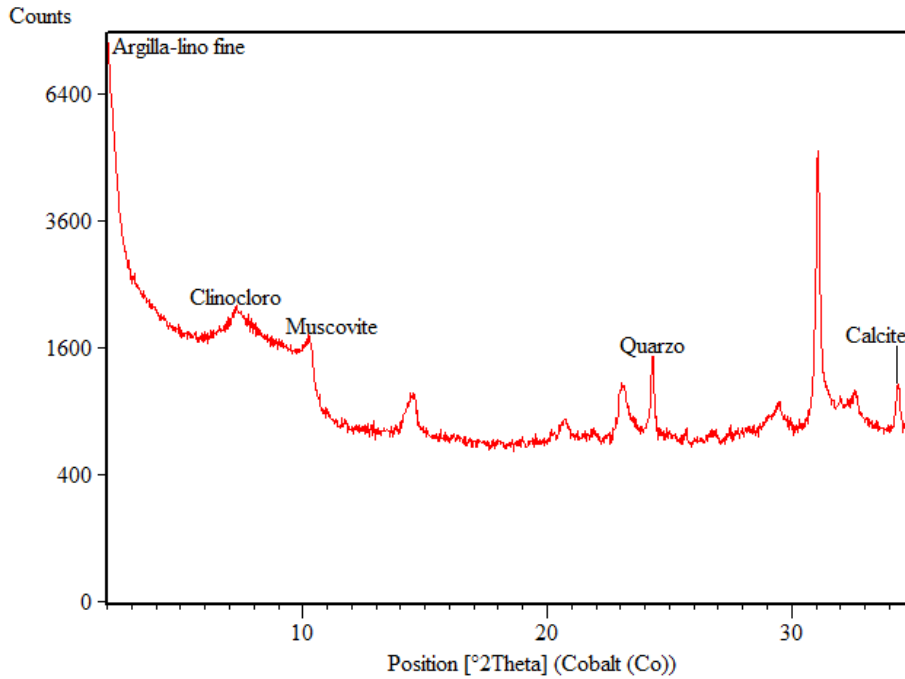


Figura 3.5. Diffrattogramma della componente fine del campione Argilla-lino.

Successivamente, si è deciso di vedere il comportamento dei picchi delle argille aggiungendo glicole etilenico (**Fig. 3.6**). L'analisi con glicole etilenico mostra come il picco della muscovite/illite rimanga nella stessa posizione angolare 2θ ($10^\circ 2\theta$) con d_{001} : 10 Å, mentre il picco a 14 Å nell'Argilla-lino fine si sposta a sinistra, passando da d_{001} : 14 Å a d_{001} : 17 Å. Tale spaziatura corrisponde a quella della smectite glicolata, valore in linea con gli studi di Srodon, (1980), in cui si osserva come la spaziatura di una smectite diottaedrica trattata con glicole etilenico vari tra 17.3-16.5 Å.

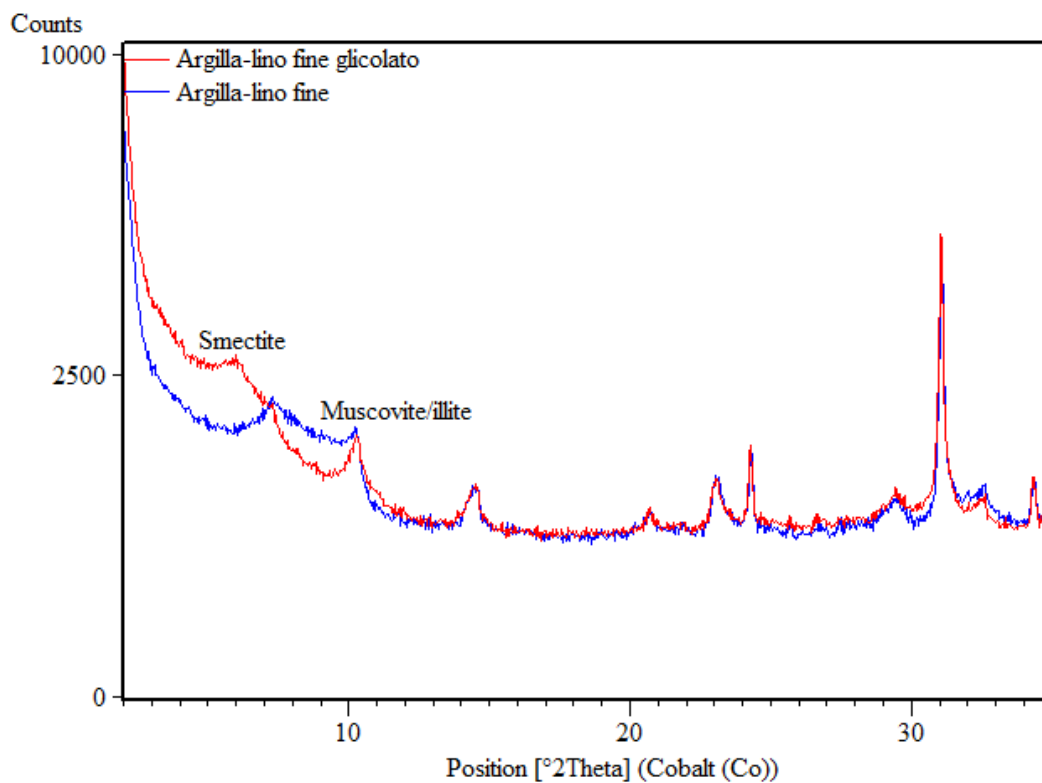


Figura 3.6. Diffrattogramma della componente fine del campione Argilla-lino (linea blu) comparato con il campione trattato con glicole etilenico (linea rossa).

Infine, si è deciso di operare una caratterizzazione quantitativa del campione Argilla-lino, tramite miscelazione con uno standard di zincite (ZnO); il metodo impiegato è lo stesso di quello descritto da Siobhan et al. (2006). I risultati della diffrazione sono presentati in **Fig. 3.7**.

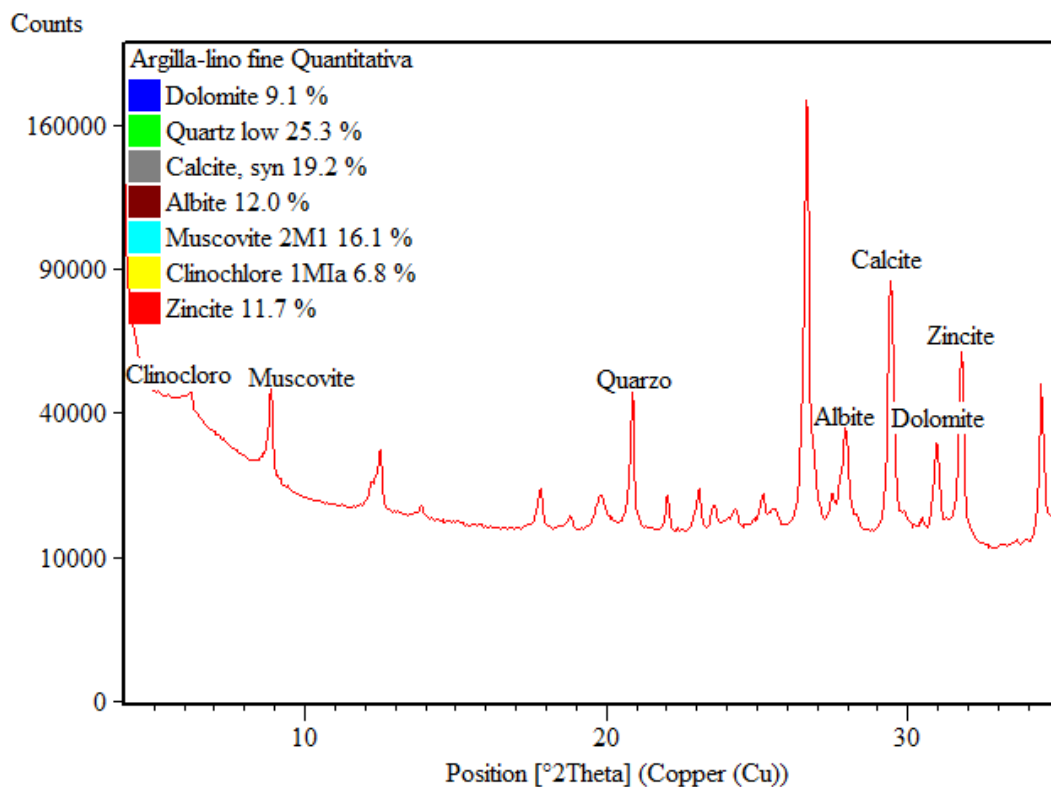


Figura 3.7. Analisi quantitativa della frazione argillosa del campione Argilla-lino.

Nell'amorfo sono presenti tutte le fasi che non sono viste dal raffinamento strutturale, tra cui la smectite ed altre fasi minori non descritte nel raffinamento. Nel campione Argilla-lino si stima che il contenuto di smectite sia al massimo del 14% in peso (valore rinormalizzato al campione senza il 10% di standard interno).

3.1.5. Polimeri superfluidificanti

Gli additivi chimici impiegati nel corso delle prove sono classificabili nella categoria dei superfluidificanti. Si tratta di polimeri a pettine costituiti da un backbone di acido acrilico (AA) o acido metacrilico (AMA) con catene laterali di polietilenglicole (PEG) o metossi-polietilenglicole (MPEG). I parametri strutturali dei diversi polimeri impiegati sono riportati in **Tab. 3.1**, secondo lo schema strutturale di **Fig. 3.8**. Il polimero D non rientra nella categoria dei PCE. Esso è un polimero cationico a base amminica che trova impiego come scambiatore cationico per le argille espandibili.

Tabella 3.1. Caratteristiche principali dei polimeri utilizzati. I parametri strutturali P, n ed N sono riferiti allo schema riportato in **Fig. 3.8**. Rc è il rapporto di carbossilazione.

	P	n	N2	Rc	Backbone	Side chain
A	17	nd	nd	nd	AMA	MPEG-750
A-50	23	nd	3	2	AMA	MPEG-1000
A-L	17	22.6	3	2	AMA	MPEG-750
A-M	17	48.6	2.8	1.8	AMA	MPEG-750
A-H	17	91.3	2.8	1.8	AMA	MPEG-750
B	85	10	3	2	AA	PEG-3700
C	80	6.8	10.5	0.7	AMA	MPEG-3500
D		Sale quaternario di ammonio				

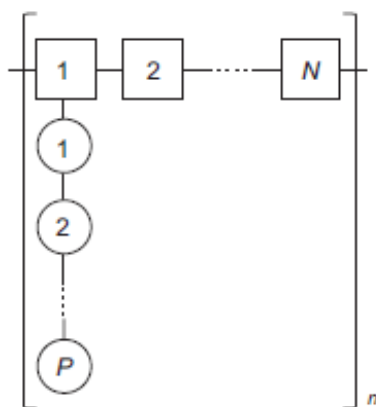


Figura 3.8. Schema strutturale dei polimeri a pettine PCE. Il polimero contiene n segmenti, ciascuno dei quali comprende un pendaglio. Ogni pendaglio è costituito da P monomeri, mentre ciascun segmento è composto da N monomeri.

I polimeri A-L, A-M ed A-H hanno catene laterali di uguale peso molecolare e rapporti di carbossilazione equivalenti, mentre variano per la lunghezza del backbone. Il polimero B differisce per la natura acrilica del backbone e per la maggiore lunghezza delle catene laterali. Il polimero C è caratterizzato da un basso rapporto di carbossilazione, lunghe catene laterali e risulta parzialmente idrolizzabile.

In **Fig. 3.9** viene mostrata la collocazione dei polimeri studiati secondo lo schema di Gay & Rafael. I polimeri di tipo A e C rientrano nella categoria dei “flexible backbone worm”, mentre il polimero B è indicato come “stretched backbone worm”.

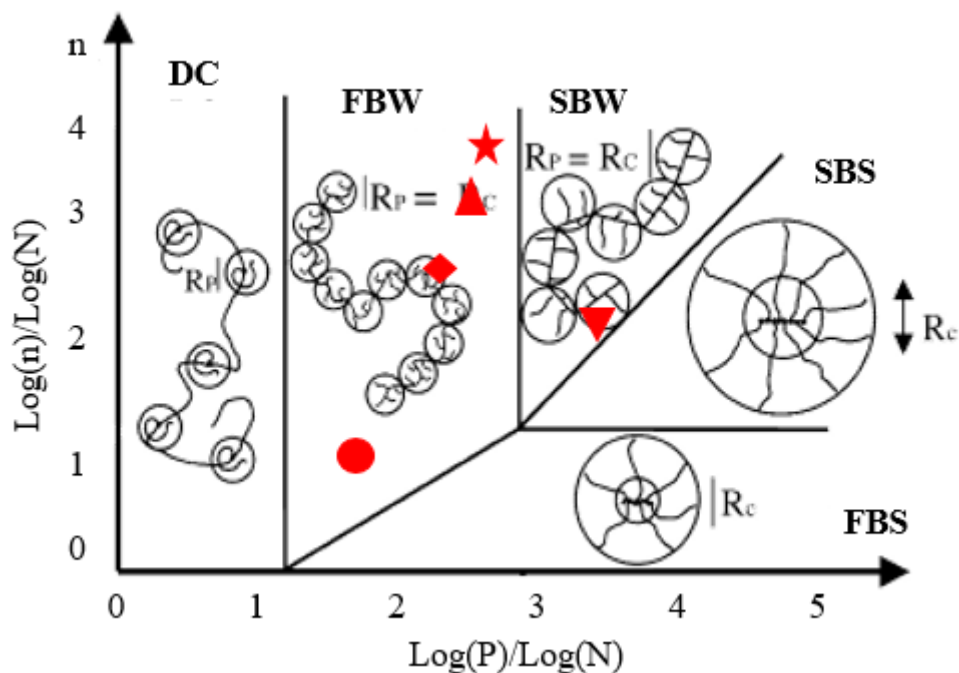


Figura 3.9. Classificazione degli additivi impiegati secondo lo schema di Gay e Rafael, 2001. A-L (rombo); A-M (triangolo con vertice verso l'alto); A-H (stella); B (triangolo con vertice verso il basso); C (cerchio).

3.1.6. Cemento

Il cemento impiegato è commercializzato dalle *Cementerie Aldo Barbetti S.p.A.*; si tratta di un CEM-I 52.5 R.

3.2. Preparazione dei campioni

3.2.1. Trattamento dei campioni per la diffrazione da polveri

La diffrazione da polveri richiede un trattamento sistematico ed accurato dei campioni. Si è proceduto essiccandoli per due giorni a temperatura ambiente con umidità relativa controllata ($R_h \approx 40\%$), dopodiché sono stati macinati tramite mortaio e pestello, entrambi di agata (**Fig. 3.10**). Infatti, il modo più comune di ridurre la grana delle particelle (Pecharskiy & Zavalij, 2005) –e che si è usato per questo studio- è proprio quello della macinazione in mortaio di agata. La dimensione dei cristalliti ideale è di $10 \mu\text{m}$ e devono essere statisticamente orientati.

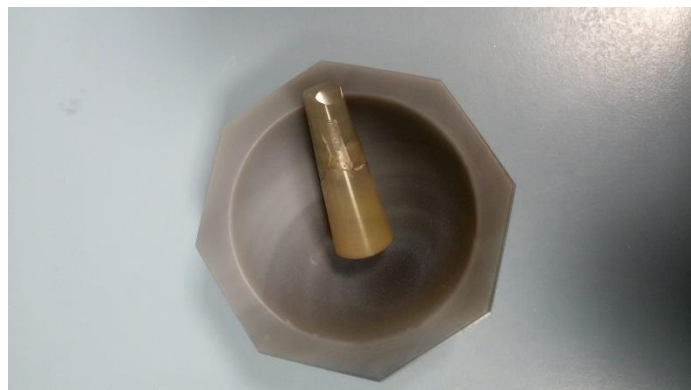


Figura 3.10. Pestello e mortaio in agata impiegati in fase di preparazione.

Il passaggio successivo, cruciale, è quello del posizionamento della polvere nel porta campione. Le basette zero-background si sono rivelate ottime, essendo costituite da un singolo cristallo tagliato secondo una direzione cristallografica non diffragente. Inoltre, richiedono pochi mg di campione per riempire il loro incavo. Una volta eseguiti i passaggi appena descritti, il campione è pronto per essere studiato in diffrazione.

Nel caso in cui la polvere debba essere impiegata per un'analisi quantitativa, il trattamento del campione si fa più complesso. La polvere viene, infatti, fatta passare attraverso un passante di 500 μm , in modo da raccogliere 2.5 ml di campione che vengono successivamente inseriti in un micronizzatore per un'ulteriore macinazione. Dopo una notte di asciugatura in forno a 60°C, 1.8 g di campione vengono miscelati con 0.2 g di zincite ZnO -standard interno- necessaria per un'analisi quantitativa. L'uso della zincite come standard interno viene suggerito anche da Hillier (2003).

La caratterizzazione dei campioni Cattolica e Argilla-lino ha richiesto una fase preliminare: la separazione della frazione fine da quella sabbiosa. Mentre il campione Cattolica non ha dato quantità apprezzabili di frazione fine, nel campione Argilla-Lino la frazione fine è risultata rilevante. La separazione della componente fine è stata possibile tramite l'impiego di una provetta da 50 ml di acqua in cui sono stati messe tre spatole di campione. Dopo agitazione, la sospensione è stata lasciata decantare, separando la frazione fine in sospensione dalla frazione più grossolana depositata sul fondo.

3.2.2. Preparazione dei campioni per i test di mini-slump o di spandimento

La strumentazione necessaria per la realizzazione di un mini-slump consiste in un cilindro di polietilene del diametro di 20 mm che viene riempito con l'impasto e una lastra in cui sono stampati dei cerchi concentrici (**Fig. 3.11**). I materiali impiegati in questa serie di misure sono l'argilla Vincon, il caolino G30M, i diversi additivi chimici superfluidificanti e il cemento.

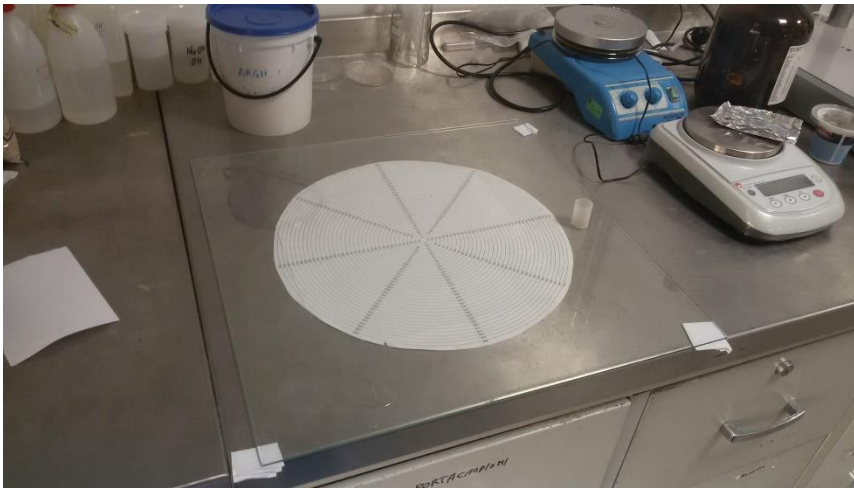


Figura 3.11. Strumentazione impiegata per i test di mini-slump o di spandimento.

