



I NUOVI ADDITIVI LCCA PER IL CALCESTRUZZO SOSTENIBILE

In questo articolo vengono presentate le caratteristiche e i meccanismi fondamentali degli LCCA, una nuova classe di additivi per calcestruzzo sviluppata per i calcestruzzi sostenibili a basso impatto di carbonio (Low Carbon Concrete). L'aggiunta degli LCCA al calcestruzzo ottimizza la resa e la microstruttura di tutte le fasi idratate del cemento e dei materiali cementizi supplementari (SCMs) e incrementa le resistenze meccaniche finali, permettendo di usare meno clinker e meno cemento.

Introduzione

Ogni anno vengono prodotti in tutto il mondo oltre 10 miliardi di metri cubi di calcestruzzo. Allo stato fresco, il calcestruzzo è un fluido colabile in casseforme di varie forme e dimensioni, mentre una volta indurito acquisisce forma e dimensioni proprie, con eccellenti proprietà meccaniche e durevolezza. Queste caratteristiche, unite all'ampia disponibilità ed economicità delle materie prime, hanno contribuito allo straordinario successo di questo materiale.

Il componente essenziale è il cemento Portland, il legante reattivo che, unito alla sabbia, agli aggregati grossolani e all'acqua, forma il calcestruzzo.

Il cemento Portland è una polvere grigia ottenuta per macinazione di clinker e solfato di calcio (tipicamente 96% di clinker e 4% di gesso biidrato). Il clinker è prodotto per cottura, a temperatura di circa 1450 °C, di miscele di rocce calcaree e sostanze argillose (marne) che per reazione danno origine a nuove fasi mineralogiche in grado di reagire successivamente con l'acqua per formare composti idratati [1].

Le principali fasi idrauliche che si formano durante la cottura del clinker sono riportate in Tab. 1.

L'omogeneità della composizione mineralogica della crosta terrestre, ricca in ossidi di silicio, alluminio, ferro, calcio e magnesio, rende la produzione del cemento Portland facilmente replicabile

ovunque. Nelle cementerie, le materie prime (calcare e argilla) vengono ridotte ad opportuna pezzatura e alimentate in appositi forni cilindrici rotanti e leggermente inclinati dove, per effetto dell'alta temperatura (circa 1450 °C), avvengono la disidratazione delle argille e la decomposizione delle sostanze calcaree in ossidi e CO₂ e la concomitante formazione delle fasi idrauliche reattive con l'acqua. La massa di reazione parzialmente fusa rotola sotto forma di granuli

Nome	Formula chimica	Notazione utilizzata nella chimica del cemento	Nome utilizzato nella chimica del cemento	Proprietà
Silicato tricalcico	3CaO•SiO ₂	C3S	Alite	Determina le proprietà meccaniche allo stato indurito
Silicato bicalcico	β-2CaO•SiO ₂	C2S	Bellite	
Alluminato tricalcico	3CaO•Al ₂ O ₃	C3A	Celite	Determina le proprietà reologiche allo stato fresco
Soluzione solida ternaria Ca-Al-Fe	4CaO•Al ₂ O ₃ •Fe ₂ O ₃	C4AF	Fase ferrica	

