

L'INFLUENZA DEL GLUCOSIO, DEL LIGNINSOLFONATO E DEL GLUCONATO SULL'IDRATAZIONE DEL SISTEMA $C_3S-C_1AF-CaSO_4 \cdot 2H_2O$

THE INFLUENCE OF GLUCOSE LIGNOSULFONATE AND GLUCONATE ON THE HYDRATION OF $C_3S-C_1AF-CaSO_4 \cdot 2H_2O$ SYSTEM

S. Monosi, G. Moriconi, M. Pauri, M. Collepardi

INTRODUZIONE

Il glucosio, il gluconato ed il ligninsolfonato di sodio sono le materie prime più largamente impiegate nella produzione di additivi fluidificanti. Questi prodotti provocano in genere, come effetto secondario, un ritardo nella presa del cemento Portland [1-8] sebbene in alcuni casi siano stati segnalati fenomeni di presa rapida causata da questi additivi [9-12].

In precedenti lavori [13-16] si è studiato l'effetto di questi additivi sulla reazione del C_3A e del C_1AF (*) con e senza calce e gesso. Nel presente lavoro viene esaminata l'influenza degli stessi additivi sull'idratazione del sistema $C_3S-C_1AF-CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

MATERIALI

Il C_1AF usato è lo stesso utilizzato in un precedente lavoro [16]. Il C_3S è stato sintetizzato cuocendo fino a $1500^\circ C$ una miscela di $CaCO_3$ e silice fino ad avere una quantità di CaO residua pari allo 0,1%. È stato poi macinato in modo da raggiungere una finezza Blaine di circa $3000 \text{ cm}^2/\text{g}$.

Il C_3S ed il C_1AF sono stati poi mescolati con gesso, glucosio (G) o gluconato (NG), tutti puri per analisi, o con ligninsolfonato di sodio (NLS) trattato industrialmente per la rimozione degli zuccheri. Il dosaggio del gesso e degli additivi è stato rispettivamente

(*) $C = CaO$; $A = Al_2O_3$; $S = SiO_2$; $H = H_2O$; $\bar{S} = SO_3$.

INTRODUCTION

Glucose, gluconate and sodium lignosulfonate are the most widely used raw materials in the production of plasticizing admixtures. In general, these products cause a retard in portland cement set [1-8], as a secondary effect, though, in some cases, quick set caused by these admixtures was also observed [9-12].

Previous works [13-16] studied the effect of these admixtures on the reaction of C_3A and C_1AF (*) with and without lime and gypsum. The present work investigates the influence of the same admixtures on the hydration of the $C_3S-C_1AF-CaSO_4 \cdot 2H_2O$ system.

MATERIALS

C_1AF was the same material used in a previous work [16]. C_3S was synthesized by heating a mix of $CaCO_3$ and silica up to $1500^\circ C$ until a residual amount of 0,1% of CaO was obtained. It was then ground in order to achieve the Blaine fineness of about $3000 \text{ cm}^2/\text{g}$.

C_3S and C_1AF were then mixed with gypsum, glucose (G) or gluconate (NG) — all reagent grade — or with sodium lignosulfonate (NLS) which had been industrially processed to eliminate sugars. The dosage of gypsum and admixtures was 4 and 0,3% respectively.

(*) $C = CaO$; $A = Al_2O_3$; $S = SiO_2$; $H = H_2O$; $\bar{S} = SO_3$.

Miscela Mix	C_2S	C_4AF	CSH_2	NLS	G	NG
A	80	20	4	—	—	—
B	80	20	4	0,3	—	—
C	80	20	4	—	0,3	—
D	80	20	4	—	—	0,3

del 4 e dello 0,3% rispetto al peso del C_2S e del C_4AF : la composizione delle miscele anidre è riportata nella Tabella I.

PARTE SPERIMENTALE

L'idratazione è stata fatta avvenire a 20°C mescolando le miscele con acqua in modo da avere un rapporto in peso acqua/solido di 0,50; la reazione è stata quindi bloccata a tempi predeterminati macinando delle porzioni di pasta sotto alcool metilico. Il grado di idratazione dei vari campioni è stato valutato mediante analisi termogravimetrica come già descritto in un precedente lavoro [13].