La preparazione dei campioni prevede l'impiego di 40 g di cemento, di 20 g di acqua con o senza polimeri, in modo da mantenere il rapporto acqua/cemento (w/c) delle paste pari a 0.5. Dato che i polimeri sono in soluzioni acquose concentrate tra il 30 e il 40%, il quantitativo di acqua inserito con il dosaggio del polimero va sottratto ai 20 g di acqua prestabiliti. La prima fase, in cui bisogna prestare estrema attenzione, consiste nella pesatura dell'additivo chimico e dell'acqua, in modo da mantenere costante il rapporto $w/c=0.5$ come indicato dalla normativa europea UNI-EN 197:1 (2011) e come descritto anche da Bouvet e Ghorbel (2010). Successivamente si devono pesare l'argilla e il cemento, i quali vengono miscelati tramite mortaio in ceramica. La polvere viene quindi messa a contatto con la soluzione di acqua e di additivo. L'impasto così ottenuto, viene miscelato tramite agitatore ad asta, ad una velocità di 500 rpm per un tempo di 4 minuti. La miscela finale viene versata entro il cilindro di plastica posizionato al centro dei cerchi concentrici. L'impasto deve raggiungere la sommità del cilindro, in modo tale che tutte

le misure risultino omogenee. Infine, il cilindro viene rimosso velocemente e non resta che misurare il diametro massimo di spandimento dell'impasto.

I valori dei diametri sono stati ottenuti tramite una media di quattro misure lungo rispettivi diametri dell'impasto grazie al software *ImageJ* (**Fig. 3.12**)

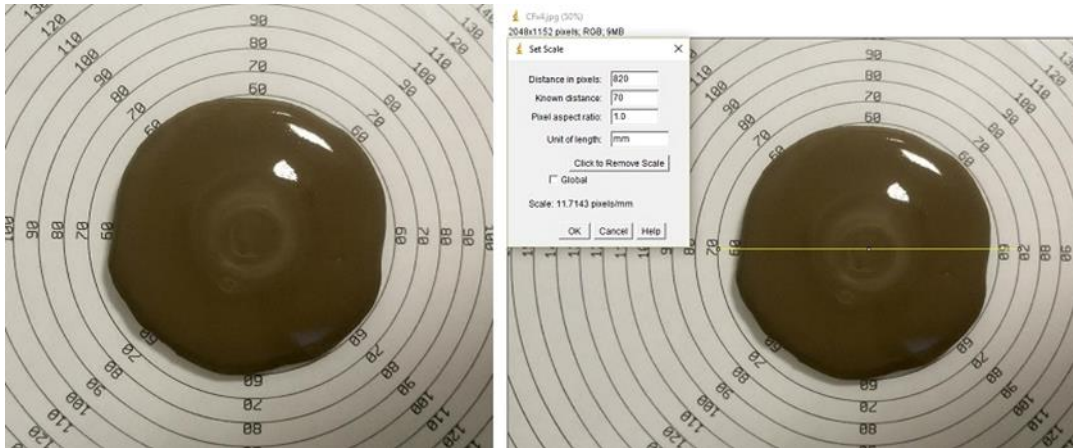


Figura 3.12. Risultati dei test di spandimento. Nella figura a destra si vede un particolare della fase di analisi tramite il software *ImageJ*.

Anche per questo tipo di indagine si è deciso di avere un campione di riferimento, il campione *tal quale*, nel cui impasto erano presenti solo acqua e cemento. Si sottolinea, infine, l'estrema variabilità dei risultati: l'errore stimato è di ± 5 mm, proprio in virtù dei numerosi passaggi di preparazione.

3.3. Modalità d'acquisizione

3.3.1. Diffrattometro da polveri

Le misure in diffrazione di raggi X da polveri sono state effettuate con il diffrattometro PANalytical X'Pert Pro, il quale opera in geometria Bragg-Mentano in modalità θ - 2θ . La sorgente della radiazione è un tubo a raggi X, avente anodo di Co che opera con una differenza di potenziale di 40 kV e una corrente di 40 mA. I campioni vengono inseriti in basette zero-background, le quali vengono montate su di un supporto che ruota attorno all'asse perpendicolare alla superficie del campione. L'impiego di basette zero-background rende la misura più efficace, dal momento che non danno contributi nel diffrattogramma. Le ottiche incidenti impiegate sono le slitte di Soller di 0.04 rad, le slitte

antiscatter di 0.5° e le slitte divergenti di 0.125° . Le slitte di Soller di 0.04 rad e il detector X'Celerator sono stati impiegati come ottiche riceventi. Infine, la scansione è stata eseguita su di un range angolare di $2-42^\circ 2\theta$ a step di $0.033^\circ 2\theta$, con tempi di acquisizione per step equivalenti a 200 secondi.

Sia l'analisi qualitativa che quella quantitativa sono state effettuate con il programma X'Pert HighScorePlus. L'analisi quantitativa è stata ricavata dal raffinamento Rietveld, il quale dà le frazioni in peso dei singoli componenti. Il disordine planare di alcuni minerali delle argille (e.g. gruppo caolinite-serpentino) rende il raffinamento Rietveld complicato. Tramite l'utilizzo di una quantità nota di materiale ben cristallizzato, come la zincite ZnO , tale problema viene risolto considerando il caolino come fase amorfa (Siobhan & alii, 2006).

Diffrazione da raggi X ad alta temperatura in situ (HT-XRD)

Il diffrattometro impiegato è sempre quello in dotazione al dipartimento di Geoscienze dell'Università di Padova. Le misure sono state condotte posizionando il campione su di una lamina di platino. Dato che le temperature elevate avrebbero potuto far reagire la polvere intaccando la lamina di Pt, la polvere è stata posizionata su una placchetta di platino, a sua volta fissata alla lamina principale (**Fig. 3.13**).



Figura 3.13. Campione di polvere di argilla Vincon prima del trattamento termico.

I dati sono stati presi in un intervallo angolare di $3-40^\circ 2\theta$ con misure di 15 minuti. Per l'argilla in soluzione acquosa sono state prese due sole misure, una a $25^\circ C$ e l'altra a

50°C. La polvere, invece, è stata studiata con le seguenti temperature: 25°C, 50°C, 100°C, 150°C, 200°C, 250°C, 300°C, 350°C, 400°C, 500°C e 600°C. Inoltre, è stata impiegata una termocamera, grazie alla quale è stato possibile misurare la temperatura superficiale del campione (**Fig. 3.14**). Le stesse metodologie di lavoro sono state impiegate anche da Zampori et alii (2012).

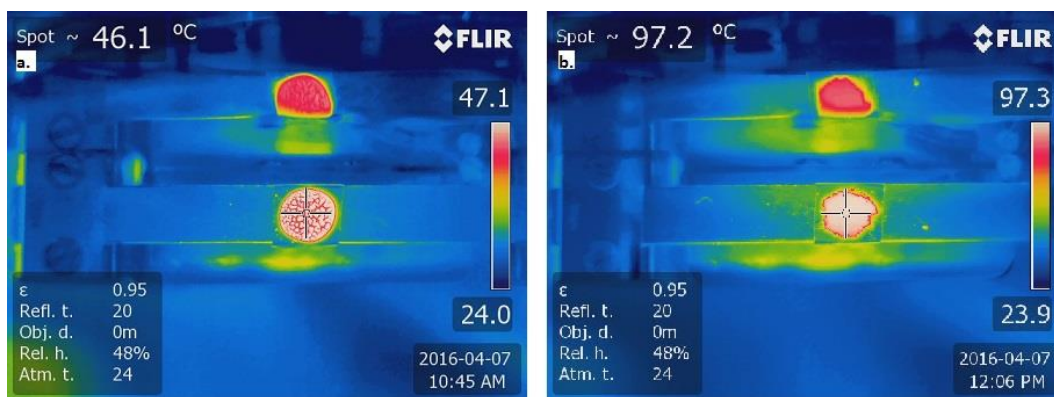


Figura 3.14. Risultati della termocamera.

3.4. Risultati e discussione

Lo studio si è articolato in diverse fasi. La prima di queste consiste nell'analisi dell'argilla Vincon in diffrazione da polveri, tratta con additivi chimici aventi concentrazioni crescenti; il caolino è stato impiegato come termine di paragone, pur non avendo alcune proprietà di intercalazione, proprie, invece, dell'argilla Vincon. In una seconda tornata di misure si è guardato il comportamento dell'argilla Vincon ancora umida e trattata con diversi superfluidificanti in percentuali crescenti. I due set di misure –a secco e a umido– sono stati condotti in parallelo, ma per una maggiore comprensione si è deciso di trattarli separatamente durante la discussione dei dati.

Successivamente, l'argilla Vincon è stata misurata in diffrazione in situ con temperature crescenti. Infine, si è deciso di eseguire una serie molto dettagliata di test di mini-slump: in tal modo i dati di adsorbimento e della diffrattometria sono stati sia confermati che integrati. Le misure con spettrometria infrarossa sono state eseguite come ulteriore termine di paragone per le misure in diffrattometria.

3.5. Dati di adsorbimento

I dati di adsorbimento, in cui il dosaggio del polimero rispetto al peso dell'argilla Vincon viene relazionato con la percentuale di adsorbimento, sono stati forniti dalla *Mapei S.p.A.* e sono mostrati in **Fig. 3.15**. Le argille sono state messe a contatto con i polimeri preparando sospensioni di argilla-polimero in soluzioni di acqua di cemento simulata (SPS), secondo un rapporto di soluzione/argilla di 16.67. La sospensione è poi stata mantenuta in agitazione cinque minuti a temperatura ambiente –in modo da simulare quanto effettivamente avviene in condizioni di lavoro normali- e successivamente filtrata. Le concentrazioni di polimero nella soluzione di partenza senza argilla e nell'eluato della sospensione sono state misurate tramite GPC (Gel Permeation Cromatography).

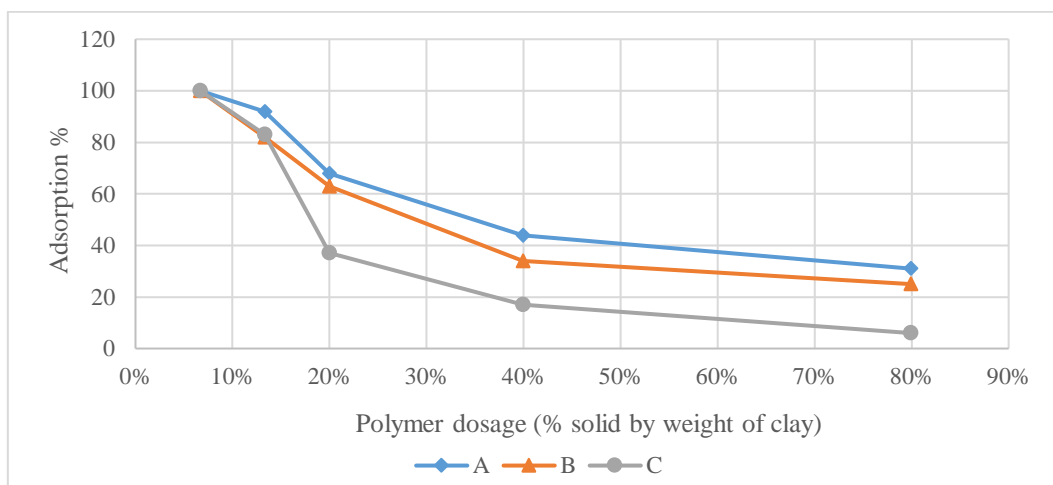


Figura 3.15. Percentuale di adsorbimento del polimero in funzione del dosaggio dello stesso; il dosaggio viene espresso come percentuale del solido sul peso dell'argilla.

Dal grafico si evince che per bassi dosaggi di polimero si ha un elevato adsorbimento da parte dell'argilla Vincon; aumentando il dosaggio si nota un netto decremento dell'adsorbimento percentuale.

Un altro modo di vedere l'adsorbimento viene mostrato in **Fig. 3.16**, in cui il dosaggio del polimero –sempre espresso rispetto al peso dell'argilla- è relazionato alle moli adsorbite.

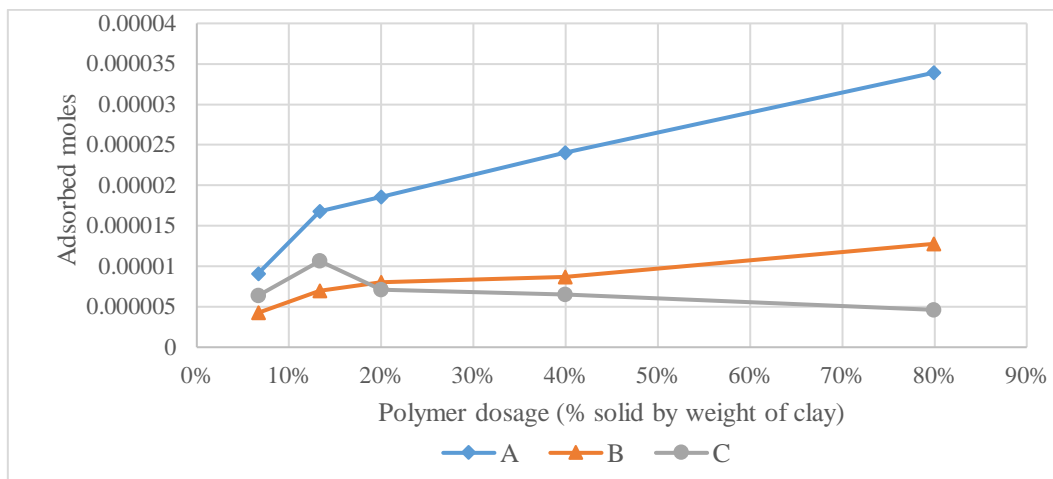


Figura 3.16. Moli di polimero adsorbite in funzione del dosaggio di polimero.

Il numero di moli adsorbite è nettamente superiore per il polimero A e si vede come il trend sia quello di un costante aumento dell'adsorbimento. In controtendenza, invece, è l'adsorbimento delle moli con il polimero C: ad alti dosaggi del polimero, l'adsorbimento diminuisce.

Da quanto visto si può riassumere che: (1) per bassi dosaggi di polimero (< 10% sul peso dell'argilla), la percentuale di additivo adsorbita è del 100% per tutti e tre i polimeri presi in considerazione, mentre (2) aumentando il dosaggio del polimero, il più adsorbito in termini di moli risulta essere il polimero A; (3) per il polimero C diminuisce la quantità adsorbita, all'aumentare del dosaggio. Tuttavia, si nota un picco intorno a un dosaggio del 15%, comportamento dovuto a meccanismi di interazioni polimero-argilla differenti o a errori di misura.

3.6. Dati di diffrazione

L'argilla Vincon *tal quale*, come già accennato, presenta una distanza basale di 12.5 Å, corrispondente a quella di una montmorillonite sodica. Se si osserva l'evoluzione del pattern di diffrazione dell'argilla in condizioni umide (Rh 100%) (**Fig. 3.17**), in funzione dei tempi di essiccamento in aria –rispettivamente 5, 15, 30 minuti- si può notare come la distanza basale da 19 Å passi a 12.5 Å.

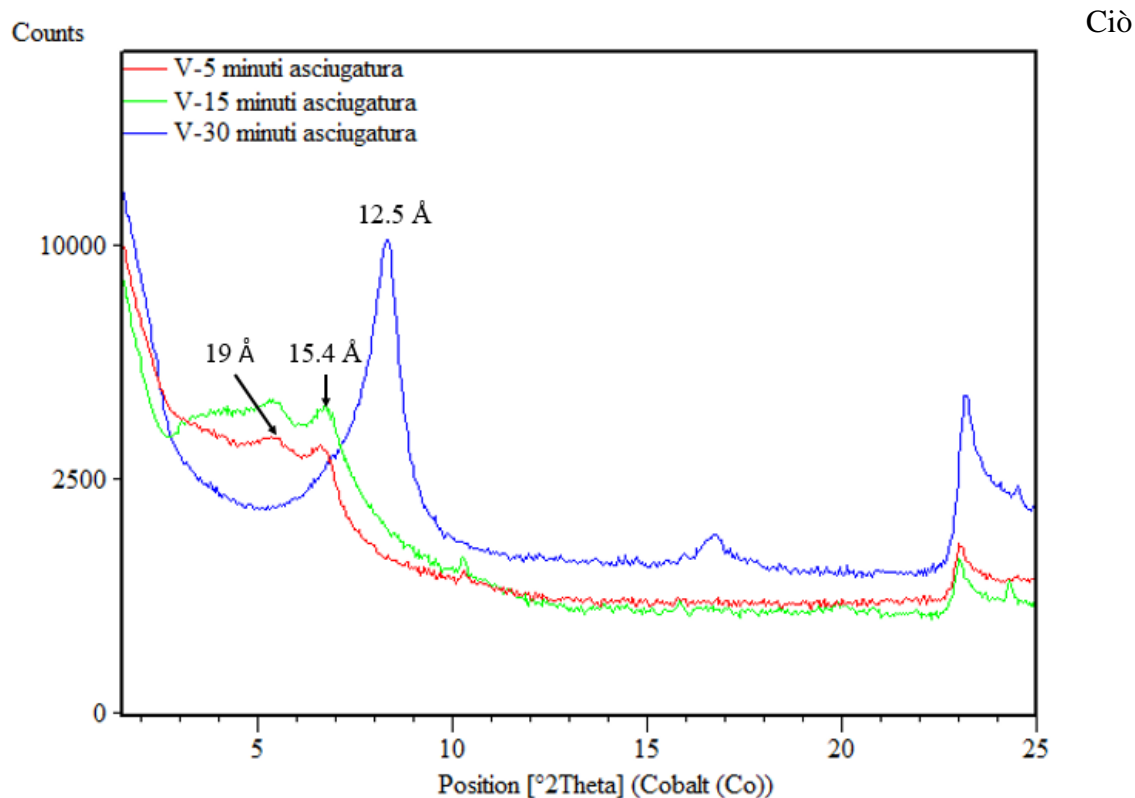


Figura 3.17. Pattern di diffrazione dell'argilla Vincon che da condizioni completamente umide (linea rossa) evolve sino a condizioni completamente secche (linea verde), passando per una fase intermedia (linea blu).

suggerisce che la distanza basale sia fortemente legata al numero di molecole d'acqua presenti e quindi anche dai cationi interstrato che possono eventualmente entrare nella struttura della montmorillonite. Anche Velde e Meunier (2008) osservano l'allargamento della distanza basale in funzione del numero di strati d'acqua adsorbiti (**Tab. 3.2**).

Tabella 3.2. Variazione della distanza basale di una montmorillonite in relazione alle molecole d'acqua adsorbite (Velde & Meunier, 2008).

