

**L'INFLUENZA DEL GLUCOSIO, GLUCONATO E LIGNINSOLFONATO SULLA
IDRATAZIONE DEI CEMENTI PORTLAND**

***EFFECT OF GLUCOSE, GLUCONATE AND LIGNOSULFONATE ON PORTLAND
CEMENTS HYDRATION***

S. Monosi, M. Collepardi

L'INFLUENZA DEL GLUCOSIO, GLUCONATO E LIGNINSOLFONATO SULLA IDRATAZIONE DEI CEMENTI PORTLAND

EFFECT OF GLUCOSE, GLUCONATE AND LIGNOSULFONATE ON PORTLAND CEMENTS HYDRATION

S. Monosi, M. Colleparidi



1. INTRODUZIONE

In precedenti lavori [1-6] è stata studiata l'influenza di alcuni additivi fluidificanti e/o ritardanti sull'idratazione dei componenti mineralogici del cemento Portland, sintetizzati in laboratorio. In particolare era stato studiato l'effetto del ligninsolfonato, del glucosio e del gluconato di sodio sull'idratazione del C_3A (*) e del C_4AF con e senza calce e gesso, e sull'idratazione dei sistemi C_3S-C_3A -gesso, C_3S-C_4AF -gesso.

Con il presente lavoro il programma di ricerca viene esteso allo studio dell'idratazione del cemento Portland.

2. PARTE SPERIMENTALE

Sono stati impiegati due cementi Portland ad alta resistenza e rapido indurimento (entrambi con area superficiale specifica di 4500 cm^2/g secondo Blaine), la cui composizione è riportata in Tabella I. In particolare la percentuale di C_3A nei due cementi è dell'8,4% nel cemento A e del 5,1% nel cemento B. Il glucosio, il gluconato ed il ligninsolfonato di sodio con un dosaggio di 0,3% rispetto al cemento, sono gli stessi usati in precedenti lavori [1-6].

L'idratazione è stata fatta avvenire con un rapporto acqua/cemento (a/c) di 0,50 e le paste sono state mantenute ad una temperatura costante di 20°C. La reazione è stata quindi bloccata a tempi prefissati macinando delle porzioni di pasta in alcool metilico. Sui

(*) C = CaO; A = Al_2O_3 ; F = Fe_2O_3 ; S = SiO_2 ; H = H_2O ; \bar{C} = CO_2 .

1. INTRODUCTION

In previous works [1-6] the influence of some water reducers/retarders on the hydration of pure components of Portland cement has been examined. In particular the effect of glucose, sodium gluconate and lignosulfonate on the C_3A (*) and C_4AF hydration with and without lime and gypsum, and on the hydration of the C_3S-C_3A -gypsum and C_3S-C_4AF -gypsum systems was investigated.

In the present work the research program extends to the study of the hydration of Portland cements.

2. EXPERIMENTAL

Two high strength and rapid hardening Portland cements were used (both with a Blaine fineness of 4500 cm^2/g) having the composition shown in Table I. In particular the percentage of C_3A was respectively 8,4% in the cement A and 5,1% in the cement B. Glucose (G), sodium gluconate (NG) and lignosulfonate (LGS), with a dosage of 0,3% by weight of cement, are the same as used in the previous works [1-6].

Hydration occurred with a water/cement ratio of 0,50 and the pastes were maintained at a temperature of 20°C. The reaction was blocked at given times by grinding some portions of paste in methyl alcohol. To evaluate the influence of the admixtures on the hydra-

(*) C = CaO; A = Al_2O_3 ; F = Fe_2O_3 ; S = SiO_2 ; H = H_2O ; \bar{C} = CO_2 .

campioni, asciugati sotto vuoto, è stata eseguita l'analisi DTG con le modalità precedentemente descritte in un altro lavoro [1], al fine di valutare l'effetto degli additivi sull'idratazione dei silicati e degli alluminati del cemento Portland.

Sono state anche effettuate prove di fluidità determinando il « minislump » [7], cioè misurando (in cm²) l'area della superficie occupata per spandimento della pasta di cemento (a/c = 0,50) immessa in un tronco di cono alto 60 mm, con diametro inferiore di 40 mm e diametro superiore di 20 mm. Le paste per questo tipo di prove sono state preparate mescolando fino ad un massimo di 30 min. in una mescolatrice automatica Hobart il cemento e l'acqua contenente l'additivo. La misura del minislump è stata effettuata dopo 5 e 30 min. di mescolamento.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

Nelle figure 1-4 sono riportati i termogrammi DTG ottenuti idratando il cemento a più alto contenuto di C₃A (8,4%), in assenza e in presenza dei tre additivi.