Nella fig. 1 sono riportate le curve DTG dopo 0-0,5-6 ore e 1-3-7 giorni di idratazione. Inoltre dalle curve TG si è ricavata la percentuale di $Ca(OH)_2$ prodotta per idratazione del C_2S ; questa, incrementata dalla quantità che si è trasformata in $CaCO_3$, è stata riportata in funzione del tempo (fig. 2).

RISULTATI E DISCUSSIONE

In fig. 1A sono riportati i termogrammi della miscela $C_2S-C_4AF-CSH_2$ idratata in assenza di additivo. Il picco già presente nella miscela anidra a circa 150°C, è stato attribuito come nei precedenti lavori alla disidratazione del gesso biidrato. Alla stagionatura di 1 giorno si può osservare la presenza di un secondo picco a circa 120°C dovuto alla decomposizione termica dell'ettringite ferrica. Il persistere del picco a 150°C può essere dovuto alla non completa scomparsa del gesso, ma anche alla presenza di C-S-H che si va formando e che si decompone all'incirca alla stessa temperatura; la presenza di C-S-H viene confermata dalla produzione a quella stagionatura di una considerevole quantità di calce (fig. 2). A 3 giorni la situazione non è sostanzialmente cambiata, c'è sempre presenza di ettringite e di silicato idrato, entrambi in quantità di poco superiori. A 7 giorni si può osservare la presenza di un unico picco a base allargata in cui confluiscono il picco dell'ettringite e quello del C-S-H. Non si registra la presenza dei tipici picchi endotermici del monosolfato (a 200 e 280°C); ciò conferma i risultati di altri lavori dove è stato trovato che la trasformazione di ettringite in monosolfato, quando sono ottenuti per idratazione del C_4AF , è molto più lenta della corrispondente trasformazione quando i composti sono ottenuti per idratazione del C_2A [14].

In fig. 1B si possono osservare i termogrammi relativi

TABELLA I
Composizione delle miscele

TABLE I
Composition of mixes

by weight of $C_2S + C_4AF$. The composition of anhydrous mixes is shown in Table I.

EXPERIMENTAL WORK

Hydration was made to occur at 20°C by mixing mixtures with water in order to obtain a water/solid ratio of 0.50 by weight. At fixed periods of time the reaction was stopped by grinding portions of paste under methyl alcohol. The degree of hydration of the different samples was evaluated by thermogravimetric analysis, as already illustrated in a previous paper [13].

DTG curves after 0-0.5-6 hours and 1-3-7 days of hydration are shown in fig. 1. Moreover, the percentage of $Ca(OH)_2$ obtained through the hydration of C_2S was derived from TG curves. This percentage, increased by the amount that transformed into $CaCO_3$, was reported as a function of time (fig. 2).

RESULTS AND DISCUSSION

Fig. 1A shows the thermograms of the mixture $C_2S-C_4AF-CSH_2$, hydrated without admixture. The peak, already present in the anhydrous mix at about 150°C, was attributed to the dehydration of bihydrated gypsum, as in previous works. After 1 day there is a second peak at about 120°C due to the thermal decomposition of ferric ettringite. The persisting of the peak at 150°C may be due to the gypsum that has not yet disappeared thoroughly, but also to the presence of forming C-S-H that decomposes at about the same temperature. The presence of C-S-H is confirmed by the production of a considerable amount of calcium hydroxide at that time (fig. 2). At 3 days the condition is mostly unchanged: slightly higher amounts of ettringite and hydrated silicate are present. At 7 days one single peak with wider base is observed where the peaks of ettringite and C-S-H meet. The typical endothermic peaks of monosulfate (at 200 and 280°C) do not occur; this confirms the results of other works where it was observed that the conversion of ettringite into monosulfate, when obtained through C_4AF hydration, is much slower than the corresponding transformation when the compounds are obtained through the C_2A hydration [14].