Number of molecule layers	c dimension (Å)
Hydration state	
Infinite	–
3 water layers	16.5 – 17
2 water layers	14 – 15
1 water layer	12.3
0 water layer	10

Il picco basale dell'argilla Vincon subisce cambiamenti sia nella posizione che nella forma, non solo in base al grado di umidità, ma anche in base alla soluzione con cui l'argilla viene messa a contatto. Quindi, a seconda che l'argilla Vincon interagisca con una soluzione satura di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (campione indicato come V-CH), con una soluzione di acqua di cemento (V-PS) o con una soluzione di acqua di cemento simulata (V-SPS), il risultato che si ottiene è differente (**Fig. 3.18**).

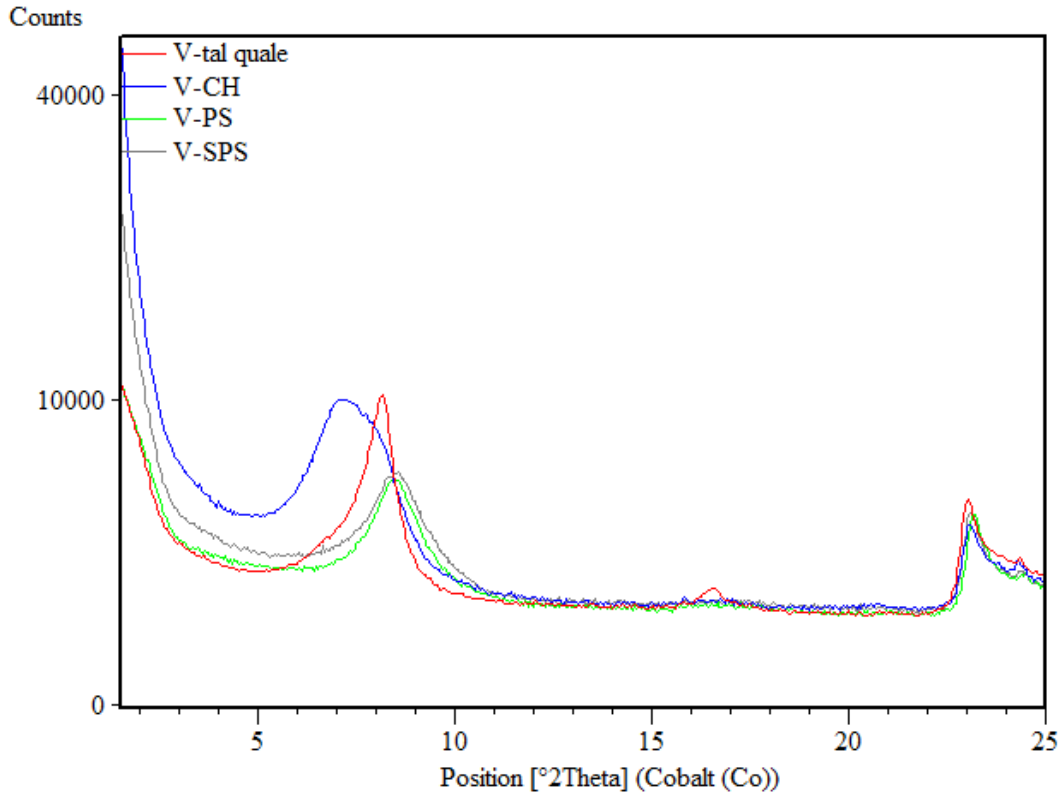


Figura 3.18. Comparazione dell'argilla Vincon tal quale (linea rossa) con l'argilla Vincon trattata con acqua di calce (V-CH, linea blu), con acqua di cemento (V-PS, linea verde) e con acqua di cemento simulata (V-SPS, linea grigia).

L'acqua di cemento simulata (SPS) ha un pH di 12.8 ed è stata preparata dissolvendo 1.72 g di $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 7.119 g di KOH, 4.76 g di K_2SO_4 e 9.956 g di Na_2SO_4 in un litro d'acqua. La composizione ionica (mmol/L) di questa soluzione sintetica è tipica di un cemento Portland disperso in acqua con rapporto w/c ≈ 4 : $\text{Ca}^{2+} = 10$ mmol/L; $\text{Na}^+ = 100$ mmol/L; $\text{K}^+ = 180$ mmol/L; $\text{OH}^- = 127$ mmol/L; $\text{S}^{2-} = 86$ mmol/L.

Il cambiamento sia nella forma che nella posizione dei picchi indica il sussistere del fenomeno dello scambio ionico, confermando le ottime proprietà di espansione dell'argilla Vincon. Infatti, da una distanza basale d_{001} : 12.5 Å della Vincon *tal quale* si notano i seguenti valori negli altri tre casi:

- Vincon trattata con acqua di calce (V-CH): $d_{001} = 14.5$ Å;
- Vincon trattata con acqua di cemento (V-PS): $d_{001} = 12.3$ Å;
- Vincon trattata con acqua di cemento simulata (V-SPS): $d_{001} = 12.2$ Å.

Il valore di espansione maggiore si registra quando la Vincon viene messa in contatto con l'acqua di calce. Infatti, l'acqua di calce comporta l'entrata nell'interstrato di ioni Ca^{2+} , i quali, avendo un doppio strato di molecole d'acqua di solvatazione, comportano il passaggio da 12.5 Å a 14.5 Å della distanza basale. Al contrario, se si osservano i diffrattogrammi dell'argilla Vincon messi a contatto con acqua di cemento e acqua di cemento simulata, si notano sia una diminuzione della distanza basale, sia un allargamento dei picchi, sinonimo che in essi sono presenti più contributi.

Un'ulteriore verifica dell'estrema variabilità dell'interstrato, viene fornita dalla prova di saturazione con glicole etilenico (**Fig. 3.19**): la d_{001} risulta essere di 17 Å circa. Si nota, inoltre, la comparsa di riflessi di ordine multiplo, il che suggerisce un grado elevato di impilamento degli strati, confermando ulteriormente come la maggior parte dell'interstrato sia occupata da molecole di glicole etilenico.

Se l'argilla Vincon viene trattata con acqua di cemento (V-PS), il glicole etilenico risulta meno efficace, dato che la d_{001} è di 15.7 Å (**Fig. 3.20**). Ciò suggerisce che il glicole etilenico venga adsorbito in misura minore, probabilmente a causa degli ioni introdotti durante il contatto con l'acqua di cemento.

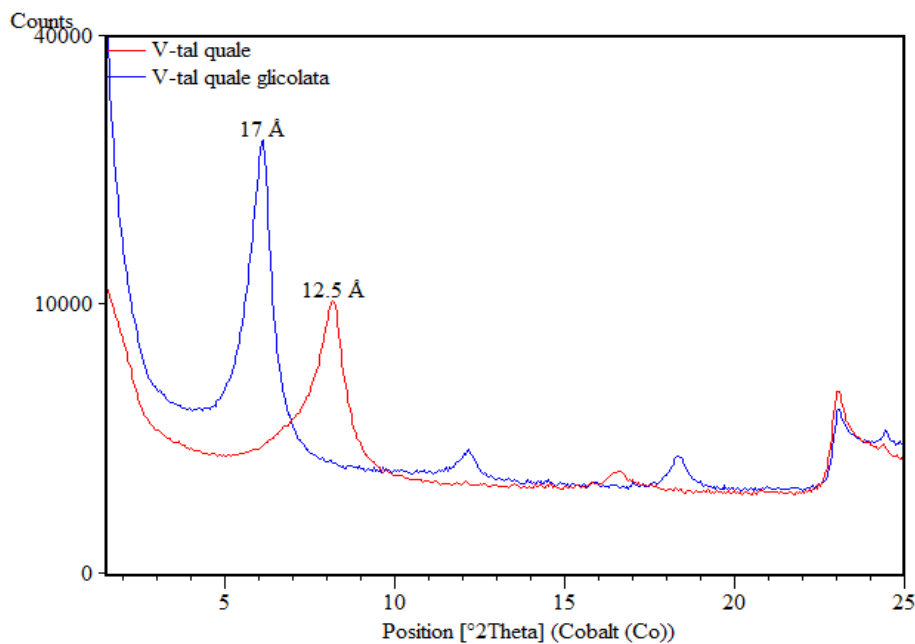


Figura 3.19. Confronto tra Vincon *tal quale* (linea rossa) e Vincon glicolata (linea blu).

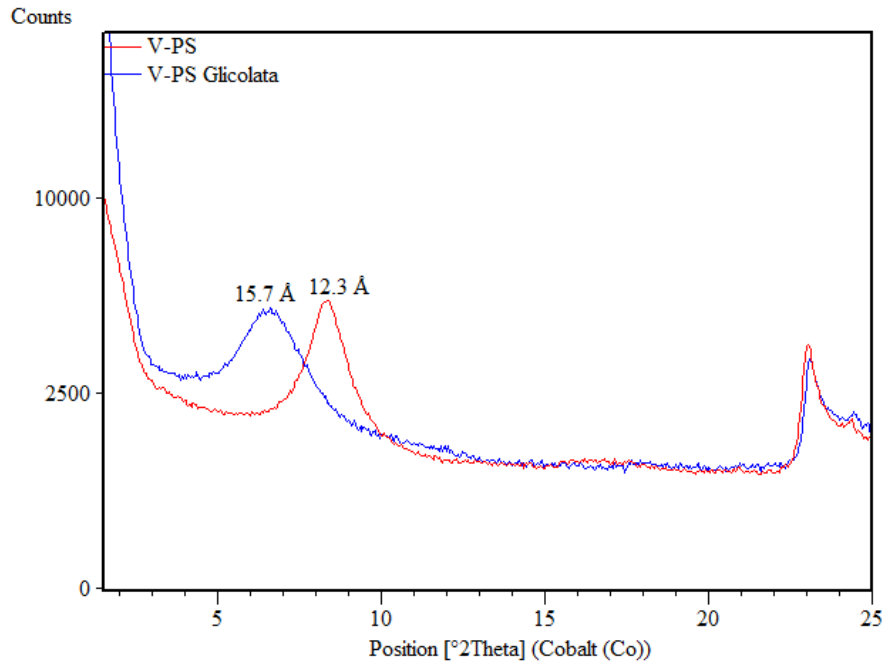


Figura 3.20. Confronto tra l'argilla Vincon trattata con acqua di cemento (linea verde) e acqua di cemento glicolata (linea blu).

Wu e Liao (2015), hanno confermato come la distanza basale delle montmorilloniti sia fortemente influenzata dalla presenza di cationi nell'interstrato. Da studi di diffrazione a raggi X, hanno osservato come i d-spacing di montmorilloniti calciche, sodiche e potassiche siano rispettivamente di 14.95 Å, 12.66 Å, 10.46 Å. Si tratta di valori simili a quelli trovati in questo lavoro. I valori di spaziatura legati alla glicolazione osservati sono in linea anche con quanto visto da Velde e Meunier, (2008) (**Tab.3.3**).

Tabella 1.3. Variazione della distanza basale in funzione degli strati di glicole adsorbiti (Velde, 1995).

Number of molecule layers	c dimension (Å)
Ethylene glycol saturation state	
2 glycol layers	16.9 – 17.1 16.4 – 16.6 16.1
1 glycol layer	14.3 – 15.2
0 glycol layer	10

3.6.1. Intercalazione del polimero A nella struttura dell'argilla Vincon

Il primo polimero impiegato è stato il polimero A, con argilla Vincon pretrattata con acqua di calce, acqua di cemento e acqua di cemento di simulata. I campioni sono stati fatti seccare in aria ad umidità relativa controllata ($R_h \approx 40\%$).

Le misure in diffrazione per la serie di campioni trattati in acqua di calce hanno mostrato il progressivo spostamento del picco basale verso sinistra (**Fig. 3.21**), in concomitanza dell'aumento della concentrazione del polimero nella sospensione. Le distanze basali per A-3.3%, A-6.7%, A-10%, A-13.3%, A-16.7%, A-20% sono rispettivamente: 12.6 Å, 12.9 Å, 13.9 Å, 14.4 Å, 16.8 Å e 17.4 Å. La percentuale indica la percentuale di attivo su 100 g di argilla.

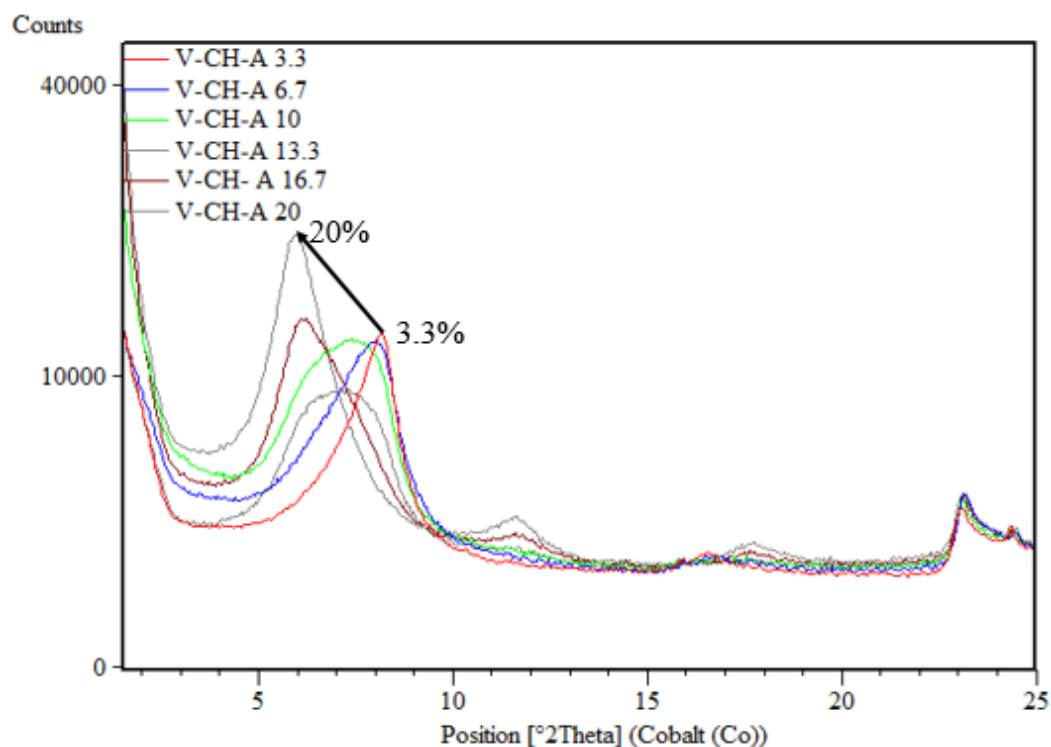


Figura 3.21. Diffrattogrammi dell'argilla Vincon trattata con acqua di calce (V-CH) e concentrazioni crescenti di polimero A.

Il cambiamento nella forma del picco diviene evidente con il 10% di concentrazione di polimero (linea verde in **Fig. 3.21**). Entro il picco si nota la presenza di tre diversi contributi di distanze interplanari: 12-13 Å, 14-15 Å e 16-17 Å. Con concentrazioni

inferiori a 20%, il picco è composto dalla somma dei tre contributi (**Fig. 3.22**), mentre con concentrazioni maggiori il contributo 12-13 Å scompare. Si osserva, quindi, un aumento della distanza interplanare in concomitanza dell'aumento della concentrazione del polimero, come osservato anche da Svensson e Hansen (2010) e Sczerba e Klapyta (2014). Il progressivo aumento della distanza basale è legato all'entrata nell'interstrato delle catene del polimero; infatti, partendo da una situazione iniziale di 12.5 Å - nell'interstrato sono maggiormente presenti ioni sodio- la distanza basale passa a 14.41 Å e 17.3 Å, testimoniando l'entrata di PEG a formare dapprima un unico strato nell'interlayer dell'argilla e successivamente un doppio strato di PEG.

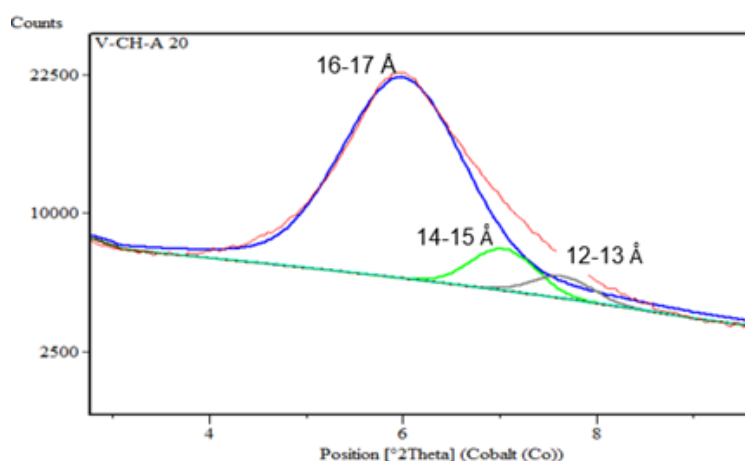


Figura 3.22. Contributi nel picco basale della Vincon messa a contatto con l'additivo A per concentrazioni del 20% sul peso dell'argilla.

Nel caso in cui l'argilla Vincon venga trattata con acqua di cemento (**Fig. 3.23**), il picco basale cambia: infatti la d_{001} con 20% di additivo è di 14.4 Å e non più di 17.4 Å (**Fig. 3.24**). Ciò suggerisce che l'additivo intercali di più nella Vincon trattata con acqua di calce.

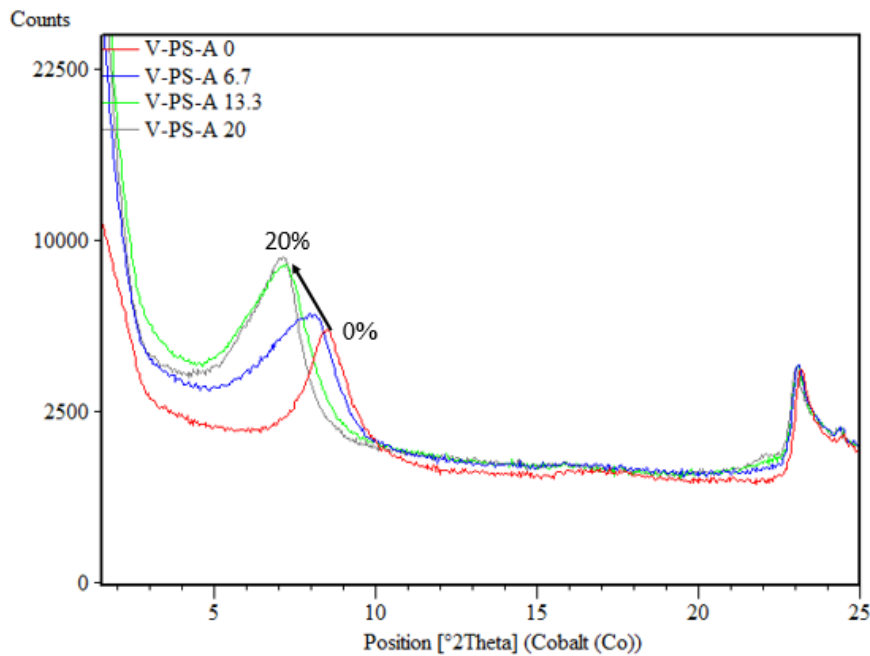


Figura 3.23. Pattern d'evoluzione del picco basale della Vincon in acqua di cemento (V-PS) e additivo A in quantità crescente.