C = CaO; S = SiO₂; A = Al₂O₃; F = Fe₂O₃

Tab. 1 - Principali fasi mineralogiche presenti nel clinker di cemento Portland

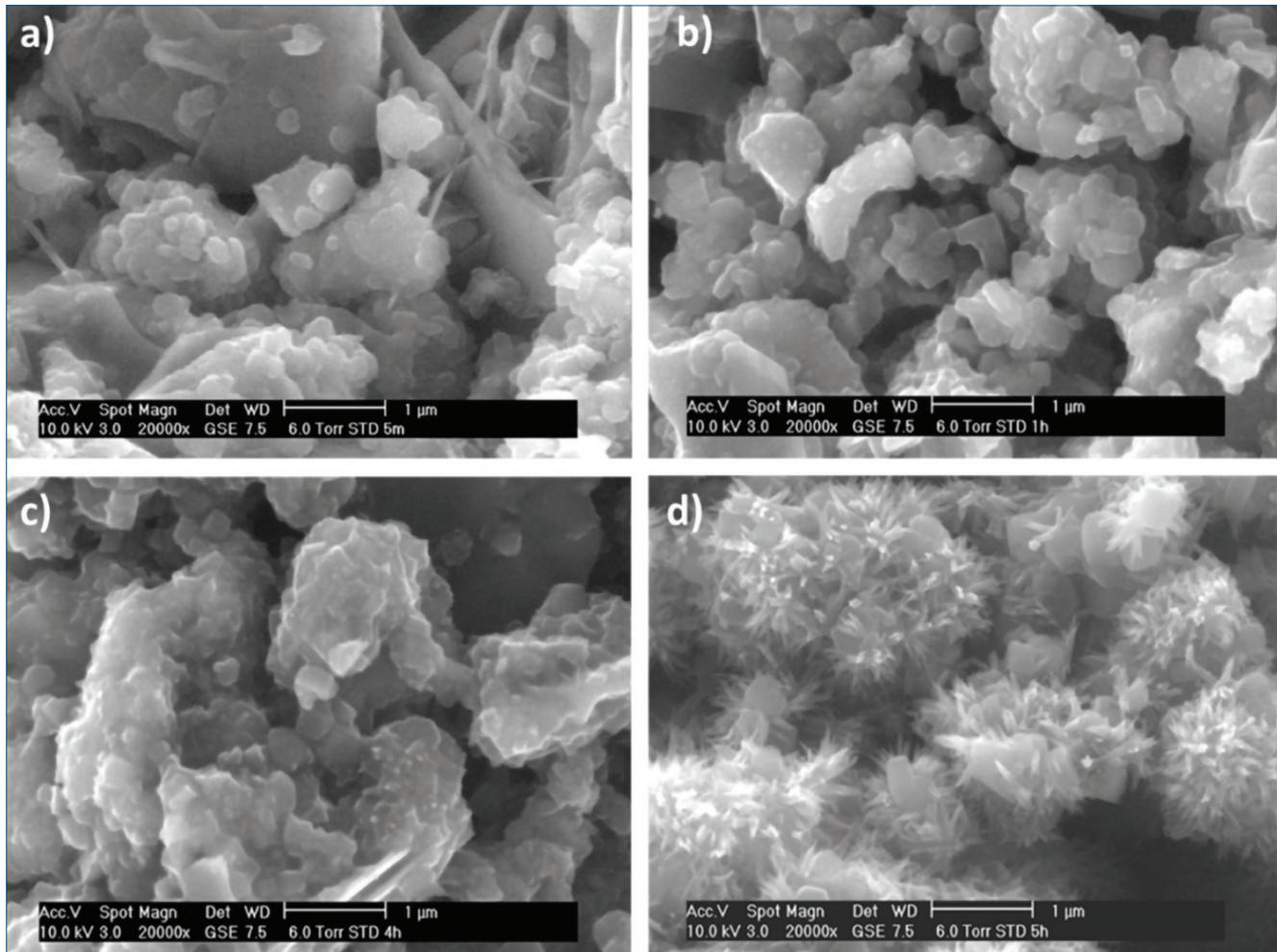
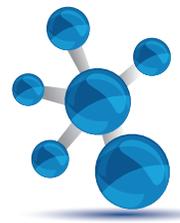


Fig. 1 - Evoluzione della morfologia di una pasta di cemento con il progredire del tempo di idratazione dopo: a) 5 minuti di idratazione, b) 1 ora, c) 4 ore e d) 5 ore

sferoidali fino all'uscita dal forno, dove viene rapidamente raffreddata, dando origine al clinker. Successivamente, il clinker viene macinato in appositi mulini in presenza di solfato di calcio per dare origine al cemento Portland che viene stoccato in silos.