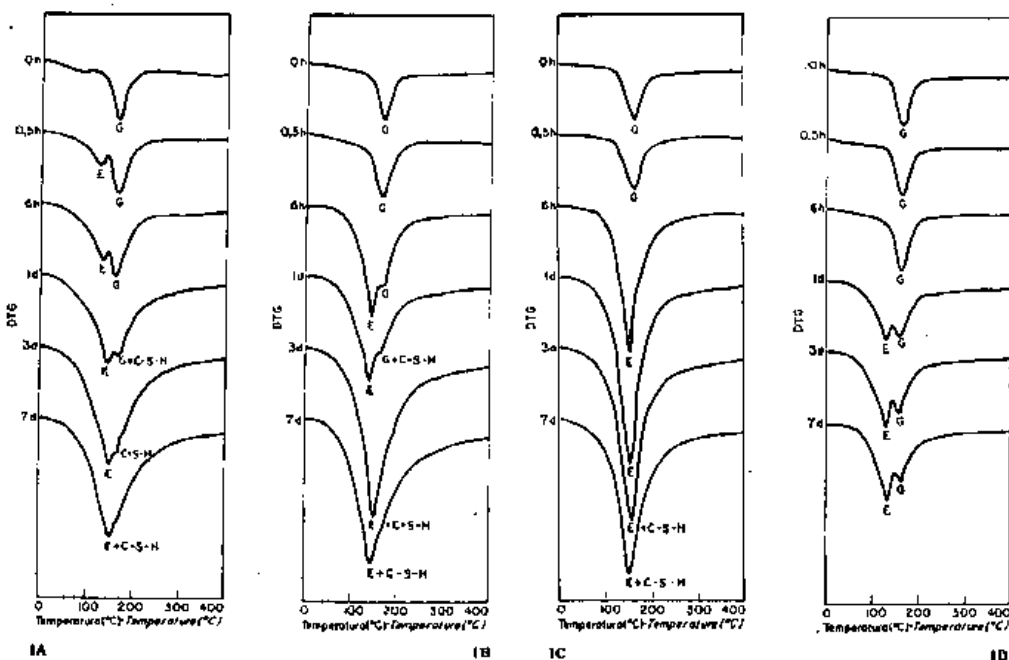
Fig. 1B shows the thermograms of mix B, hydrated in

the presence of NLS. The admixture blocks the hydration up to half an hour, then it accelerates the production of ettringite that seems to be completed after three days. At a later age (7 days), no conversion of ettringite into monosulfate is noticed. On the contrary, the C_2S hydration is slowed down by the presence of NLS. Therefore, after a 6-hour hydration, no calcium hydroxide is observed (fig. 2). At 1 day, the percentage of $Ca(OH)_2$ is even lower than without admixture. At a later age (7 days) C_2S appears to be a little more hydrated in the presence of NLS than without it. On the other hand, the wider endothermic peak at 140°C (fig. 1B) indicates that, in addition to ettringite, C-S-H has also formed.

L'effetto dell'NLS sull'idratazione del C_2S nel sistema $C_2S-C_4AF-CSH_2$ è simile a quello riscontrato nel sistema $C_2S-C_2A-CSH_2$ [17]. Secondo Ramachandran [18] l'influenza del lignosolfonato sull'idratazione del C_2S

the presence of NLS. The admixture blocks the hydration up to half an hour, then it accelerates the production of ettringite that seems to be completed after three days. At a later age (7 days), no conversion of ettringite into monosulfate is noticed. On the contrary, the C_2S hydration is slowed down by the presence of NLS. Therefore, after a 6-hour hydration, no calcium hydroxide is observed (fig. 2). At 1 day, the percentage of $Ca(OH)_2$ is even lower than without admixture. At a later age (7 days) C_2S appears to be a little more hydrated in the presence of NLS than without it. On the other hand, the wider endothermic peak at 140°C (fig. 1B) indicates that, in addition to ettringite, C-S-H has also formed.