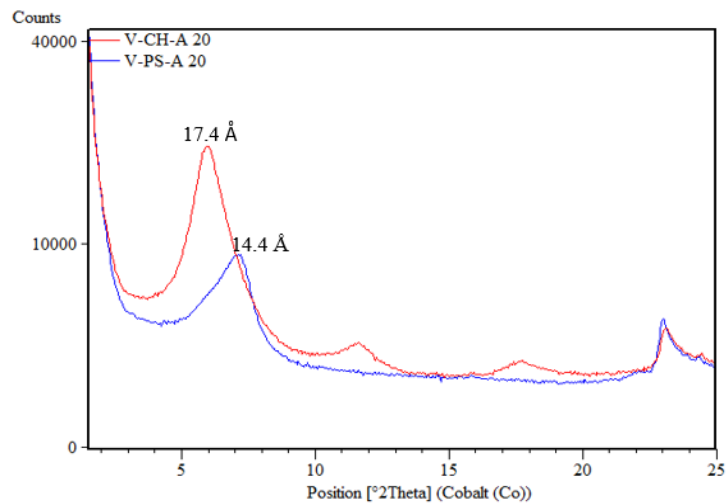


Figura 3.24. Confronto tra Vincon con 20% di polimero A in acqua di calce (linea rossa) e in acqua di cemento (linea blu).

Ulteriori misure effettuate sulla Vincon (**Fig. 3.25**) trattata con acqua di cemento simulata (V-SPS) e con quantitativi di additivo ancora più elevati (40% e 79.9%) mostrano come il picco che descrive la montmorillonite sia più largo e abbia un maggiore d-spacing, che passa a 16.6 Å (linea verde in **Fig. 3.25**), pur non arrivando agli stessi valori del campione trattato con acqua di calce e con concentrazione di polimero A del 20%.

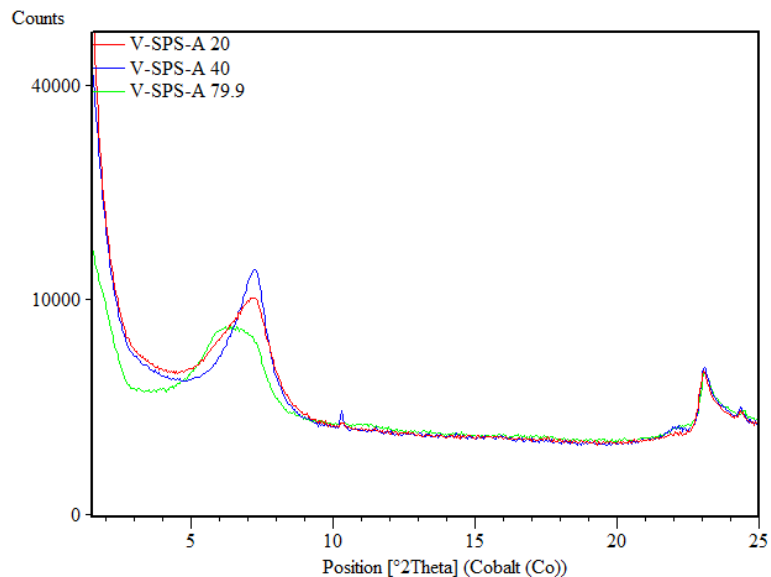


Figura 3.25. Diffrattogrammi comparativi per elevate concentrazioni di additivo A di campioni trattati con acqua di cemento di simulata.

Un'analisi dettagliata del picco basale mostra come i contributi nel picco siano sempre tre; individuando, in tal modo, tre famiglie di distanza basale: 12-13 Å, 14-15 Å e 16-17 Å. La terna di valori si ripete in modo pressoché costante per tutti i superfluidificanti, anche per l'A-50 in SPS. In **Fig. 3.26** si vede proprio questo polimero –in concentrazione del 40%- e i contributi delle distanze basali 14-15 Å e 16-17 Å; gli effetti di intercalazione sono pressoché identici a quelli del polimero A.

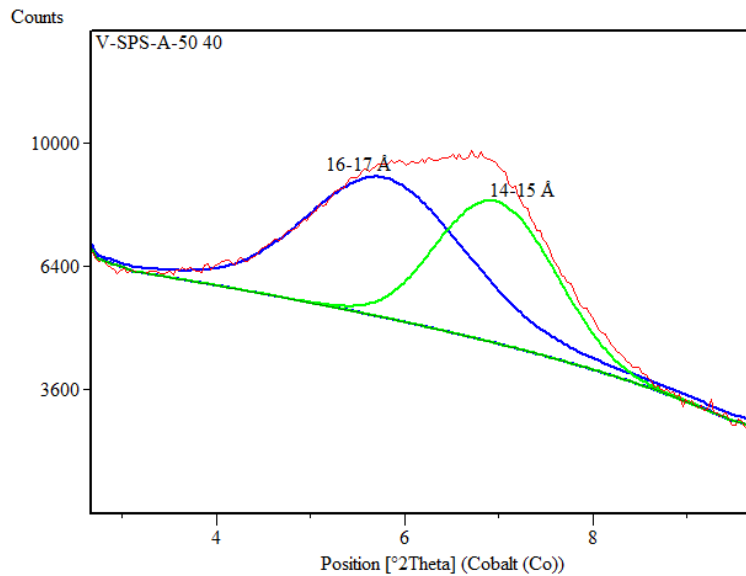


Figura 3.26. Picco basale dell'argilla Vincon trattata con il polimero A-50; gli effetti sono quasi identici a quelli dell'additivo A.

Infine, è stato analizzato anche il Caolino G30M, in modo da verificare eventuali effetti di intercalazione. Dalla **Fig. 3.27** si evince in modo chiaro che il polimero A non intercala, osservazione in accordo con quanto osservato da Lei e Planck (2014): l'adsorbimento, per il caolino, è solamente superficiale ed assolutamente minoritario se paragonato a quello delle montmorilloniti.

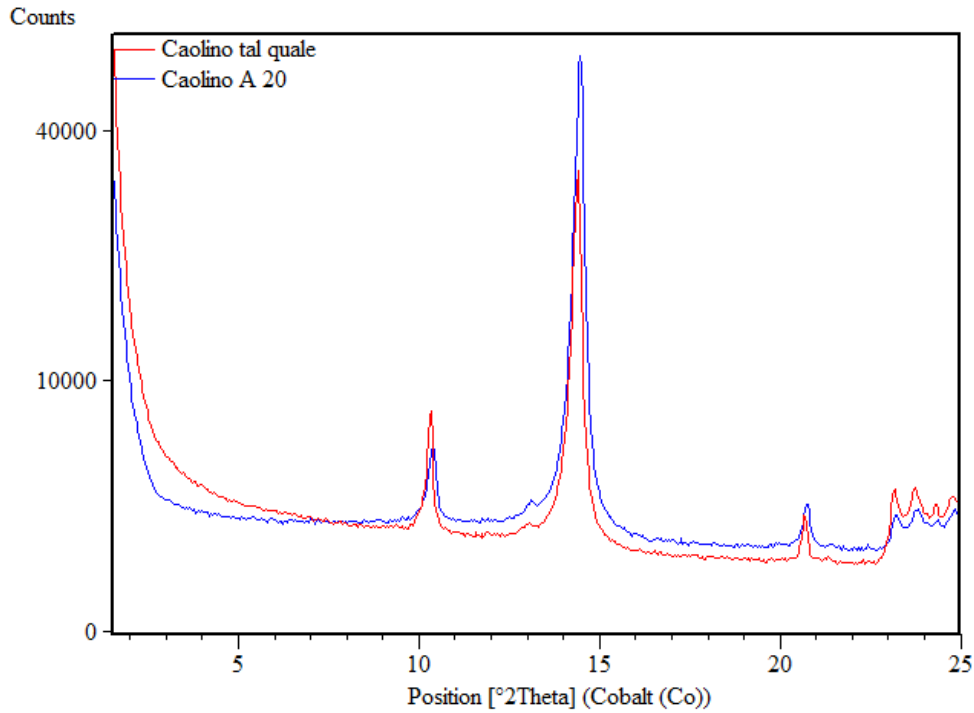


Figura 3.27. Confronto tra il caolino *tal quale* (linea rossa) e il caolino trattato con il polimero A (linea blu). Il picco a $10.3^{\circ}2\theta$ è quello dell'illite, mentre quello a $14.4^{\circ}2\theta$ è quello della caolinite.

3.6.2. Intercalazione del polimero C nella struttura dell'argilla Vincon

L'argilla Vincon messa a contatto con acqua di cemento simulata e il polimero C mostra variazioni del picco basale analoghe a quelle osservate per il polimero A (**Fig.3.28**). Anche in questo caso il dosaggio dell'additivo è andato aumentando, sino ad arrivare a 79.9% di concentrazione su 100 g di argilla. I picchi sono molto allargati e per una concentrazione di 6.7% la distanza basale è di 12.5 Å, mentre per una concentrazione di 79.9% la distanza basale è di 14.4 Å, ma con spalla a 17.3 Å.

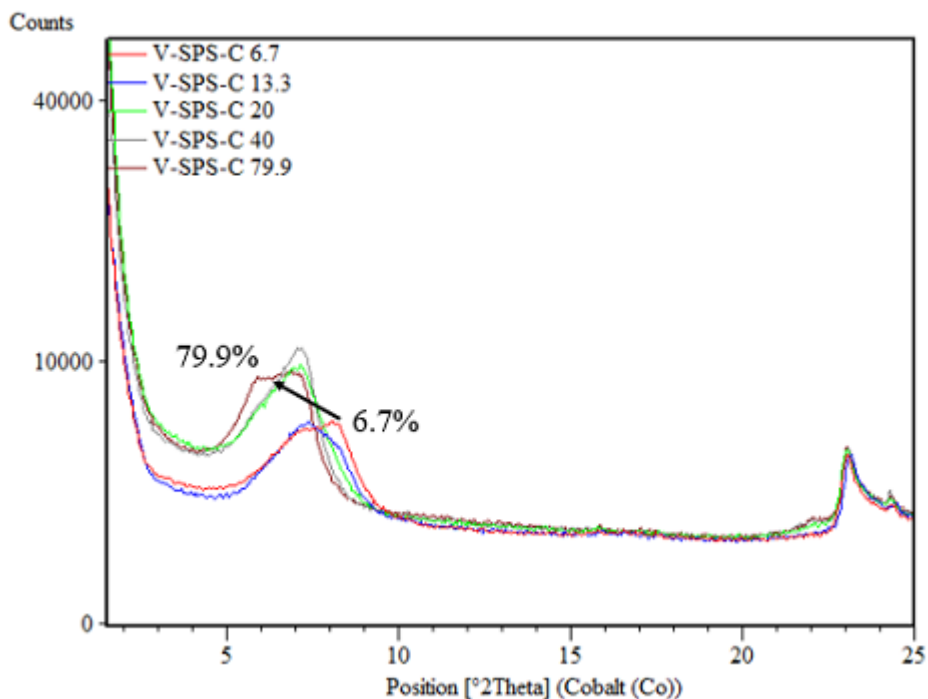


Figura 3.28. Diffratogrammi dell'argilla Vincon trattata con acqua di cemento simulata e quantitativi crescenti di polimero C.

Appare evidente, anche in questo caso, la presenza di tre famiglie di contributi all'interno del picco, ciascuna delle quali rispecchia le fasi di adsorbimento del polimero C, in accordo con quanto detto da Svensson e Hansen (2010) e Sczerba e Klapyta (2014). Il grafico in **Fig. 3.29** mostra l'evoluzione delle tre famiglie di distanza basale in rapporto alla concentrazione del polimero su 100 g di argilla.

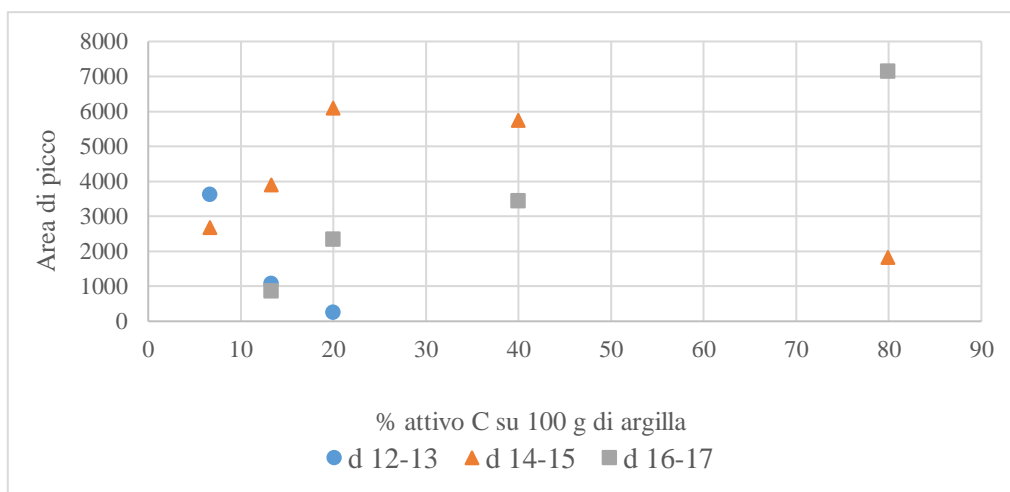


Figura 3.29. Andamento delle aree di picco in relazione alla concentrazione del polimero C in soluzione.

Dal grafico si nota come la famiglia d:12-13 Å scompaia quasi subito. La famiglia d: 14-15 Å, invece, dopo un iniziale aumento, registra un calo dell'area di picco, in quanto si assiste allo sviluppo della famiglia d: 16-17 Å.

3.6.3. Intercalazione del polimero B nella struttura dell'argilla Vincon

Un comportamento analogo al precedente si riconosce anche quando viene impiegato il superfluidificante B, in sospensioni di argilla in acqua di cemento simulata (**Fig. 3.30**). Si nota un d_{001} : 12.5 Å per 6.7% di concentrazione e un d_{001} : 17.5 Å per 79.9% di concentrazione.

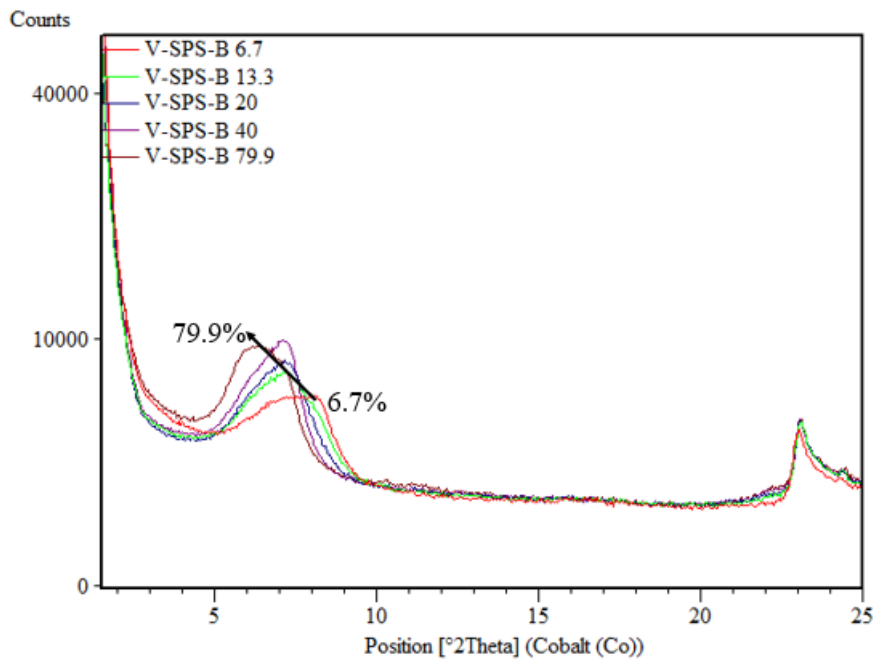


Figura 3.30. Evoluzione del picco basale della Vincon trattata con acqua di cemento simulata e quantitativi crescenti di polimero B.

Come per il polimero C, anche il polimero B mostra gli stessi andamenti delle aree di picco (**Fig. 3.31**).

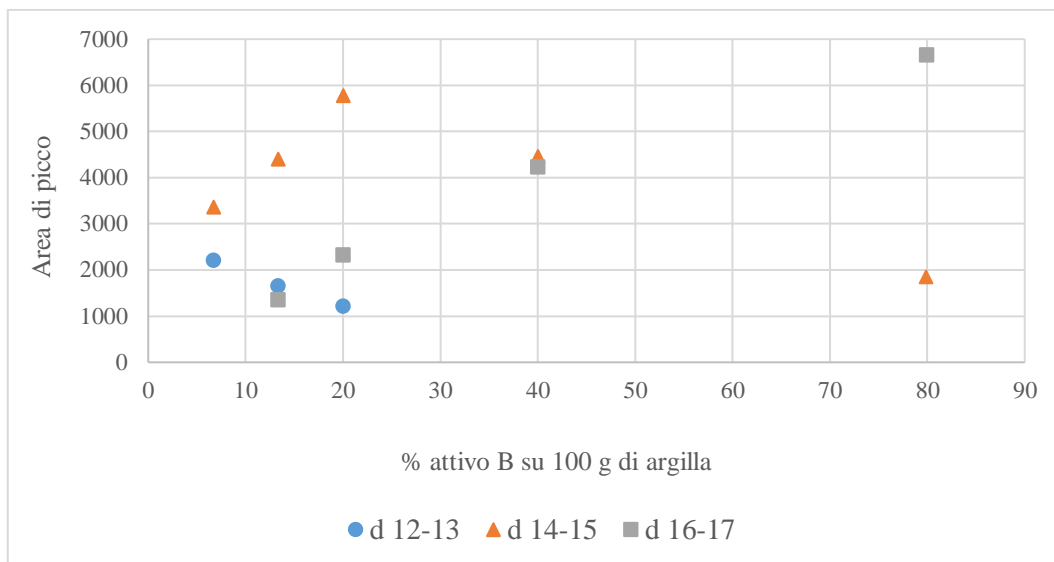


Figura 3.31. Andamento delle aree di picco in relazione alla concentrazione del polimero B in soluzione.

Un altro modo di vedere il dato di **Fig. 3.31** è quello in **Fig. 3.32**: tramite un'analisi qualitativa si vede l'evoluzione delle famiglie di distanze interplanari in relazione all'aumento della concentrazione del polimero. La famiglia di piani basali 12-13 Å è visibile per dosaggi di polimero inferiori a 20%, dopodiché i contributi delle famiglie 14-15 Å e 16-17 Å diventano predominanti.