Una volta che il cemento viene miscelato con l'acqua, le fasi idrauliche iniziano a reagire formando prodotti idratati in grado di indurire. Il prodotto di idratazione responsabile delle proprietà meccaniche del calcestruzzo è il silicato di calcio idrato (C-S-H), un composto scarsamente cristallino che si origina per idratazione del C3S e C2S, detto anche "gel tobermoritico" a causa dell'analogia strutturale con la tobermorite $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$. In Fig. 1 viene illustrato, attraverso immagini raccolte al microscopio elettronico a scansione, il pro-

cesso di indurimento di una pasta di cemento dopo la miscelazione con l'acqua. La superficie delle particelle di cemento assume progressivamente un aspetto più legato, corrispondente all'idratazione delle fasi alluminose (Fig. 1a,b). Successivamente, si comincia ad osservare lo sviluppo delle strutture aciculari di C-S-H (Fig. 1c), che crescono e si saldano progressivamente tra loro con il passare del tempo (Fig. 1d).

L'impatto ambientale del calcestruzzo

Ogni abitante del pianeta ha "in carico" una quota annuale di circa 1,3 m³ di calcestruzzo, corrispondenti a circa 400 kg di cemento, 1000 kg di sabbia e 1200 kg di aggregati.

Il componente più impattante è di gran lunga il cemento, la cui produzione annuale ha superato i 4