The effect of NLS on the C_2S hydration in the system $C_2S-C_4AF-CSH_2$ is similar to the influence found out in the system $C_2S-C_2A-CSH_2$ [17]. According to Ramachandran [18] the influence of lignosulfonate on the hydra-



1A - Curve DTG della miscela A (Tabella I) e dei suoi prodotti di idratazione a 1-7-30 giorni; 1B - Curve DTG della miscela B (Tabella I) e dei suoi prodotti di idratazione a 1-7-30 giorni; 1C - Curve DTG della miscela C (Tabella I) e dei suoi prodotti di idratazione a 1-7-30 giorni; 1D - Curve DTG della miscela D (Tabella I) e dei suoi prodotti di idratazione a 1-7-30 giorni

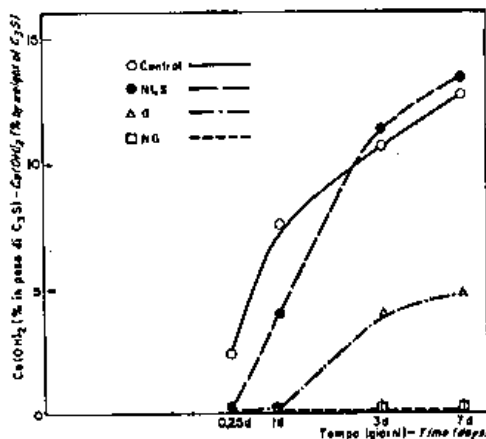
1A - DTG curves of mix A (Table I) and its hydration products at 1-7-30 days; 1B - DTG curves of mix B (Table I) and its hydration products at 1-7-30 days; 1C - DTG curves of mix C (Table I) and its hydration products at 1-7-30 days; 1D - DTG curves of mix D (Table I) and its hydration products at 1-7-30 days

dipende sostanzialmente dalla concentrazione dell'additivo nella soluzione acquosa. Quando questa è maggiore di 2,5 g/l l'idratazione del C_3S risulta inibita per la formazione di un complesso sulla superficie del C_3S che si sta idratando. Maggiore è la concentrazione del lignosolfonato, più stabile è il complesso. L'idratazione del C_3S può procedere solo quando la concentrazione del lignosolfonato nella fase liquida viene ridotta al di sotto di 2,5 g/l a seguito dell'adsorbimento sulla superficie di C_3S-H e di $Ca(OH)_2$. Questa ipotesi necessariamente implica che inizialmente il C_3S si idrata un po', almeno per formare una piccola quantità di C_3S-H e CH . In presenza di C_3A e C_2SH_2 o di C_4AF e C_2SH_2 l'effetto ritardante del lignosolfonato è considerevolmente ridotto.

L'effetto del glucosio è simile a quello del lignosolfonato per quanto concerne la cinetica di formazione dell'ettringite e l'assenza di conversione in monosolfato (fig. 1C). Più ritardata appare invece l'idratazione del C_3S cosicché fino a 7 giorni la produzione di $Ca(OH)_2$ risulta molto più lenta che non in presenza di NLS (fig. 2).

La fig. 1D mostra i termogrammi della miscela idratata in presenza di gluconato di sodio (NG). Questo additivo ha una forte azione ritardante sulla produzione di ettringite. Molto più efficace appare anche nei confronti del C_3S ; infatti in presenza di gluconato si deve parlare di blocco dell'idratazione del C_3S almeno fino a 7 giorni.

Con percentuali dello 0,3% eguale a quella utilizzata per il sistema $C_3S-C_3A-C_2SH_2$ l'idratazione del C_3S da solo rimane bloccata per almeno 14 giorni.



1 - Percento di $Ca(OH)_2$ prodotto per idratazione del C_3S in presenza di C_4AF con e senza additivi (Tabella I)

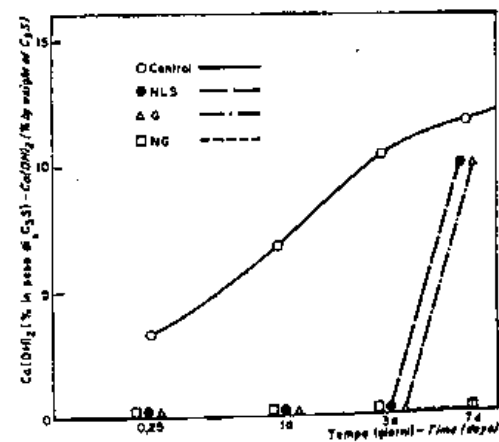
2 - Percentage of $Ca(OH)_2$ formed by C_3S hydration in the presence of C_4AF with and without admixtures (Table I)