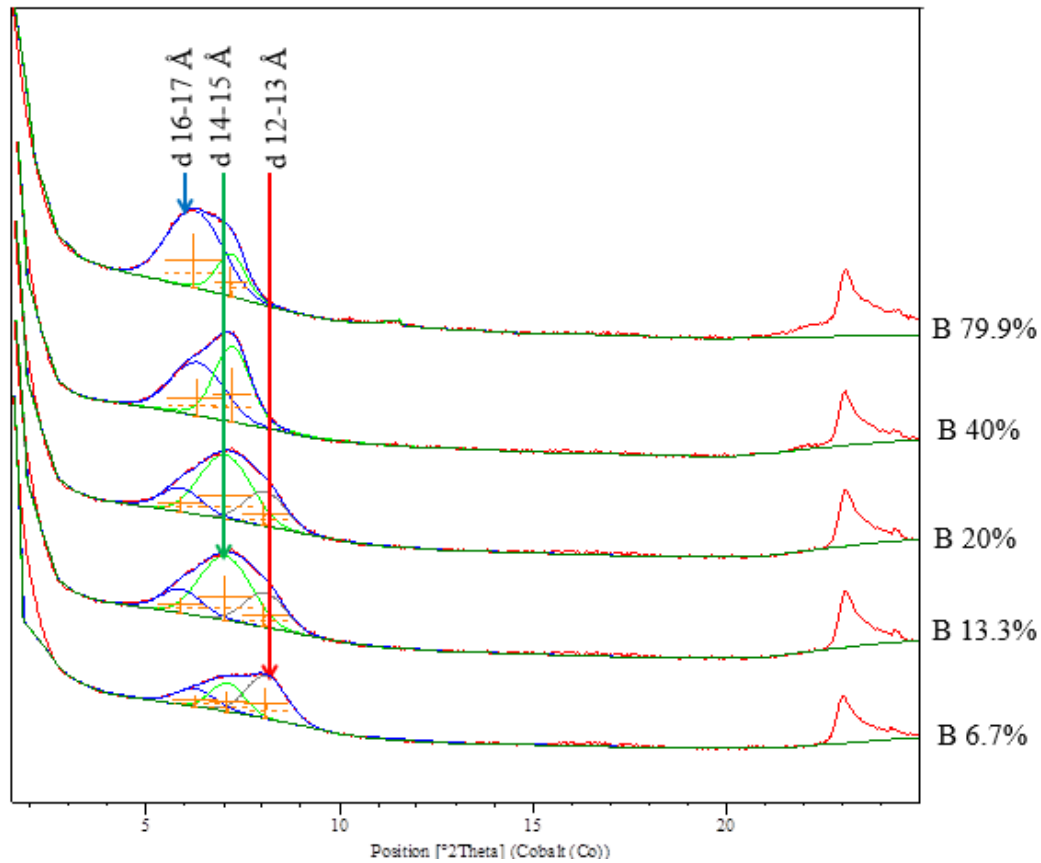


Figura 3.32. Evoluzione dei diversi contributi nel picco basale dell'argilla Vincon trattata in SPS con quantitativi crescenti di additivo B.

La diffrazione con la Vincon trattata con polimero B purificato non ha dato differenze sostanziali (**Fig. 3.33**): gli effetti di intercalazione sono pressoché identici per i due campioni trattati in SPS con 40% di polimero. Inoltre, in tutti e due i casi si nota il contributo delle distanze interplanari 14-15 Å e 16-17 Å.

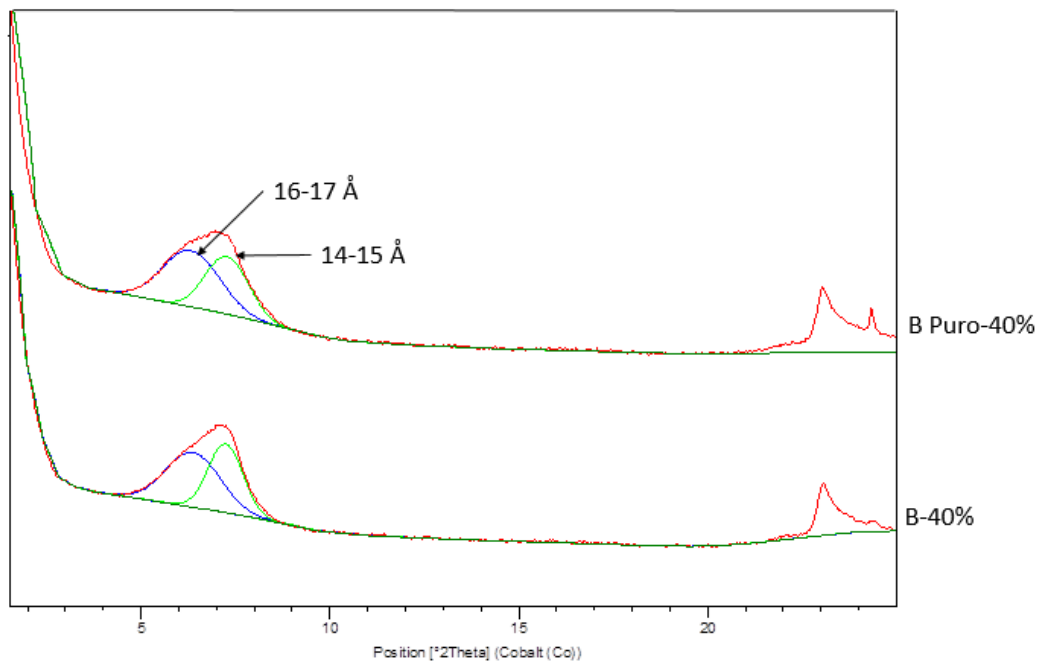


Figura 3.33. Comparazione degli effetti dei due contributi 14-15 Å e 16-17 Å nell'argilla Vincon in SPS e trattata con polimeri B e B puro in pari quantità.

3.6.4. Intercalazione del polimero D nella struttura dell'argilla Vincon

Il comportamento del polimero D è differente dai precedenti superfluidificanti, a causa della diversa natura chimica e strutturale –non è, infatti, un PCE-. In questo caso, si nota un incremento della distanza basale sino a 14.4 Å, valore che poi si assesta per non evolvere ulteriormente (**Fig. 3.34**). L'argilla Vincon è stata trattata con acqua di cemento simulata.

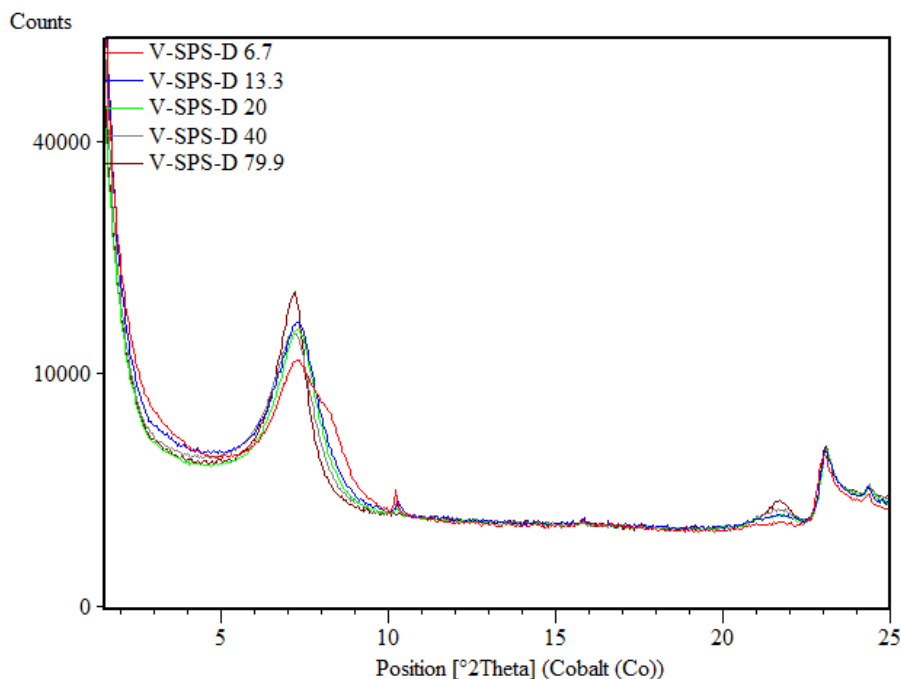


Figura 3.34. Diffrattogramma della Vincon trattata con acqua di cemento simulata (SPS) messa a contatto con l'additivo D.

3.6.5. Diffrazione da polveri dell'argilla Vincon umida

Le misure dell'argilla Vincon in umido ($R_h \cong 100$) hanno mostrato un certo margine di incertezza legato alla presenza dell'acqua. Tuttavia si è potuto vedere con chiarezza come la presenza di acqua modifichi in modo importante la distanza basale. Infatti, la pellicola d'acqua, che nei primissimi minuti ricopre l'argilla, maschera il contributo dell'argilla stessa, per cui sembra che il campione non abbia picchi. La mancata osservazione dei picchi di diffrazione per il campione umido è causata dalla geometria con cui si studia il campione: il basso angolo di incidenza ($2^\circ - 5^\circ \theta$), la radiazione scarsamente penetrante e la formazione di una pellicola di acqua sulla superficie del campione non consentono una penetrazione sufficiente affinché l'argilla possa essere irraggiata. Tali fattori concorrono, quindi, nel non fare vedere i contributi dell'argilla nei primi minuti di analisi diffrattometrica. Quanto descritto è schematicamente rappresentato in **Fig. 3.35**, in cui si vede come il basso angolo d'incidenza e la radiazione non penetrante comportino l'interazione dei raggi X incidenti con la sola pellicola d'acqua superficiale.

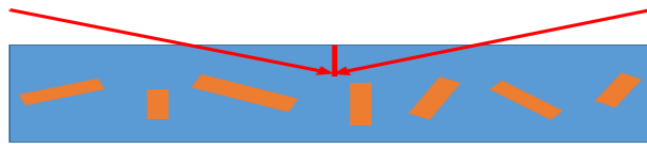


Figura 3.35. Schema esemplificativo delle condizioni di misura su paste di argilla in condizioni umide. I rettangoli arancio rappresentano l'argilla, mentre le linee rosse rappresentano la radiazione incidente a basso angolo.

Un'altra osservazione da fare è legata al fatto che le misure in umido non comportano cambiamenti nella distanza basale, infatti, in **Fig. 3.36**, il picco della montmorillonite, per con una concentrazione del 20% di polimero A, non cambia di posizione. La variazione di intensità è legata alla progressiva scomparsa della pellicola d'acqua superficiale in seguito ad asciugatura del campione.

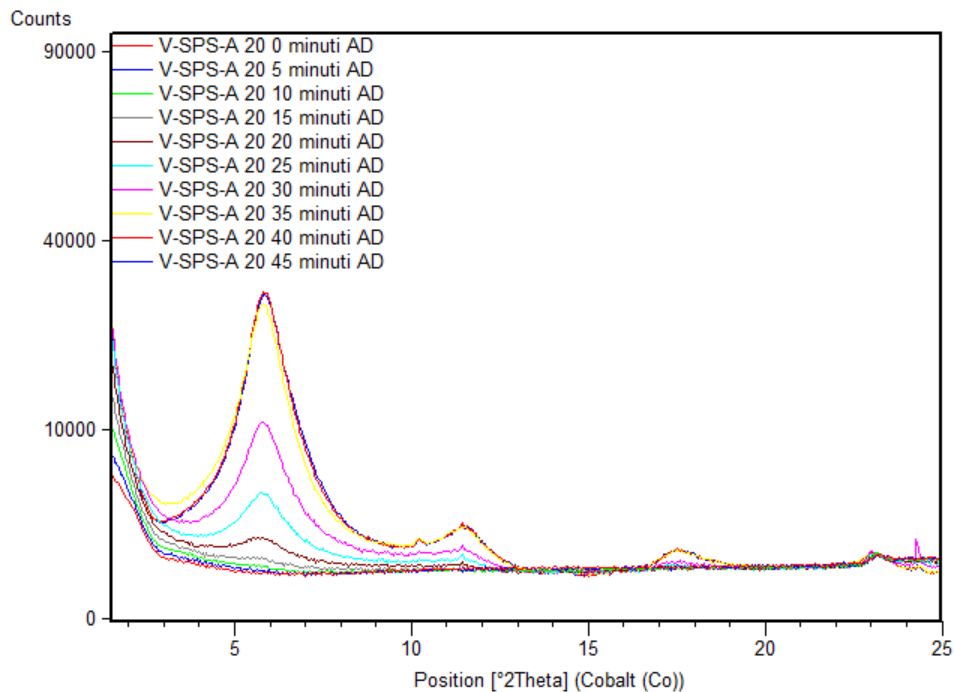


Figura 3.36. Diffrattogramma dell'argilla Vincon misurata in umido e progressivamente asciugata, preparata in SPS e con un quantitativo di polimero A del 20%.

3.6.6. Misure di diffrazione in camera calda (HT-XRD)

L'analisi in diffrazione da polveri in camera calda è stata affrontata in modo tale da poter osservare il comportamento dell'argilla Vincon non intercalata e intercalata con i diversi polimeri quando sottoposta a trattamento termico sino a 400°C. L'argilla è stata trattata con acqua di cemento simulata. I risultati delle misure per l'argilla Vincon trattata in SPS senza polimeri (V-SPS) sono mostrati in **Fig. 3.37**. Il *modus operandi* di queste misure è in accordo con quello impiegato da Zampori et al. (2012).

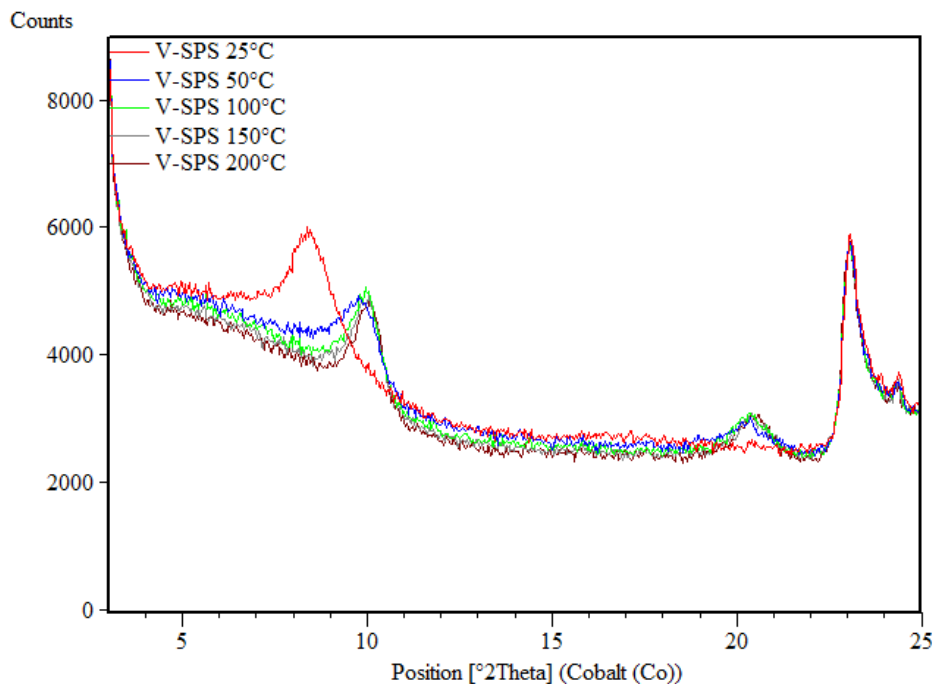


Figura 3.37. Diffratogramma dell'argilla Vincon in SPS trattata termicamente.

Il plateau che si nota a basso angolo è legato a una disomogeneità nella stesura del campione al di sopra della placchetta di platino e alla geometria radente con cui i raggi X incidono il campione. A 50°C (linea blu in **Fig. 3.37**) si nota il collasso del picco della montmorillonite e un suo spostamento a destra ($d \cong 10 \text{ \AA}$), sintomo di perdita di acqua debolmente legata nell'interstrato.

HT-XRD su Vincon SPS a contatto con polimero A

I dati di diffrazione in temperatura del campione di argilla trattata in SPS con polimero A per una concentrazione del 20%, sono mostrati in **Fig. 3.38**. Il riflesso d_{001} principale ha spaziatura di 14 Å a temperatura ambiente (25°C) e fino a una temperatura di 250°C mantiene una spaziatura compresa tra 14.5-14.3 Å. Il collasso del picco avviene a una temperatura compresa tra 300-350°C; di conseguenza si forma un nuovo picco a destra avente d_{001} : 9.8 Å (**Fig. 3.39**). Appare evidente che il collasso del picco sia dovuto alla scomparsa per collasso termico del polimero. Un d-spacing di 9.8 Å corrisponde all'interspazio di una montmorillonite avente solo Na^+ e K^+ nell'interstrato (Wu, 2015).

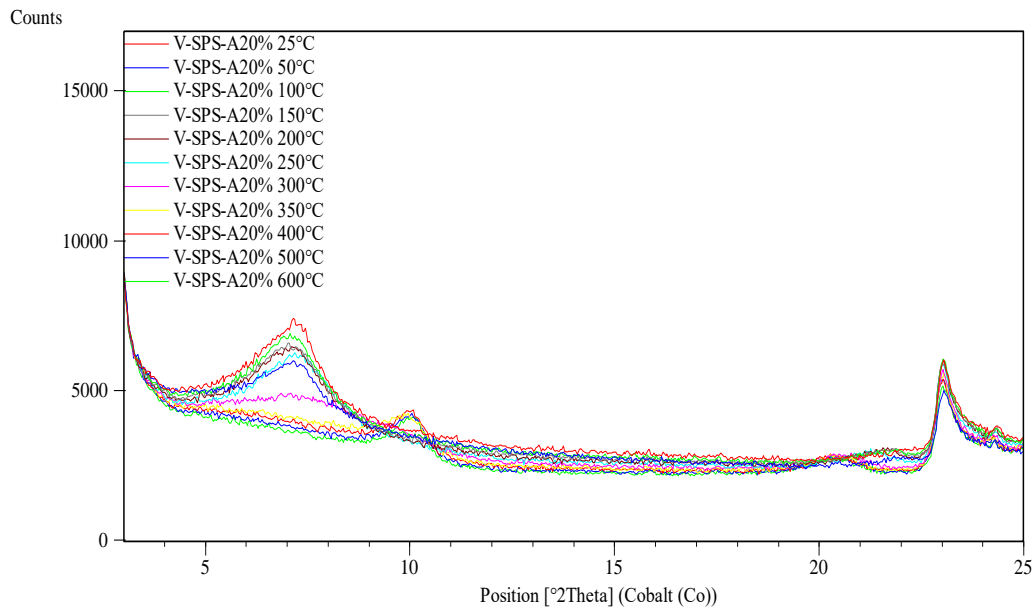


Figura 3.38. Diffratogramma dell'argilla Vincon in SPS trattata con 20% di additivo A.