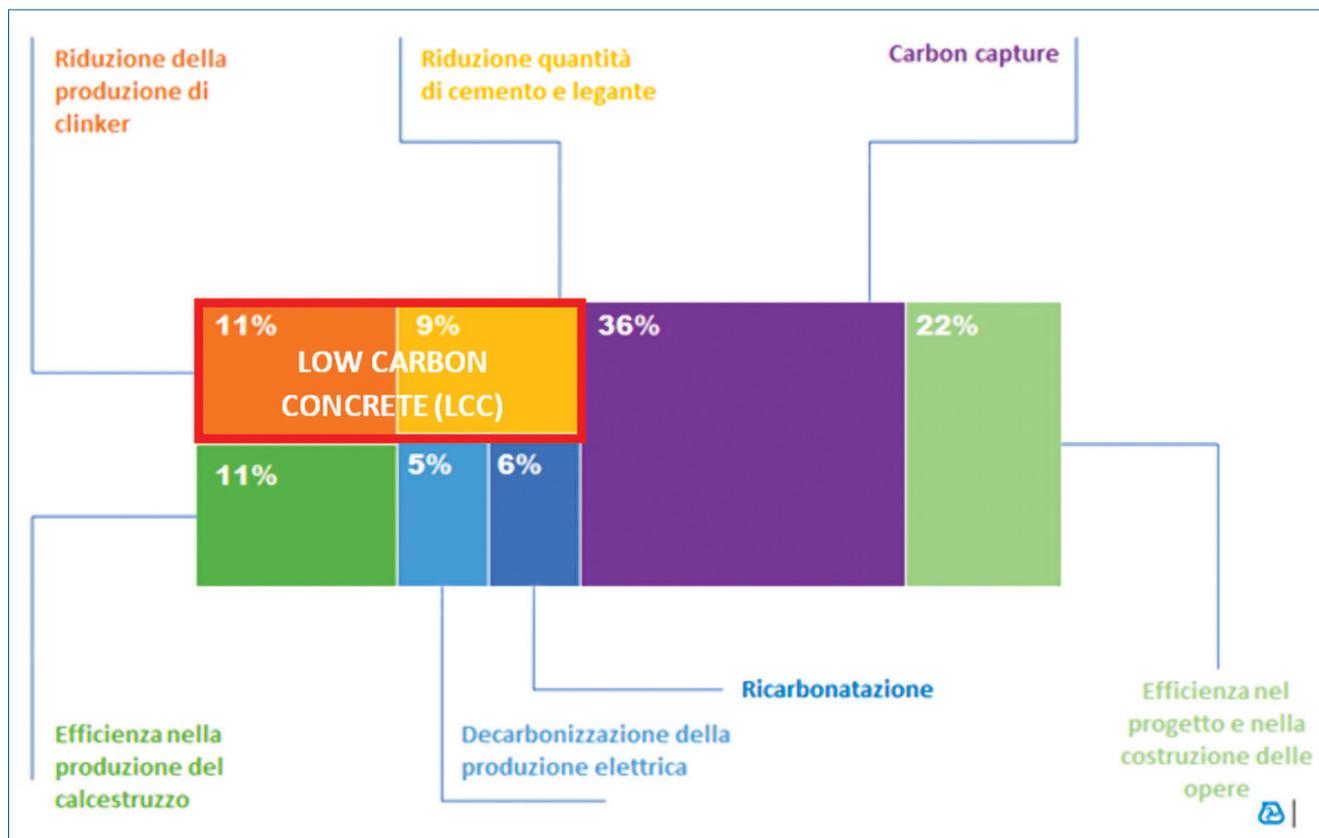


Fig. 2 - Azioni per raggiungere la "Carbon neutrality" nel settore del calcestruzzo

miliardi di tonnellate ed è destinata a raggiungere i 5 miliardi entro il 2050, principalmente per soddisfare le esigenze legate alla produzione di calcestruzzo delle regioni asiatiche e del continente africano. Oltre ad essere un processo fortemente energivoro (100-110 kWh per tonnellata di cemento), la produzione del cemento Portland ha un notevole impatto ambientale dovuto all'emissione di CO₂. Si stima, infatti, che vengano rilasciate in atmosfera 0,84 tonnellate di CO₂ per tonnellata di clinker, di cui il 62% derivante dalla decarbonatazione delle rocce calcaree utilizzate come materia prima e il 38% associato ai fumi di combustione [2].

Nel dicembre del 2019, l'Unione Europea ha lanciato il "Green Deal", con cui i 27 Stati membri hanno assunto l'impegno di fare dell'UE il primo continente a impatto climatico zero entro il 2050. Il raggiungimento di tali obiettivi non può prescindere dalla definizione di strategie di decarbonizzazione per i settori industriali che sono più impattanti dal punto di vista carbonico, tra cui l'industria del cemento che, con 3,2 Gt/anno, contribuisce per circa l'8% alle emissioni totali [3].

Come raggiungere la "carbon neutrality" nel settore del calcestruzzo

Le principali azioni volte al raggiungimento della "carbon neutrality" nel settore del cemento e del calcestruzzo sono indicate in Fig. 2 e comprendono:

- il miglioramento dell'efficienza energetica del processo produttivo;
- l'utilizzo crescente di combustibili alternativi, meno emissivi dei combustibili tradizionali;
- la riduzione della quantità di clinker nella produzione del cemento, mediante l'impiego di materiali cementizi supplementari;
- la riduzione della quantità di cemento e legante nella produzione del calcestruzzo;
- l'applicazione di tecnologie innovative per la produzione di energia dal recupero di calore e l'adozione tecnologie rinnovabili, come l'energia solare;
- lo sviluppo di tecnologie per la cattura della CO₂ all'interno del processo di produzione del cemento ("Carbon capture and storage").

La riduzione della quantità di clinker nel cemento e la riduzione della quantità di cemento e legante nella produzione del calcestruzzo contribui-



ranno per il 20% al raggiungimento degli obiettivi del “Green deal”. Il successo di entrambe queste azioni è strettamente dipendente dall’utilizzo di materiali alternativi e dall’uso di nuovi additivi per produrre calcestruzzi caratterizzati da un’impronta di carbonio ridotta rispetto a quella di un calcestruzzo tradizionale (Low Carbon Concrete, LCC).

La riduzione del clinker nel cemento

Il clinker può essere tagliato con materiali aggiuntivi chiamati materiali cementizi supplementari (SCMs, dall’inglese *Supplementary Cementitious Materials*). Questi sono per lo più sottoprodotti provenienti da processi industriali, quali le ceneri leggere derivanti dalla produzione dell’energia elettrica da centrali a carbone (*fly ashes*), la loppa d’altoforno macinata che si origina dalla produzione dell’acciaio (*slag*), il fumo di silice o microsilice derivante dalla produzione del silicio e delle leghe ferro-silicio (*silica fume*). Altri SCMs comunemente usati per tagliare il clinker sono la pozzolana naturale, il calcare e, più recentemente, le argille calcinate (*calcined clays*). Questi materiali hanno tutti un impatto ambientale inferiore rispetto al clinker e quindi la loro aggiunta nelle formulazioni dei cementi comporta una riduzione netta dell’“impronta di carbonio” del calcestruzzo direttamente proporzionale al loro dosaggio.