tion of C_3S mainly depends upon the concentration of the admixture in the aqueous solution. When the concentration is higher than 2,5 g/l, the C_3S hydration is inhibited by the formation of a complex on the surface of hydrating C_3S . The higher the concentration of lignosulfonate, the more stable the complex. The hydration of C_3S can go on only when the concentration of lignosulfonate in the liquid phase is reduced below 2,5 g/l, because of the adsorption on the surface of C_3S-H and $Ca(OH)_2$. This assumption implies necessity that at the beginning C_3S hydrates a little, at least to form a small quantity of C_3S-H and CH . In the presence of C_3A and C_2SH_2 , or C_4AF and C_2SH_2 , the retardation effect of lignosulfonate decreases considerably.

The effect of glucose is quite similar to that of lignosulfonate, as to the kinetics of formation of ettringite and to the absence of conversion into monosulfate (fig. 1C). On the contrary, the retardation in the hydration of C_3S is more marked, and, up to 7 days, the production of $Ca(OH)_2$ appears to be much slower than in the presence of NLS (fig. 2).

Fig. 1D shows the thermograms of the mix hydrated in the presence of sodium gluconate (NG). This admixture retards the production of ettringite considerably and, also, seems to be very effective towards C_3S ; therefore, in the presence of NG, the hydration of C_3S is blocked up to 7 days.

With 0,3% addition — the same as that used in the system $C_3S-C_3A-C_2SH_2$ — the hydration of C_3S alone is hindered for at least 14 days.



3 - Percento di $Ca(OH)_2$ prodotto per idratazione del C_3S in assenza di C_4AF con e senza additivi

3 - Percentage of $Ca(OH)_2$ formed by C_3S hydration in the absence of C_4AF with and without admixtures

Passando dall'idratazione del C_3S da solo a quella del sistema $C_3S-C_4AF-C_2SH_2$ occorre tener conto della capacità dell'ettringite — ottenuta per idratazione del C_4AF — di adsorbire l'additivo e quindi di riuverire l'effetto ritardante nei confronti del C_3S . E' probabile che l'adsorbimento del glucosio e soprattutto del gluconato sull'ettringite sia molto minore di quello riportato per il lignosolfonato da Massazza e Costa [19]. Questa ipotesi dovrà essere verificata in successivi lavori.

CONCLUSIONI

1. Il glucosio e il lignosolfonato, accelerano la formazione iniziale di ettringite ottenuta per idratazione del sistema $C_3S-C_4AF-C_2SH_2$ (fig. 1). L'effetto è simile a quello riscontrato per il sistema $C_4AF-CH-C_2SH_2$ [16]. La conversione dell'ettringite in monosolfato non avviene almeno entro 7 giorni, neppure nel sistema privo di additivi. Si conferma pertanto, che l'ettringite prodotta per idratazione del C_4AF è più stabile di quella ottenuta per idratazione del C_3A [14].

2. Il ritardo esercitato dagli additivi sull'idratazione del C_3S da solo (fig. 3) è molto maggiore di quello riscontrato nel sistema $C_3S-C_4AF-C_2SH_2$ (fig. 2). E' probabile che l'adsorbimento degli additivi sull'ettringite, con conseguente diminuzione di concentrazione degli additivi nella fase liquida, possa spiegare il diverso effetto ritardante sull'idratazione del C_3S . Conclusioni analoghe possono essere tratte confrontando l'effetto ritardante degli additivi sull'idratazione del C_3S da solo e su quella del C_3S nel sistema $C_3S-C_3A-C_2SH_2$ [17] o nel cemento Portland.

3. Il maggiore ritardo esercitato dal glucosio e soprattutto dal gluconato, rispetto al lignosolfonato, sull'idratazione del C_3S nel sistema $C_3S-C_4AF-C_2SH_2$ è da mettere in relazione con il minor adsorbimento dei primi due additivi sull'ettringite. Nel caso del gluconato occorre anche tener conto che rispetto al lignosolfonato esso ritarda la produzione iniziale di ettringite (figg. 1B e 1D a 1 giorno) e pertanto, anche ammettendo che gli additivi siano adsorbiti in egual misura, la diminuzione di concentrazione nella fase acquosa avviene più lentamente con il gluconato che non con il lignosolfonato.