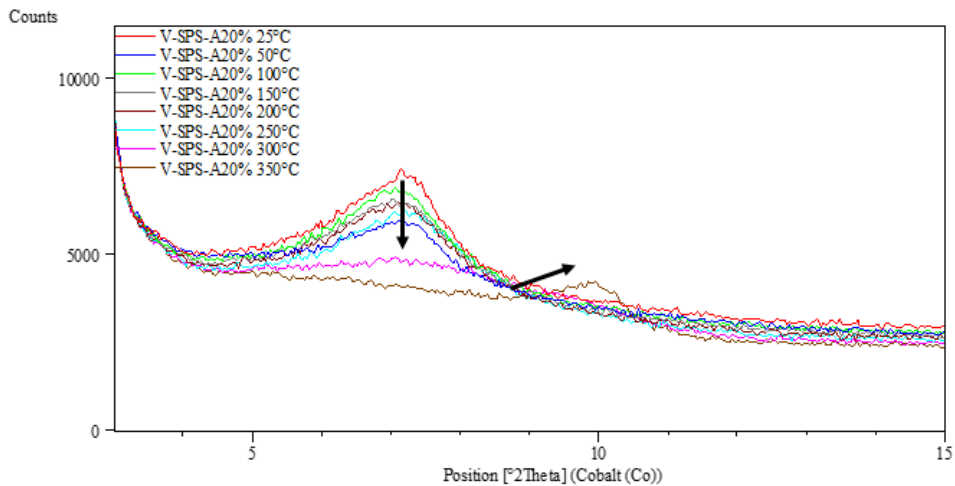


Figura 3.39. Particolare dell'evoluzione del picco basale dell'argilla Vincon: si nota il collasso del picco ad una temperatura compresa tra 250-300°C (linea viola) e la formazione di un nuovo picco a 350°C (linea marrone).

Tali misure confermano nuovamente l'estrema suscettibilità dell'interstrato delle montmorilloniti sia all'adsorbimento di molecole d'acqua sia di polimeri.

HT-XRD su Vincon SPS a contatto con polimero C

Questo set di misure (**Fig. 3.40**) ha confermato quanto visto precedentemente: tra i 300°C e i 400°C il polimero scompare a causa dell'aumento della temperatura.

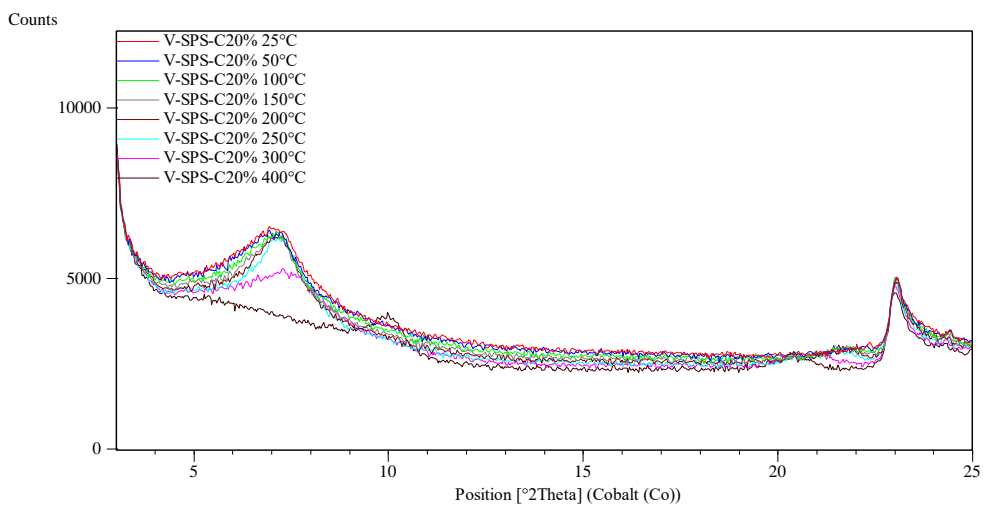


Figura 3.40. Diffattogramma dell'argilla Vincon trattata termicamente e preparata in SPS e con 20% di additivo C.

HT-XRD su Vincon SPS a contatto con polimero B

L'argilla Vincon preparata con acqua di cemento simulata e additivo B e trattata termicamente (**Fig. 3.41**), mostra, ancora una volta, un comportamento simile ai precedenti: il picco della montmorillonite collassa ad una temperatura compresa tra 200-300°C, mentre a 400°C si nota la formazione di un nuovo picco alla destra di quello precedente.

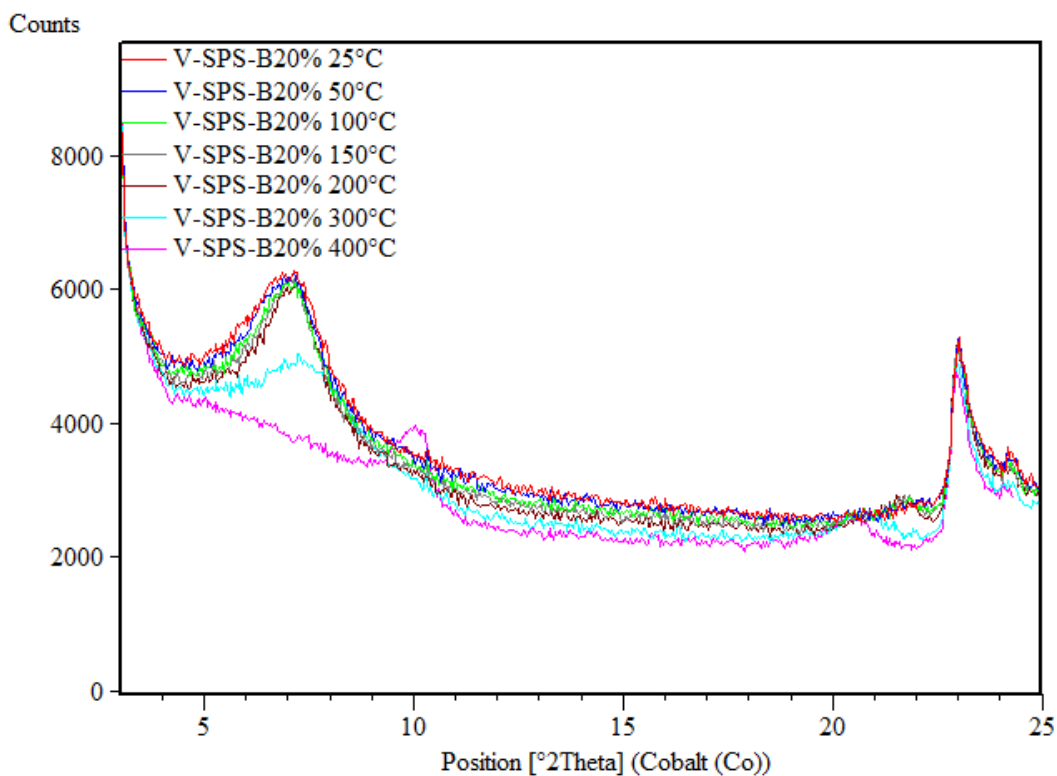


Figura 3.41. Diffrattogramma dell'argilla Vincon trattata termicamente e preparata in SPS e con 20% di additivo B.

3.6.7. Diffrazione da polveri con argilla Vincon e polimeri A a diverso peso molecolare

I polimeri di questa serie –A-L, A-M e A-H- hanno diverso peso molecolare ossia una diversa lunghezza del backbone metacrilico. Sono stati miscelati con argilla Vincon in soluzione SPS (rapporto acqua/argilla: 16.67) in un intervallo di concentrazioni compreso tra 3.33% e 13.33% sul peso dell'argilla. Le misure effettuate confermano quanto già visto per i polimeri precedentemente trattati: il picco basale viene scomposto in tre

componenti, corrispondenti a tre famiglie di distanze basali, le cui aree variano in funzione della concentrazione del polimero.

3.6.8. Argilla Vincon con polimero A-L

L'additivo A-L è strutturalmente analogo al polimero A. La preparazione è avvenuta mettendo a contatto la Vincon con acqua di cemento simulata e polimero a diverse concentrazioni (dal 3.3% al 13.3% sul peso dell'argilla). Anche in questo caso si nota la presenza di tre famiglie di contributi entro il picco basale della montmorillonite: 12-13 Å, 14-15 Å e 18-19 Å. Il grafico in **Fig. 3.42** mostra l'evoluzione dei tre contributi nel picco basale dell'argilla Vincon, in relazione alla loro area di picco e alla concentrazione del polimero. In **Fig. 3.43** si può osservare l'evoluzione delle aree di picco in funzione della percentuale di attivo.

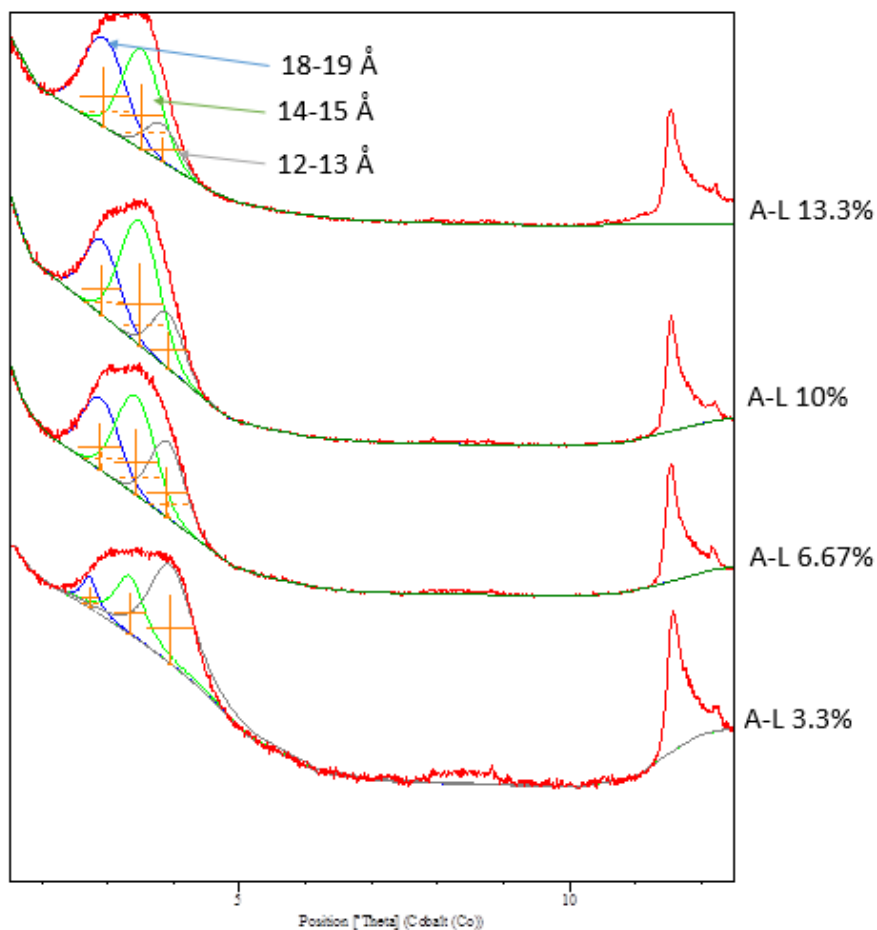


Figura 3.42. Evoluzione dei contributi nel picco basale della Vincon trattata con A-L in SPS.

Il contributo 12-13 Å subisce un decremento costante all'aumentare della concentrazione del polimero perché il suo apporto viene oscurato da quello degli altri due contributi. Il comportamento della famiglia di distanze basali 14-15 Å aumenta costantemente sino a subire un leggera flessione in corrispondenza di una concentrazione di polimero pari al 13.3%. Si tratta di un dato in linea con gli altri: all'aumentare della percentuale del polimero, il contributo in questione diminuisce, per lasciare spazio alla famiglia di distanze basali 18-19 Å, che invece mostra una crescita costante. Dal grafico, quindi, si evince che all'aumentare della concentrazione del polimero aumenta anche la distanza basale, suggerendo l'esistenza di tre fasi di sviluppo della spaziatura: la prima corrisponde ad uno stato base, in cui nell'interstrato sono presenti solamente cationi Na^+ e molecole d'acqua (**Fig. 3.44**). Nella seconda fase, la spaziatura aumenta a seguito dell'entrata delle componenti PEG del polimero a formare un monostrato (**Fig. 3.45**) e la terza corrisponde all'entrata di un secondo strato di PEG intercalato nell'argilla (**Fig. 3.46**). Data la spaziatura più elevata del terzo contributo -rispetto ai precedenti- si può immaginare che il polimero possa intercalare in modo non più parallelo alla superficie dello strato tetraedrico, bensì con una componente obliqua.

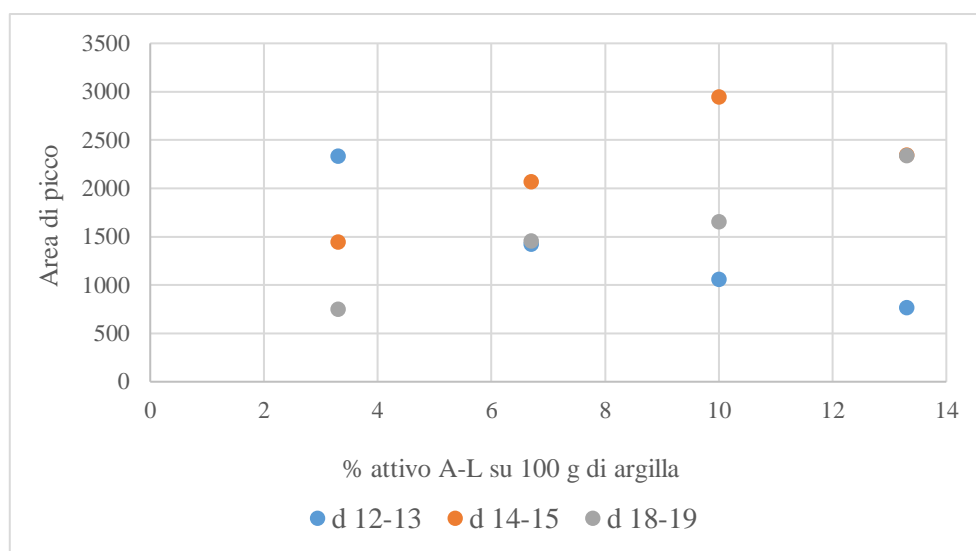


Figura 3.43. Andamento delle aree di picco in relazione alla concentrazione del polimero A-L in soluzione.

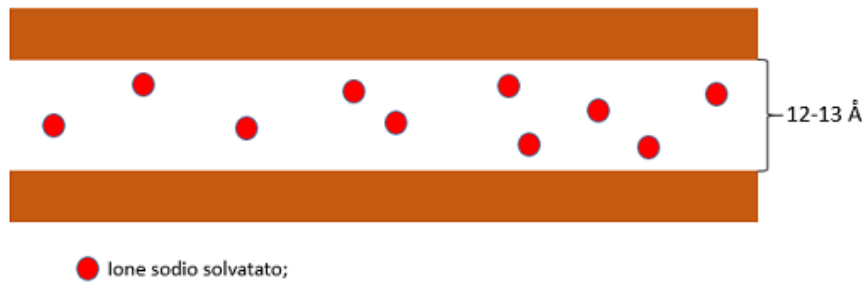


Figura 3.44. Stato iniziale dell'argilla Vincon, nel cui interstrato sono solamente presenti ioni di sodio Na^+ solvatati.

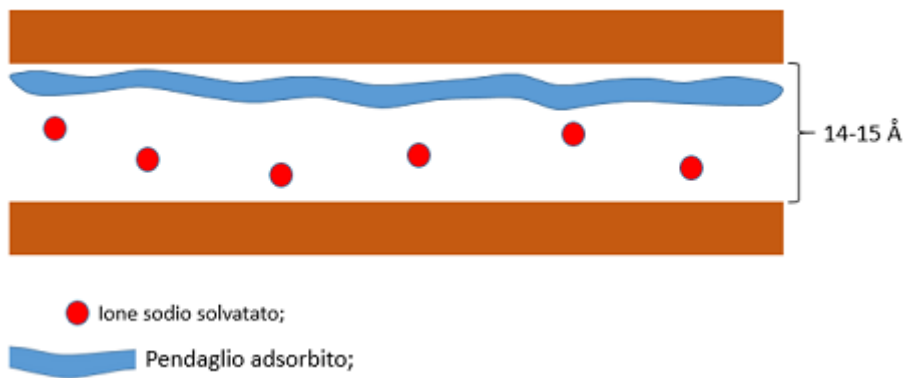


Figura 3.45. Interstrato dell'argilla Vincon dopo che nella soluzione viene aggiunto un polimero PCE. Un pendaglio si lega ad una delle superfici interne.

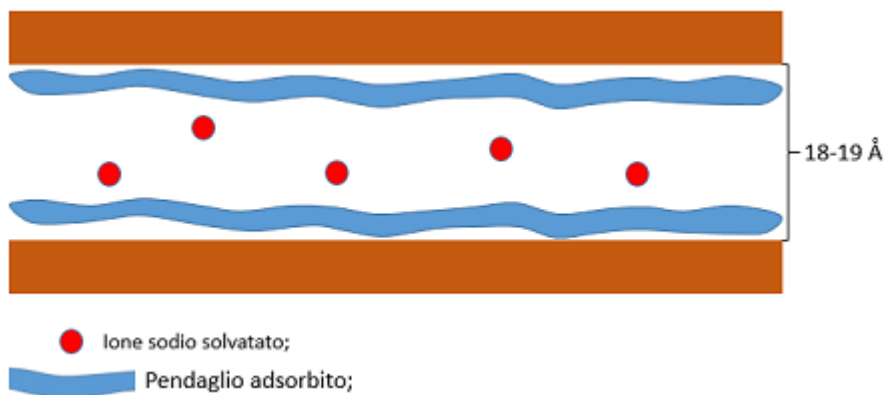


Figura 3.46. Interstrato dell'argilla Vincon dopo avere adsorbito un altro pendaglio; la spaziatura è massima.

3.6.9. Argilla Vincon con polimero A-M

L'argilla Vincon trattata con polimero A-M (**Fig. 3.47**) mostra un andamento leggermente diverso per la famiglia di distanze 14-15 Å (**Fig. 3.48**): l'area di picco aumenta costantemente. La famiglia di distanze 12-13 Å, come prima, diminuisce all'aumentare del dosaggio del polimero, mentre la famiglia 18-19 Å aumenta con il dosaggio.