Tuttavia questi materiali non sono dotati di proprietà idrauliche autonome, ma reagiscono formando prodotti di idratazione leganti (C-S-H, polisilicati di calcio idrati) solo se attivati in ambiente alcalino. Nel caso del cemento Portland, l’ambiente alcalino è prodotto dalla stessa calce idrata che si origina per idratazione del cemento, secondo la reazione seguente:



Questa a sua volta reagisce con la componente silicea reattiva degli SCMs per formare, attraverso la cosiddetta “reazione pozzolanica”, prodotti di idratazione aventi proprietà leganti e struttura simile a quelli che derivano dall’idratazione delle fasi silicatiche del clinker:



Tuttavia, le cinetiche di formazione sono diverse:

mentre i silicati di calcio idrati (C-S-H) prodotti per idratazione del clinker si formano già dopo poche ore dal mescolamento con l’acqua, quelli originati attraverso la reazione pozzolanica si sviluppano solo dopo parecchi giorni. Tale diverso comportamento influenza le proprietà meccaniche dei conglomerati cementizi a base di SCMs e limita la possibilità di operare elevate sostituzioni di clinker e ridurre ulteriormente l’impronta di carbonio del calcestruzzo.

I nuovi additivi LCCA

Gli additivi sono divenuti ingredienti essenziali nell’industria del calcestruzzo, con un mercato di oltre 11 miliardi di tonnellate di prodotti e 15 miliardi di dollari. Oltre alle tradizionali classi dei superfluidificanti, acceleranti e ritardanti correntemente impiegati per il controllo della reologia allo stato fresco e del tempo di presa e di indurimento, recentemente sono stati sviluppati additivi specifici per migliorare le resistenze meccaniche dei calcestruzzi a bassa impronta di carbonio. Infatti, a causa del basso tenore di clinker, questi conglomerati risultano penalizzati dal punto di vista delle proprietà meccaniche. I nuovi additivi LCCA - *Low Carbon Concrete Admixtures* - sono stati studiati per migliorare la resa e la microstruttura di tutte le fasi idratate del clinker e degli SCMs, aumentando così le resistenze meccaniche iniziali e finali del conglomerato.

La loro azione sui diversi attivi dei leganti cementizi è schematicamente indicata in Fig. 3.

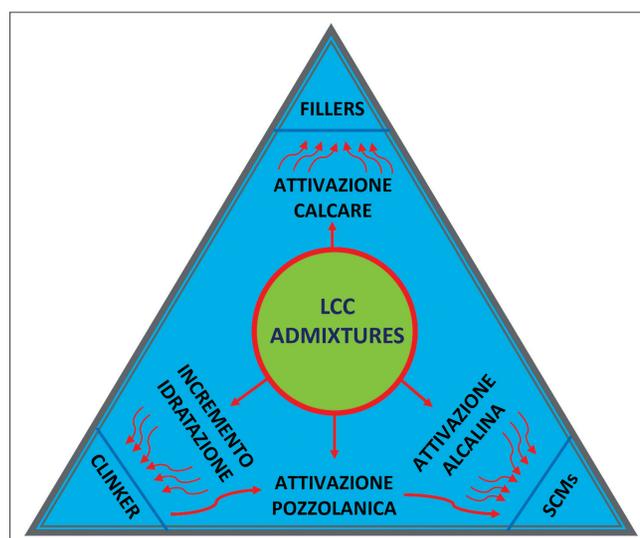


Fig. 3 - Principali funzionalità degli LCCA in relazione alle diverse componenti del sistema legante (clinker, SCMs, filler)

Per quanto riguarda il clinker, è noto che la reazione di idratazione delle fasi idrauliche non è mai quantitativa, ma rimangono sempre aliquote di clinker non idratato, variabili dal 20 al 50%, a seconda delle caratteristiche del calcestruzzo e delle modalità di maturazione. Queste frazioni di cemento non idratato non partecipano allo sviluppo delle resistenze meccaniche e restano, pertanto, nella massa del conglomerato sotto forma di un costoso aggregato [4]. Gli additivi LCCA, grazie alla presenza nelle formulazioni di sostanze poliossidrilate (oligo e polisaccaridi) e nanoparticelle con effetto di nucleazione secondaria SN (nanocompositi di silicati idrati metallici e polimeri policarbossilati), aumentano la velocità di dissoluzione e la nucleazione delle specie reattive e massimizzano la resa delle reazioni di idratazione di tutte le fasi del clinker, ottimizzando la loro microstruttura.