Maggio 1965

Dipartimento di Scienza dei Materiali e della Terra - Università di Ancona - 30, Via della Montagnola - Ancona.

Su questo articolo è aperta la discussione fino al 31 Marzo 1965.

BIBLIOGRAFIA - REFERENCES

- [1] PULVICA M., KLEIN A.: ASTM Special publication No. 266, 124-39 (1960).
- [2] YOUNG J.F.: *Cement Concrete Research*, 2, 415-33 (1972).

As regards the hydration of the system $C_3S-C_4AF-C_2SH_2$, the ability of ettringite — obtained through the hydration of C_4AF — to adsorb the admixture and, therefore, to eliminate the retarding effect on C_3S must be taken into account. It is probable that the adsorption of glucose and, above all, of gluconate on ettringite is much lower than that of lignosulfonate reported by Massazza and Costa [19]. This assumption will have to be checked in subsequent works.

CONCLUSIONS

1. Glucose and lignosulfonate accelerate the early formation of ettringite, obtained through the hydration of the system $C_4AF-CH-C_2SH_2$ (fig. 1). The effect is similar to that of the system $C_4AF-CH-C_2SH_2$ [16]. The transformation of ettringite into monosulfate occurs at least after 7 days even in the system without admixtures. Therefore, this confirms that ettringite obtained through the hydration of C_4AF is more stable than ettringite obtained through the hydration of C_3A [14].

2. The retardation that admixtures cause on the hydration of C_3S alone (fig. 3) is much higher than that of the system $C_3S-C_4AF-C_2SH_2$ (fig. 2). It is probable that the adsorption of admixtures on ettringite, and the consequent lower concentration of admixtures in the liquid phase, may be the cause of the different retarding effect on the hydration of C_3S . Analogous conclusions can be drawn comparing the retarding effect of admixtures on the hydration of C_3S alone and on the hydration of C_3S in the system $C_3S-C_3A-C_2SH_2$ [17] or in Portland cement.

3. The higher retardation caused by glucose and, above all, by gluconate, with respect to lignosulfonate, on the hydration of C_3S in the system $C_3S-C_4AF-C_2SH_2$ is due to the lower adsorption of the first two admixtures on ettringite. In addition, with respect to lignosulfonate, gluconate retards the early production of ettringite (figs. 1B and 1D at 1 day). Therefore, even supposing that admixtures are adsorbed to the same extent, the lowering of concentration in the aqueous phase occurs more slowly with gluconate than with lignosulfonate.

May, 1965

Discussion on this Paper is open until 31st March 1965.

- [3] COLLEPARI M., MARITALI A., SOGINAS F.: *Il Cemento*, 70, 3-14 (1973).
- [4] YOUNG J.F.: *Transportation Research Record*, No. 504, 19 (1975).

- [5] RAMACHANDRAN V.S.: *Zement-Kalk-Gips*, 11, 206-10 (1978).
- [6] KHILALI S.M., WARR M.A.: *Cement Concrete Research*, 3, 677-88 (1973).
- [7] RAMACHANDRAN V.S.: «Development in the use of super-plasticizers», *Am. Concr. Inst. Spec. Publ.*
- [8] SINGH N.H.: *Cement Concrete Research*, 5, 545-50 (1975).
- [9] WALLACE G.B., ORL E.L.: *ASTM Special Publication No. 266*, 38-94 (1980).
- [10] TUTTILL L.H., ADAMS R.P., HEMMATE Jr. J.H.: *ASTM Special Publication No. 266*, 97-177 (1980).
- [11] SELIGMANN P., GREENING N.D.: *Highway Research Record, Highway Research Board No. 62*, 89-105 (1966).
- [12] GREFINE K.T.: *Transportation Research Record*, No. 564, 21-26 (1976).
- [13] MONOSI S., MORICONI G., PALMI M., COLLEPARI M.: *Cement Concrete Research*, 508-574 (1983).
- [14] COLLEPARI M., MONOSI S., MORICONI G., PALMI M.: *Cement Concrete Research*, 11, 105-112 (1984).
- [15] MONOSI S., MORICONI G., PALMI M., COLLEPARI M.: «Proceeding of the 11th National Meeting ASMI, Engineering Materials», 437-444, Milano, 26-27 Ott. 1983 - *Atti*, 26-27, 1983.
- [16] COLLEPARI M., MONOSI S., MORICONI G., PALMI M.: «Influence of gluconate, ligninsulfonate and glucose on the C_4AF hydration in the presence of gypsum with or without lime», in corso di pubblicazione sul *J. Am. Cer. Soc.* - pending publication of *J. Am. Cer. Soc.*
- [17] COLLEPARI M., MONOSI S., MORICONI G., PALMI M.: Risultati non pubblicati - *Unpublished results.*
- [18] RAMACHANDRAN V.S.: *Cement Concrete Research*, 2, 179-94 (1972).
- [19] MASAZZA F., CUSPA U.: «VII Int. Symposium on Cement Chemistry», Vol. IV, 529-34 (1980).