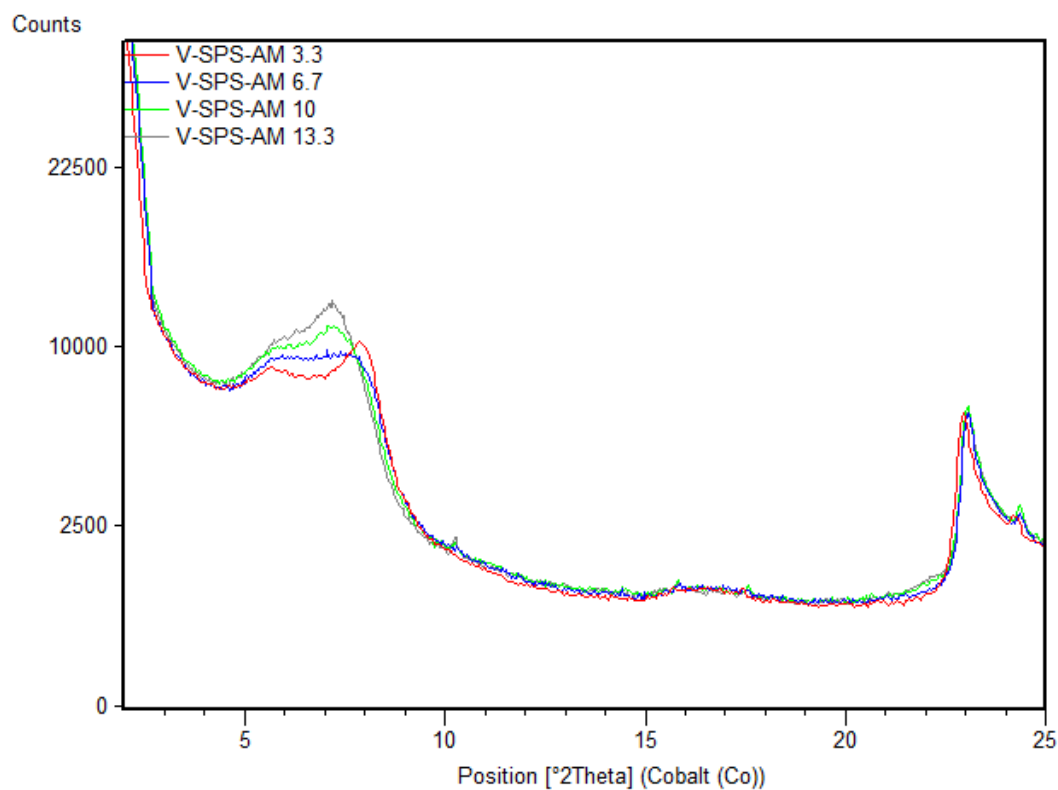


Figura 3.47. Diffrattogramma dell'argilla Vincon preparata in SPS e messa a contatto con l'additivo A-M.

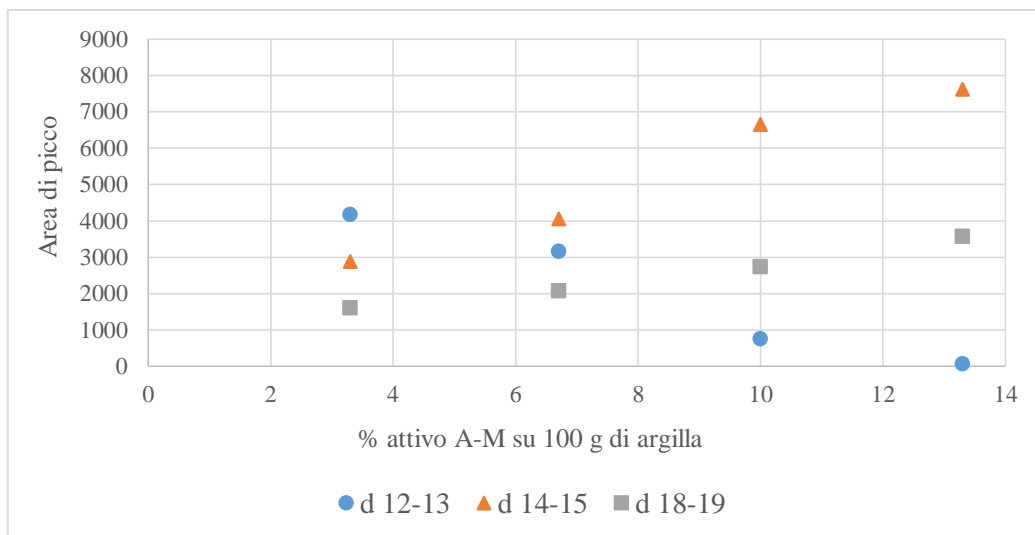


Figura 3.48. Andamento delle aree di picco in relazione alla concentrazione del polimero A-M in soluzione.

3.6.10. Argilla Vincon con polimero A-H

La Vincon trattata con questo additivo (**Fig. 3.49**) mostra un comportamento analogo al campione trattato con A-M. Anche le famiglie di distanze basali seguono i trend già visti per l'A-M (**Fig. 3.50**).

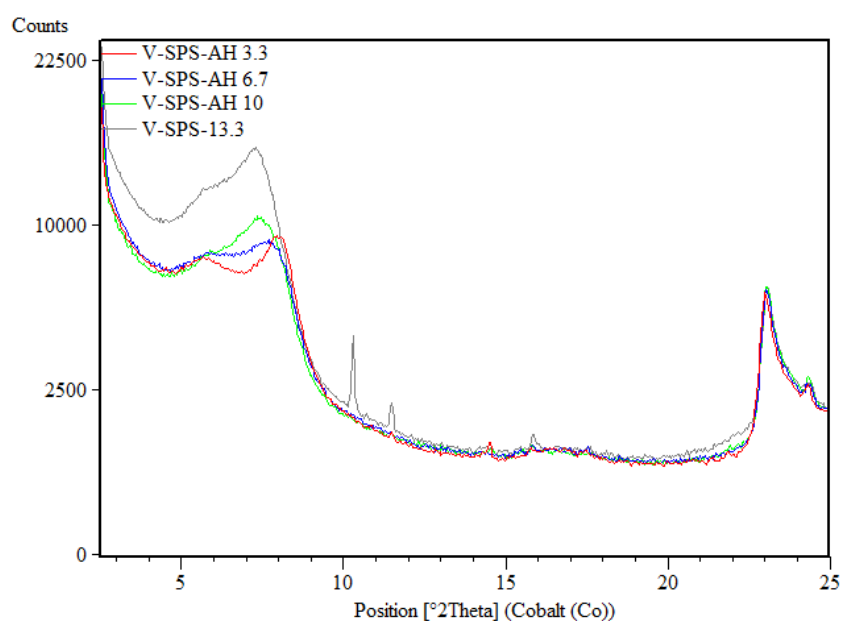


Figura 3.49. Diffrattogramma dell'argilla Vincon preparata in SPS e messa a contatto con l'additivo A-H.

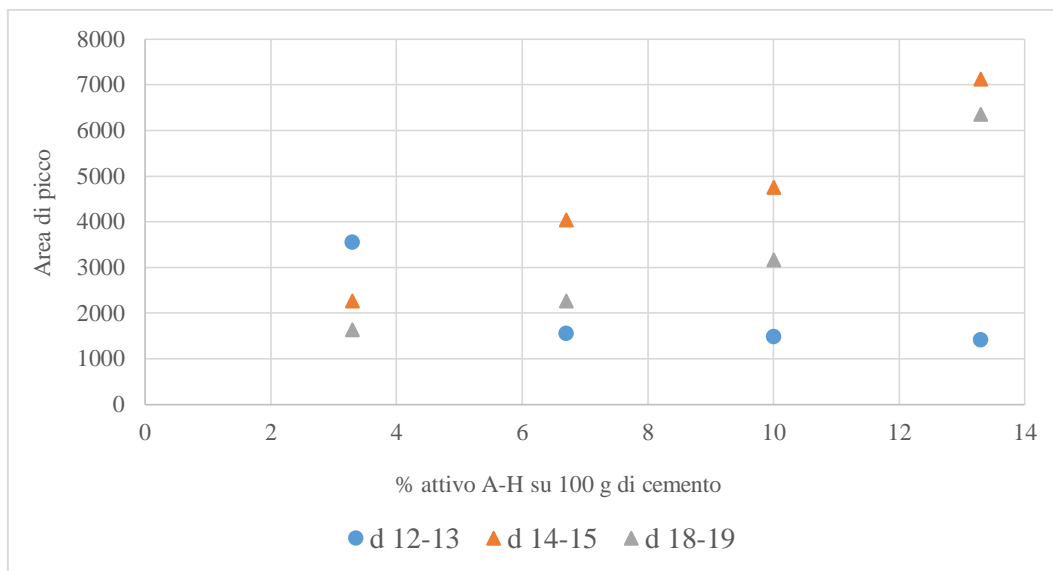


Figura 3.50. Andamento delle aree di picco in relazione alla concentrazione del polimero A-H in soluzione.

3.6.11. Caolino G30M

Le misure di diffrazione sul caolino trattato in SPS con i polimeri A-L e A-H, mostrano come non avvenga intercalazione significativa né nella caolinite né nell'illite. Le distanze basali, infatti, rimangono inalterate anche dopo il trattamento del campione in soluzione di acqua di cemento simulata con i polimeri. In **Fig. 3.51** si sono messi a confronto i diffrattogrammi del caolino trattato con A-L e A-H in percentuale del 13.3%.

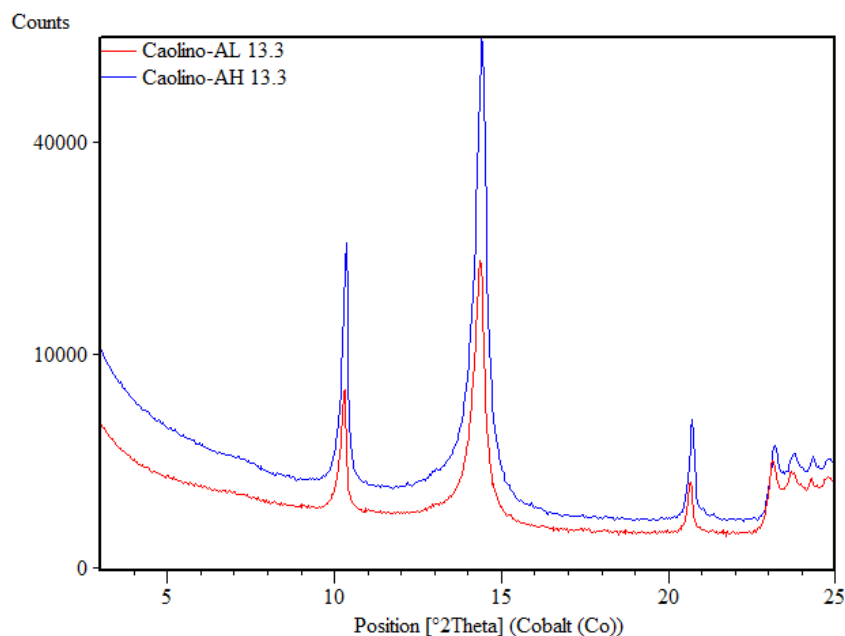


Figura 3.51. Diffrattogramma comparativo tra caolino trattato con A-L (linea rossa) e caolino trattato con A-H (linea blu) in percentuale del 13.3% in SPS. Il picco a $10.3^{\circ}2\theta$ è quello dell'illite, mentre quello a $14.4^{\circ}2\theta$ è quello della caolinite.

3.7. Misure IR

Le misure IR sono state eseguite su compresse in KBr dei campioni di argilla Vincon, trattata con acqua di cemento simulata e con 20% di polimero A, 20% di polimero B e 20% di polimero D rispettivamente. Si è utilizzato 1 mg di campione miscelato con 100 mg di KBr, il tutto macinato con mortaio di agata e pressato in una pastiglia di 12 mm di diametro. La pastiglia è stata successivamente misurata in trasmissione tramite uno spettrometro *ThermoScientific™ Nicolet™ iS™ 10*; il range di misure è compreso tra $4000-400\text{ cm}^{-1}$ con una risoluzione di 2 cm^{-1} .

I risultati (**Fig. 3.52**) evidenziano la presenza dei polimeri entro i campioni di argilla. Negli spettri IR, la banda a 3630 cm^{-1} è riferibile ai modi vibrazionali dei gruppi strutturali $[\text{OH}]^-$ dell'argilla, mentre la banda 3450 cm^{-1} è legata ai gruppi $[\text{OH}]^-$ dell'acqua interstrato, cui si sovrappone il contributo della matrice KBr, caratterizzata da elevata igroscopicità. La banda 1640 cm^{-1} è dovuta sia alle vibrazioni delle molecole d'acqua di idratazione dell'argilla, sia alla vibrazione dell'acqua adsorbita da KBr. Nei campioni di argilla trattati con i polimeri, si osservano, non solo le bande appena descritte, bensì anche

quelle riferibili ai contributi vibrazionali di molecole organiche. Infatti, nella regione compresa tra 2800-3000 cm^{-1} si registrano i modi vibrazionali di stretching (νCH) e nella regione 1200-1500 cm^{-1} si notano i modi vibrazionali di deformazione (δCH) dei gruppi CH. Dotelli e Zampori (2012) suggeriscono un'interazione tra i PEG e i gruppi OH della smectite tramite legami idrogeno.

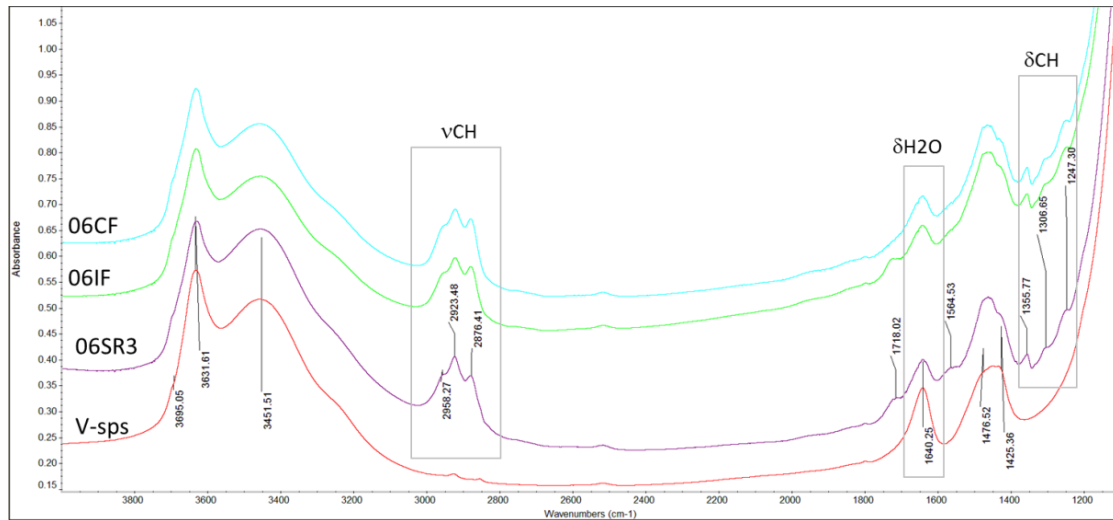


Figura 3.52. Spettri di vibrazione della radiazione IR.

3.8. Test di mini-slump

3.8.1. Test di mini-slump: campione tal quale, argilla Vincon e Caolino

Le composizioni degli impasti preparati per l'esecuzione delle misure di spandimento sono riportate in **Tab. 3.4**.

Tabella 3.4. Caratteristiche degli impasti impiegati nelle misure di spandimento.

CEM-I (g)	argilla (g)	% argilla su CEM	acqua/cem; acqua/solido	% addit. su CEM	% addit. su argilla
40	1.2	3	0.5; 0.485	0.1	3.3
40	2.4	6	0.5; 0.47	0.1	1.7
40			0.5	0.1	
40			0.5		
40	1.2	3	0.5; 0.485		

I risultati dei test di mini-slump con argilla Vincon e Caolino in quantità 1.2 g (3.3% di argilla sul cemento) sono mostrati in **Fig. 3.53**. La pasta di cemento *tal quale* registra uno spandimento di 48 mm. L'aggiunta di argilla determina una diminuzione dello spandimento in misura variabile in dipendenza del tipo di campione: l'argilla Vincon comporta la maggiore riduzione di spandimento, a seguire il caolino, l'Argilla-lino e la sabbia Cattolica. Il polimero A, dosato allo 0.1% nella pasta di cemento (senza argilla), determina un aumento netto di spandimento a 67 mm. Contrariamente, il polimero A, a parità di dosaggio sul cemento, nell'impasto contenente l'argilla Vincon, non induce un miglioramento della fluidità (spandimento a 36 mm). La perdita di efficacia nel fluidificare da parte dei polimeri A e B è più contenuta per le paste contenenti il caolino.

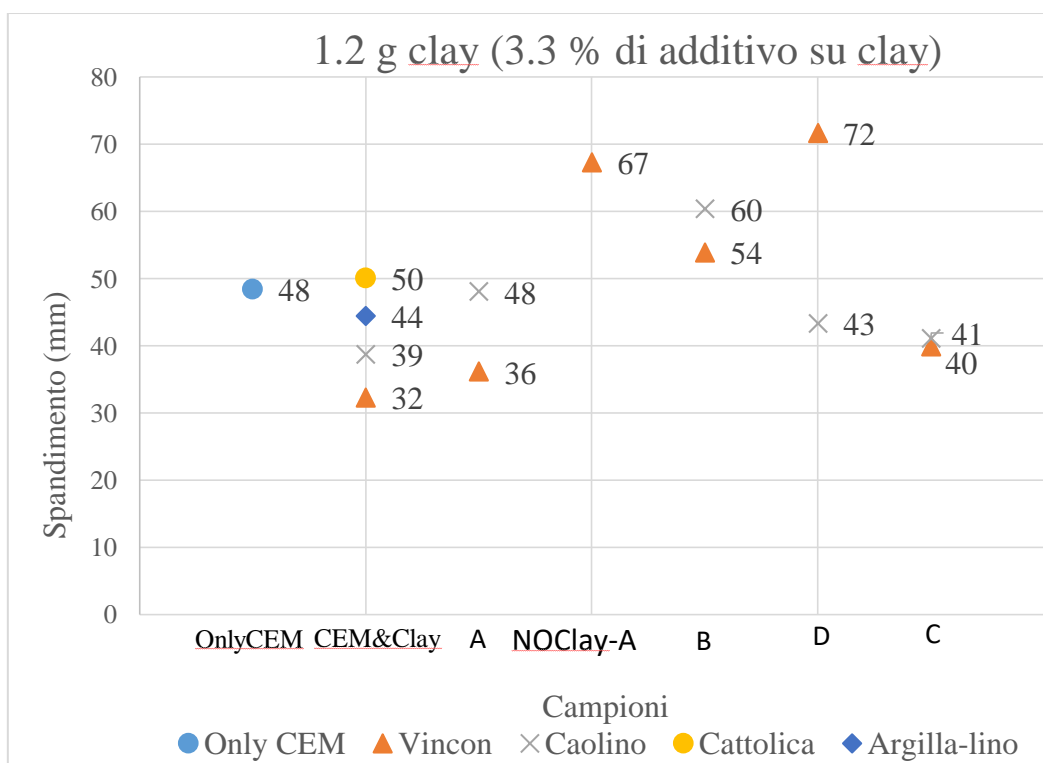


Figura 3.53. Valori dei test di spandimento in funzione dei diversi materiali. OnlyCem: campione con solo cemento (campione tal quale); CEM&Clay: campione con cemento ed argilla, senza alcun additivo; NoClay-A: campione con additivo A ma senza argilla; B: campione con additivo B; C: campione con additivo C; D: campione con additivo D.