I nanocompositi SN, oltre ad accelerare la formazione del C-S-H, sono in grado di innescare precocemente la reazione pozzolanica degli SCMs, grazie alla concomitante produzione del $\text{Ca}(\text{OH})_2$, formando così maggiori quantità di composti idratati del tipo C-S-H in tempi più brevi.

Inoltre, la presenza di composti fortemente alcalini negli LCCAs favorisce la dissoluzione degli SCMs, che liberano nell'acqua dei pori elevate concentrazioni di specie reattive (silicati e alluminati) i quali precipitano sotto forma di fasi solide di silicati e alluminati idrati di calcio.

Infine, il filler calcareo, sia esso presente nei cementi di miscela o aggiunto direttamente al calcestruzzo, può contribuire alle resistenze meccaniche mediante la formazione di carbo-alluminati. Questa funzionalità degli LCCA è esercitata da nano-compositi di fasi alluminose sintetiche (naoettringite) che interagiscono con il filler calcareo formando nuove fasi cementizie.

In definitiva, grazie agli additivi LCCA, anche un calcestruzzo a basso tenore di clinker (LCC) può raggiungere le stesse prestazioni meccaniche finali di un tradizionale calcestruzzo a base di cemento Portland. Inoltre, il miglioramento della resa di tutte le reazioni di idratazione che gli additivi LCCA sono in grado di assicurare consente di ridurre il dosaggio complessivo di cemento nel calcestruzzo. Entrambe queste azioni vanno quindi nella direzione indicata dal "Green Deal" per la decarbonizzazione del comparto delle costruzioni (Fig. 2).

Conclusioni

Poiché il cemento e il calcestruzzo sono tra i materiali più economici, si è sempre posta scarsa attenzione all'ottimizzazione del processo di idratazione delle fasi cementizie.

Tuttavia, poiché i calcestruzzi a basso tenore di clinker (LCC) avranno un ruolo di crescente rilievo nel futuro, è di fondamentale importanza sviluppare soluzioni tecnologiche per migliorare la reattività dei cementi di miscela e degli SCMs.

Gli additivi LCCA sono stati sviluppati per questo scopo e rappresentano una nuova classe di additivi che si affianca alle classi esistenti dei superfluidificanti, acceleranti e ritardanti, ed è destinata a svolgere un ruolo prominente come ingrediente essenziale per la produzione del calcestruzzo sostenibile.

BIBLIOGRAFIA

- [1] G. Ferrari, Additivi per calcestruzzo, in *Fondamenti di Chimica Industriale*, F. Cavani, G. Centi *et al.* (Eds.), Zanichelli, 2022, pp. 748-756.
- [2] M. Schneider, *Cement and Concrete Research*, 2019, **124**(3), 105792.
- [3] J. Lehne, F. Preston, *Making Concrete Change*, 2018, Chatham House, ISBN 9781784132729, <https://www.chathamhouse.org/sites/default/files/publications/research/2018-06-13-making-concrete-change-cement-lehne-preston.pdf> (last accessed 18/01/2023).
- [4] R.H. Mills, Factors influencing cessation of hydration in water cured cement pastes, 1966, Highway Research Board Special Report, **90**, pp. 406-424

The New LCCA Admixtures for Sustainable Concrete

This paper presents the main characteristics and the mechanism of action of LCCAs, an innovative class of concrete admixtures developed for sustainable Low Carbon Concrete. The addition of LCCAs to concrete mixtures improves the yield and the microstructure of all the hydrated phases of cement and supplementary cementitious materials (SCMs) and enhances the final strength, allowing a reduction of clinker and cement dosage in concrete.