L'influenza del glucosio, del ligninsolfonato e del gluconato sull'idratazione del sistema $C_3S-C_4AF-CaSO_4 \cdot 2H_2O$ - *Riassunto* - E' stato studiato l'effetto del glucosio, del gluconato e del ligninsolfonato di sodio sull'idratazione della miscela C_3S-C_4AF in presenza di gesso mediante misure di TG e DTG. Due di questi additivi, glucosio e ligninsolfonato, ma in particolare il glucosio, accelerano la produzione di ettringite; tutti e due ritardano l'idratazione del C_3S . Tuttavia l'effetto ritardante è meno marcato di quello osservato quando il C_3S si idrata in assenza di C_4AF e gesso. Questo fenomeno può essere attribuito all'adsorbimento degli additivi sulla superficie dell'ettringite.

The influence of glucose, lignosulfonate and gluconate on the hydration of $C_3S-C_4AF-CaSO_4 \cdot 2H_2O$ system - *Synopsis* - The effect of glucose, gluconate and sodium lignosulfonate on the hydration of the mixture C_3S-C_4AF in the presence of gypsum was examined by TG and DTG measurements. Lignosulfonate and in particular glucose accelerate the production of ettringite. All the admixtures retard the hydration of C_3S . However, the retarding effect is less marked than the one observed when C_3S hydrates in the absence of C_4AF and gypsum. This phenomenon may be attributed to the adsorption of admixtures on the surface of ettringite.

L'influence du glucose, du ligninsulfoné et du gluconate sur l'hydratation du système $C_3S-C_4AF-CaSO_4 \cdot 2H_2O$ - *Résumé* - On a étudié l'effet du glucose, du gluconate et du ligninsulfonate de sodium sur l'hydratation du mélange C_3S-C_4AF en présence du gypse au moyen de mesure TG et DTG. Deux de ces additifs, glucose et ligninsulfoné, mais en particulier le glucose, accélèrent la production d'ettringite, tous les deux retardent l'hydratation du C_3S . Toutefois, l'effet retardant est moins marqué que celui observé quand le C_3S s'hydrate en absence de C_4AF et du gypse. Ce phénomène peut être attribué à l'adsorption des additifs sur la surface de l'ettringite.

Einfluss der Glukose, des Lignosulfonats und des Glukonats auf die Hydratation des Systems $C_3S-C_4AF-CaSO_4 \cdot 2H_2O$ - *Zusammenfassung* - Man hat die Wirkung der Glukose, des Glukonats und des Natriumlignosulfonats auf die Hydratation der Mischung C_3S-C_4AF in Gegenwart von Gips durch die Messen TG und DTG erforscht. Zwei dieser Additive, Glukose und Lignosulfonat, aber besonders die Glukose beschleunigen die Produktion von Ettringite; alle beiden verzögern die Hydratation des C_3S . Aber der Verzögerungseffekt ist weniger gekennzeichnet als der, den man beobachtet wenn das C_3S sich in Abwesenheit von C_4AF und Gips hydratisiert. Dieses Phänomen kann der Adsorption der Additive auf die Oberfläche der Ettringite zugesprochen werden.