Le misure di spandimento per gli impasti con 2.4 g di Vincon (1.7% di additivo su argilla) sono riportati in **Fig. 3.54**. Aumentando il contenuto di argilla Vincon ed a parità di dosaggio dei polimeri sul cemento, la perdita di fluidità risulta più marcata.

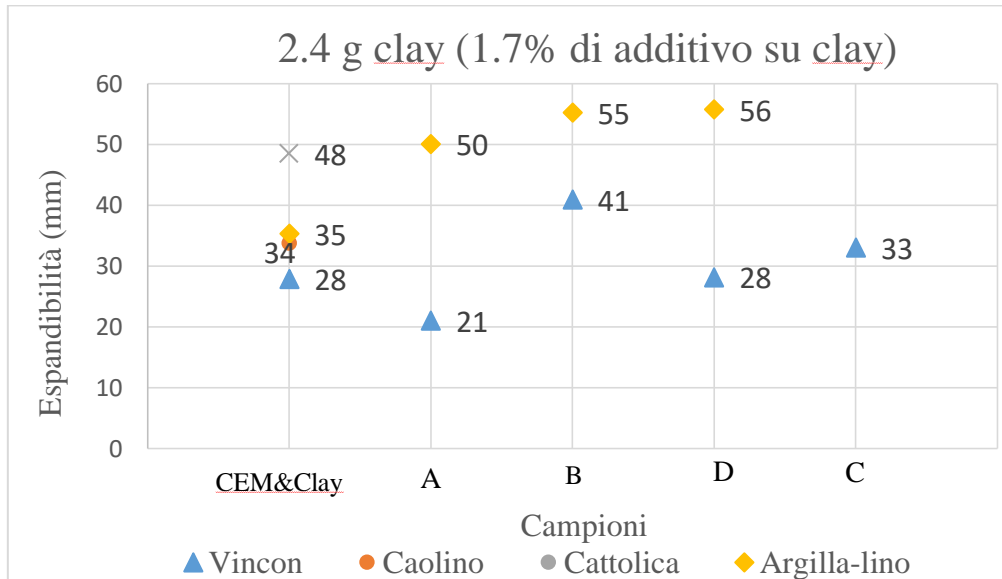


Figura 3.54. Evoluzione dei valori dei test di spandimento in funzione di diversi campioni con 1.7% di additivo su argilla. CEM&Clay: campione con cemento ed argilla, senza alcun additivo; NoClay-A: campione con additivo A ma senza argilla; B: campione con additivo B; C: campione con additivo C; D: campione con additivo D.

3.8.2. Test di mini-slump su impasti di cemento con argilla Vincon e additivi A-LMH.

Questa serie di misure prevede l'impiego di un additivi caratterizzati da un backbone di acido metacrilico di lunghezza crescente: L (Low), M (Medium), H (High). All'aumentare della lunghezza del backbone, aumenta il peso molecolare del polimero. La quantità di argilla Vincon impiegata è sempre di 2.4 g, mentre la percentuale di additivo sull'argilla è stata aumentata di volta in volta: 0%, 1.7%, 3.3%, 5.0%, 6.7%, 8.3%, 10.0%.

Nel grafico in **Fig. 3.55** si nota il trend dei tre tipi di polimero A a peso molecolare crescente: fino a 6.7% di additivo sull'argilla non si notano aumenti significativi nella fluidità dell'impasto. Da quel punto in poi, l'additivo A-H, mostra un netto incremento

della fluidità, l'additivo A-M un leggero incremento, mentre l'effetto dell'A-L rimane sostanzialmente inalterato.

3.8.3. Test di mini-slump su impasti di cemento con argilla Vincon e additivi B e C

La metodologia è stata la stessa impiegata per gli additivi A-LMH e la quantità di argilla impiegata è stata sempre di 2.4 g. Per quanto riguarda l'additivo B, ci si è fermati a 6.7% di additivo su argilla, in quanto i livelli di spandimento superano quelli del campione *tal quale*. Con l'additivo C, invece, si è continuato fino a 8.3% di additivo su argilla, in quanto si è visto che pur aumentando la percentuale di additivo, lo spandimento non subisce incrementi. I dati raccolti sono mostrati in **Tab. 3.5**.

Tabella 3.5. Dati delle prove di spandimento relativi a quantità crescenti di polimero A-L, A-M, A-H, B, C e D.

% di additivo su 100 g di argilla	A-L (mm)	A-M (mm)	A-H (mm)	B (mm)	C (mm)	D (mm)
0	63	69	76			
1.7	35	38	39	32	33	28
3.3	37	34	37	36	33	35
5	35	32	38	45	35	38
6.7	31	35	37	60	44	40
8.3	37	37	60		47	40
10	41	52	85		51	

In **Fig. 3.55** si mettono in relazione i trend degli additivi A-LMH con B, C ed D. Si vede chiaramente che il polimero B è l'additivo che agisce meglio, inducendo uno spandimento confrontabile a quello del campione *tal quale* (60 mm) già ad un dosaggio del 6.7% di additivo su argilla, mentre per l'additivo A-H si raggiunge uno spandimento di 60 mm a dosaggio maggiore (8.3% di additivo su argilla); per la tipologia A-M, il dosaggio efficace per uno spandimento di 60 mm ha un valore superiore al 10%.

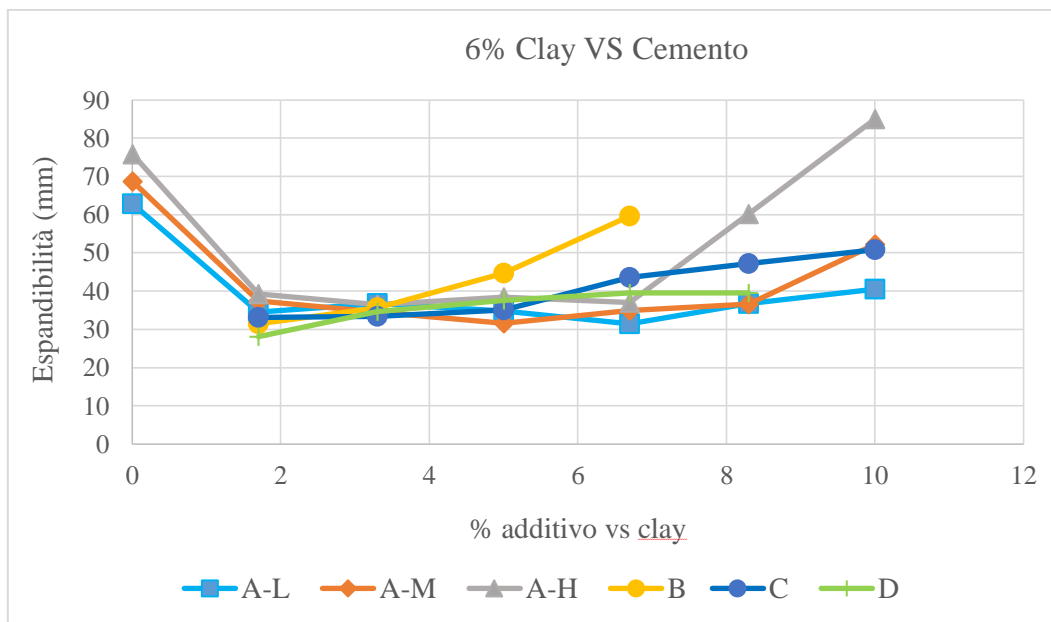


Figura 3.55. Evoluzione dello spandimento dell'impasto in funzione di quantità crescenti dei diversi additivi impiegati.

3.8.4. Test di mini-slump su impasti di cemento con argilla Vincon e uso combinato di additivo A-L e D

Si tratta di misure congiunte, eseguite per vedere qual è il comportamento dell'impasto se sottoposto all'azione di due additivi, di cui il polimero D -a base amminica, quindi non un PCE- ha il ruolo di agente sacrificale: è quello infatti che occupa lo spazio interstrato impedendo l'ingresso delle componenti PEG degli altri polimeri. Al contrario, il polimero A-L è l'additivo che agisce in modo effettivo sulla dispersione e sulla fluidità dell'impasto. Si è deciso di lavorare con un dosaggio del polimero D del 13% rispetto al cemento, mentre con il polimero A-L si sono usati dosaggi di 3.3% e 6.7% rispetto al cemento, fermandosi alla seconda misura, in quanto la fluidità è superiore a quella del campione *tal quale*. Le misure hanno quindi confermato quanto supposto: il polimero D, entrando nell'interstrato, consente di agire al polimero A-L in modo indisturbato. I dati ottenuti sono mostrati in **Tab. 3.6**.

Tabella 3.6. Risultati dell'uso combinato dell'additivo D e A-L.

Additivo	Spandimento (mm)
D + A-L	45
D + A-L(x2)	57

Bibliografia

- Atarashi, e. a. (2015). Interaction between Montmorillonite and chemical admixture. *Journal of Advanced Concrete Technology Vol.13*, 325-331.
- Bouvet, & Ghorbel. (2010). The mini-conical slump flow test: Analysis and numerical study. *Cement and Concrete Research, Vol.40*, 1517-1513.
- Finocchio. (2011). Hybrid Organo-Inorganic Clay with Nonionic Interlayers. Mid- and Near-IR Spectroscopic Studies. *The Journal of Physical Chemistry A*, 7484-7493.
- Fiore, S. (2004). Struttura e proprietà dei minerali argillosi. In *Argille e minerali delle argille* (p. 311).
- Gay, & Rafael. (2001). Comb-like polymers inside nanoscale pores. *Advances in Colloid and Interface Science, 94 (1-3)*, 229-236.
- Hillier. (2003). Quantitative analysis of clay and other minerals in sandstones by X-ray powder diffraction (XRPD). *International Association of Sedimentologists, Special Publication Number 34*, 213-215.
- Lei, & Planck. (2014). A study on the impact of different clay minerals on the dispersing force of conventional and modified vinyl ether based polycarboxylate superplasticizers. *Cement and Concrete Research, 60*, 1-10.
- Lewis. (1952). Ion exchange reactions of clays. *Clays clay mineral, 1*, 54- 69.
- Maes, S. C. (1979). Layer charge-cation-exchange capacity relationships in montmorillonite. *Clays and Clay Minerals, Vol.27, No. 5*, 387-392.
- Moore, & Reynolds. (1997). *X-ray diffraction and the identification and the analysis of the clay minerals, 2nd edition*. Oxford University Press.
- Geok, & Planck. (2012). Interaction mechanisms between Na montmorillonite clay and MPEG-based polycarboxylate superplasticizers. *Cement and Concrete Research 42*, 847-854.
- Pecharskiy, & Zavalij. (2005). *Fundamental of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. Springer.

- Siobhan, & alii. (2006). Verifying and quantifying carbon fixation in minerals from serpentine-riche mine tailings using the Rietveld method with X-ray powder diffraction data. *American Mineralogist*, Volume 91, 1331-1341.
- Srodon. (1980). Precise Identification of Illite/Smectite Interstratification by X-ray Powder Diffraction. *Clays and Clay Mineral*, n°6, 404-411.
- Stumm. (1992). Chemistry of solid-water interface. Process at the mineral-water and particle-water interface in natural system. In Stumm, *Chemistry of solid-water interface. Process at the mineral-water and particle-water interface in natural system* (p. 428pp). New York: John Wiley and Sons.
- Talibudeen, & Goulding. (1983). Charge heterogeneities in smectites. *Clay and Clay Minerals*, 31, 37-42.
- Tan, & Gu. (2016). Mechanism of intercalation of polycarboxylate superplasticizer into montmorillonite. *Applied Clay Science*, 129, 40-46.
- Velde. (1995). *Origin and Minerology of Clays: Clay and the environment*. Springer.
- Velde, & Meunier. (2008). Cation Exchange Capacity. In M. Velde, *The origin of clay minerals in soil and weathered rocks* (p. 406). Bayreuth: Springer-Verlag.
- Wu. (2015). Influence of interlayer cations on organic intercalation of montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 454, 1-7.
- Wu, & Lerner. (1993). Structural, Thermal, and Electrical Characterization of Layered Nanocomposites Derived from Na-Montmorillonite and Polyethers. *Chem. Mater.* 5, 835-838.
- Wu, & Liao. (2015). Influence of interlayer cations on organic intercalation of montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 454, 1-7.
- Zampori, & alii. (2012). Thermal characterization of a montmorillonite, modified with polyethylene glycols (PEG1500 and PEG4000), by in situ HT-XRD: Formation of a high-temperature phase. *Applied Clay Science*, 59-60, 140-147.

Conclusioni

L'obiettivo del lavoro è stato quello di studiare le interazioni tra argille ed additivi chimici superfluidificanti per i cementi. Si è utilizzata la diffrazione da polveri come principale veicolo d'indagine, integrandone i risultati sia con misure in spettroscopia infrarossa che con prove di spandimento (mini-slump test). I test di adsorbimento sono stati eseguiti in fase iniziale. Per i campioni di argilla Vincon (smectite), le misure in diffrazione hanno confermato l'aumento –o la diminuzione in taluni casi- della distanza basale, in relazione a mutate condizioni di trattamento del campione.

La distanza basale della Vincon è di 12.5 Å; la presenza di acqua porta la distanza basale a 19 Å. A seconda che l'argilla venga messa a contatto con acqua di calce, acqua di cemento o acqua di cemento simulata, la distanza basale cambia a causa dell'entrata nell'interstrato di cationi aventi raggio ionico differente. Tale interscambio è reso possibile dalle provate capacità di scambio ionico delle argille (Lewis, 1952) (Maes, 1979) (Stumm, 1992) (Talibudeen & Goulding, 1983) (Velde, 1995). Quindi, risulta chiaro come la distanza basale (d_{001}) della smectite dipenda dal contenuto interstrato, sia in termini di numero di molecole d'acqua che di cationi interstrato. La prova con glicole etilenico ha anch'essa dimostrato come la distanza basale aumenti da 12.5 Å a 17 Å.

Le prove con i differenti polimeri confermano l'aumento della distanza basale in relazione sia alla tipologia di polimero, sia alla quantità del polimero presente nella soluzione di contatto. Per il polimero A in concentrazione del 20% che interagisce con la Vincon in acqua di calce si passa a 17.5 Å, per il polimero A dosato al 20% in soluzione SPS, la distanza basale subisce una leggera diminuzione a 16.6 Å. Per il polimero C dosato all'80% sull'argilla in soluzione SPS la distanza basale è 17 Å, per il polimero B la distanza è di 16.8 Å, mentre per il polimero D non si registrano grandi cambiamenti, a causa della sua diversa natura chimica, che non lo rende un superfluidificante. Anche con i polimeri A a diverso peso molecolare si nota un aumento della distanza basale, fino a 18-19 Å. In tutti i casi, la spaziatura basale della Vincon aumenta all'aumentare della concentrazione del polimero nella soluzione a contatto (da 6.7% a 80% di attivo su peso dell'argilla). Per situazioni in cui le concentrazioni del polimero sono basse (fino a 20% di attivo su peso di argilla) si nota una forma complessa ed allargata del picco, fatto

riconducibile a 3 diversi contributi di distanze basali: 12-13 Å, 14-15 Å, 16-17 Å e 18-19 Å nel caso della serie A a diverso peso molecolare. Il primo contributo è riconducibile alla Vincon non intercalata dalle componenti PEG dei polimeri, il secondo e il terzo contributo corrispondono ad un sistema in cui le catene PEG vengono adsorbite. In letteratura, studi rilevano che le ultime due spaziature corrispondono ad uno strato e due strati di molecole PEG intercalate rispettivamente (Wu & Lerner, 1993). Un altro fattore di cui bisogna tenere conto è che la spaziatura basale varia anche in funzione della natura del polimero intercalante suggerendo o una diversa struttura delle catene o una diversa interazione con l'argilla (Finocchio, 2011).

Le misure in diffrazione in camera calda hanno confermato nuovamente la presenza del polimero nell'interstrato della smectite, il quale subisce combustione a una temperatura compresa tra 250-300°C, con conseguente diminuzione della distanza basale.

Le misure di adsorbimento e di spandimento hanno anch'esse confermato quanto visto: l'aumento dell'adsorbimento per effetto dell'intercalazione determina una perdita del potere fluidificante dei polimeri. I risultati dei test di spandimento mostrano che il polimero più efficace è il polimero B, mentre quello meno efficace è il polimero A. I polimeri A e B differiscono per la diversa conformazione strutturale in base alla classificazione proposta da Gay e Rafael. Una conformazione "stretched backbone warm" si dimostra meno suscettibile agli effetti di cattura da parte della smectite rispetto ad una conformazione "flexible backbone warm" che caratterizza il polimero A. Va inoltre segnalato che il polimero B risulta parzialmente idrolizzabile rilasciando in soluzione componenti metanolo che possono agire da agenti sacrificali. I polimeri di tipo A non risultano idrolizzabili.

Per la serie di polimeri A a diverso peso molecolare (A-L, A-M, A-H) si sono osservate prestazioni migliori all'aumentare della lunghezza del backbone.

Il *modus operandi* impiegato nel corso dello studio ha consentito un'analisi approfondita e sistematica che ha consentito di stabilire in modo certo i rapporti che intercorrono tra montmorillonite e polimeri.

Bibliografia

- Finocchio. (2011). Hybrid Organo-Inorganic Clay with Nonionic Interlayers. Mid- and Near-IR Spectroscopic Studies. *The Journal of Physical Chemistry A*, 7484-7493.
- Gay, & Rafael. (2001). Comb-like polymers inside nanoscale pores. *Advances in Colloid and Interface Science*, 94 (1-3), 229-236.
- Lewis. (1952). Ion exchange reactions of clays. *Clays clay mineral*, 1, 54- 69.
- Maes, S. C. (1979). Layer charge-cation-exchange capacity relationships in montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, Vol.27, No. 5, 387-392.
- Stumm. (1992). Chemistry of solid-water interface. Process at the mineral-water and particle-water interface in natural system. In Stumm, *Chemistry of solid-water interface. Process at the mineral-water and particle-water interface in natural system* (p. 428pp). New York: John Wiley and Sons.
- Talibudeen, & Goulding. (1983). Charge heterogeneities in smectites. *Clay and Clay Minerals*, 31, 37-42.
- Velde. (1995). *Origin and Minerology of Clays: Clay and the environment*. Springer.
- Wu, & Lerner. (1993). Structural, Thermal, and Electrical Characterization of Layered Nanocomposites Derived from Na-Montmorillonite and Polyethers. *Chem. Mater.* 5, 835-838.

Ringraziamenti

Il lavoro svolto per la stesura di questa tesi è parte del progetto di ricerca basato sulla convenzione tra Mapei S.p.A. e l'Università degli Studi di Padova.

Si ringrazia la Mapei S.p.A. per aver fornito le argille ed i polimeri utilizzati nella sperimentazione e per il supporto analitico fornito.

Un ringraziamento al Dott. Gregorio Dalsasso per l'esecuzione delle misure IR.