

Università degli Studi di Salerno



Department of Chemistry and Biology “Adolfo
Zambelli”

PhD in Chemistry – XXXIII Course

Dottorati innovativi con caratterizzazione industriale PON

“Ricerca e Innovazione” 2014- 2020

Riassunto

Synthesis of New Water Reducer Superplasticizers for building materials

Academic tutors:

Prof. Carmine Gaeta

Prof. Carmen Talotta

Ph.D. Student:

Clotilde Capacchione

Industrial tutor:

Dr. Rocco Gliubizzi

Serial number:

8800100043

Ph.D. coordinator:

Prof. Claudio Pellicchia

Academic year 2020/2021

Questo progetto di dottorato industriale è incentrato sullo sviluppo di nuovi additivi chiamati Superplastificanti (SPs) che sono particolarmente interessanti per l'ingegneria del settore delle costruzioni. Queste molecole attrattive sono composti organici che vengono impiegati per i materiali da costruzione per migliorare la loro capacità di lavorabilità fresca e le loro proprietà meccaniche allo stato indurito. La loro capacità di disperdere i grani di cemento è dovuta alla loro struttura: contengono gruppi funzionali caricati negativamente che possono interagire con le cariche positive presenti sulla superficie dei granuli di cemento, evitando così il collasso delle particelle di cemento e rendendolo di conseguenza fluido. Anche se aggiunti in bassa quantità, diminuiscono la quantità di acqua d'impasto necessaria e controllano il tempo di presa senza perdere la fluidità delle paste, il che si traduce in una maggiore resistenza e una migliore durata dei materiali finali.

I disperdenti hanno dato un importante e fondamentale miglioramento nell'ingegneria dei materiali durante il secolo scorso, alla fine degli anni venti gli additivi di prima generazione sono stati sviluppati da sottoprodotti ottenuti dall'industria della carta. A causa delle loro importanti applicazioni in campo ingegneristico, la ricerca si è concentrata sullo sviluppo di nuovi e più performanti plastificanti come i derivati del solfonato di naftalina/melamina e gli esteri/eteri policarbossilati, che rappresentano la seconda e terza generazione di additivi.

Per soddisfare la crescente domanda di additivi nuovi e più performanti, gli scienziati si sono spinti in avanti con progressi nella tecnologia e nella conoscenza. Questo progetto di dottorato si inserisce in questo contesto e il suo obiettivo è quello di fornire soluzioni innovative per questo quadro.

Proponiamo inizialmente uno studio^{1,2}, per indagare il ruolo di nuovi plastificanti

¹ Capacchione, C.; Talotta, C.; Neri, P.; Bruno, I.; Pauciulo, A.; Bartiromo, A.R.; Gliubizzi, R.; Gaeta, C. Synthesis of new Water Reducer Plasticizers for concrete, gypsum and clay. XXXIX National Conference of the Division of Organic Chemistry - SCI, CDGO, Turin (Italy), 8-11th September, 2019. Poster session.

² Capacchione, C.; Picariello, D.; Della Sala, P.; Talotta, C.; Neri, P.; Bruno, I.; Pauciulo, A.; Bartiromo, A. R.; Gliubizzi, R.; Gaeta, C. Dispersing and Retarding Properties of Water-Soluble

non convenzionali sul calcestruzzo, rispetto alla controparte polimerica che sono attualmente disponibili in commercio. In particolare l'attenzione è stata rivolta alla sintesi di nuovi macrocicli, a base di resorcina[4]arene e pirogallolo[4]arene, funzionalizzati con gruppi polari, come i gruppi solfonati per aumentarne la solubilità in sistemi acquosi. La presenza di gruppi caricati negativamente, legati allo scheletro preorganizzato dei macrocicli, ha fortemente influenzato il conglomerato cementizio modificando sia la fluidità della pasta cementizia che il tempo di presa del prodotto indurito.

Anche se gli additivi SP attualmente in commercio mostrano alte prestazioni, la sfida del nostro tempo è quella di studiare nuove tipologie di superfluidificanti innovativi, ecosostenibili e altamente performanti per future applicazioni industriali.³ Spinti da queste considerazioni abbiamo progettato degli pseudotassani mPEG@ β -ciclodestrina ottenuti dall'inclusione all'interno della cavità del β -CD di una catena polimerica di PEG funzionalizzata con gruppo carbossilico. Infatti, è noto che nell'ambiente altamente alcalino del cemento, i gruppi carbossilati agiscono come ancore, mentre le catene laterali di poli(ossido di etilene) incluse all'interno del β -CD sporgono dalla superficie del cemento nella soluzione dei pori per generare ingombro sterico. Dall'analisi del loro effetto sulla malta, questi SP sono stati considerati come nuovi additivi di seconda generazione. Infine, l'ultima parte del progetto di dottorato è stata curata durante il periodo di ricerca presso la cattedra di Chimica delle Costruzioni e Materiali Polimerici ChemPoWer sotto la supervisione del Prof. Andrea Osburg, vice direttore dell'Istituto F. A. Finger per l'ingegneria dei materiali da costruzione alla Bauhaus-

Tetrasulfonate Resorcin[4]arene and Pyrogallol[4]arene Macrocycles in Cement-Based Mortar. *ACS Omega* **2020**, *5*, 18218–18225.

³ Capacchione, C.; Della Sala, P.; Bruno, I.; Pauciulo, A.; Bartiromo, A.R.; Iannece, P.; Neri, P.; Talotta, C.; Gliubizzi, R.; Gaeta, C.; Poly(EthyleneGlycol)/ β -Cyclodextrin Pseudorotaxane Complexes as Sustainable Dispersing and Retarding Materials in Cement-Based Mortar. *ACS Omega* **2021**, *6*, 12250–12260.

Universität Weimar.⁴ In dettaglio, l'obiettivo del periodo di ricerca all'estero è stato quello di progettare, sintetizzare e valutare l'influenza e le proprietà di nuovi additivi a base biologica, partendo da zuccheri modificati come i derivati della cellulosa che sono stati proposti in questa tesi. Si è studiata la loro sintesi e la loro possibile applicazione come nuovi candidati di SP per sistemi cementizi. Attraverso la riduzione della dimensione del backbone della cellulosa e l'introduzione di gruppi funzionali anionici sulla loro struttura, è stato possibile osservare il loro comportamento come superfluidificanti: infatti, questo tipo di additivi ha mostrato la capacità di aumentare le proprietà di fluidità e il tempo di presa del cemento.

⁴ Capacchione, C.; Partschefeld, S.; Gliubizzi, R.; Gaeta, C.; Osburg A. Modified carboxymethylcellulose-based scaffolds as new potential ecofriendly superplasticizers with a retardant effect for mortar: from the synthesis to the application. *Materials* **2021**, *41*, 3569.