La fig. 1 mostra i termogrammi del cemento senza additivo a diversi tempi di idratazione. Nel campione « anidro » il picco a circa 150°C è attribuito alla disidratazione del gesso; a circa 500°C appare il picco del CH seguito da quello del C \bar{C} a circa 780°C; entrambi questi picchi sono dovuti ad una modesta idratazione causata dall'umidità dell'ambiente durante la conservazione del cemento.

Alle stagionature di 0,5 e 6 ore si può osservare la presenza di un nuovo picco a circa 120°C dovuto alla decomposizione termica dell'ettringite che inizia a formarsi. Ad 1 giorno il picco del gesso non è più evi-

tion of silicates and aluminates, DTG analysis was carried out on vacuum dried samples by the methods described in a previous paper [1].

Fluidity tests were also carried out, by determining the minislump [7], that is measuring the surface area covered by spreading the cement pastes (w/c = 0,50) previously let in a 60 mm high truncated cone having the lower and the upper diameter respectively equal to 40 mm and 20 mm. The pastes were prepared in an automatic laboratory mixer by mixing cement and water containing the admixture. The fluidity tests were carried out after 5 and 30 minutes of mixing.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figures 1 to 4 show the DTG curves for the cement higher in C₃A content (8,4%) in the absence or in the presence of the admixtures.

Figure 1 shows the thermograms of the cement without admixture at different times of hydration. The peak present in the anhydrous sample at about 150°C is attributed to the dehydration of gypsum; at about 500°C the CH peak and at about 780°C the C \bar{C} peak appear, both peaks are due to a moderate hydration caused by humidity of the environment where the cement was preserved.

At 0,5 and 6 hours the presence of a new peak at about 120°C is observed, this is due to thermal decomposition of ettringite which begins to form. At 1 day no presence of the gypsum peak is noticed and that of ettrin-

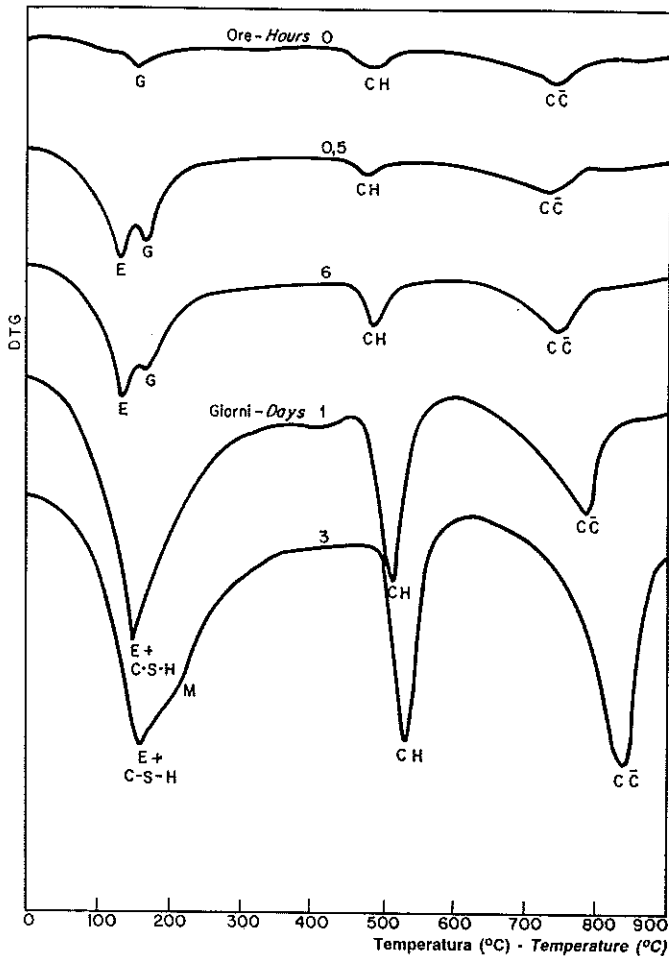
%	Cemento A A Cement	Cemento B B Cement
P. al fuoco - Loss on ignition	1,47	1,85
SiO ₂	20,18	20,75
Al ₂ O ₃	5,41	4,02
Fe ₂ O ₃	3,50	3,28
CaO	63,59	64,27
MgO	2,00	2,06
SO ₃	2,65	2,55
Na ₂ O	0,32	0,10
K ₂ O	0,77	0,77
Residuo insolubile - Insoluble residue	0,15	0,12
CaO libera - Free CaO	1,12	0,15
C ₃ A	8,42	5,10
C ₄ AF	10,64	9,97

TABELLA I

Analisi chimica dei cementi impiegati

TABLE I

Chemical analysis of cements



1 - Curve DTG a diversi tempi di idratazione del cemento A

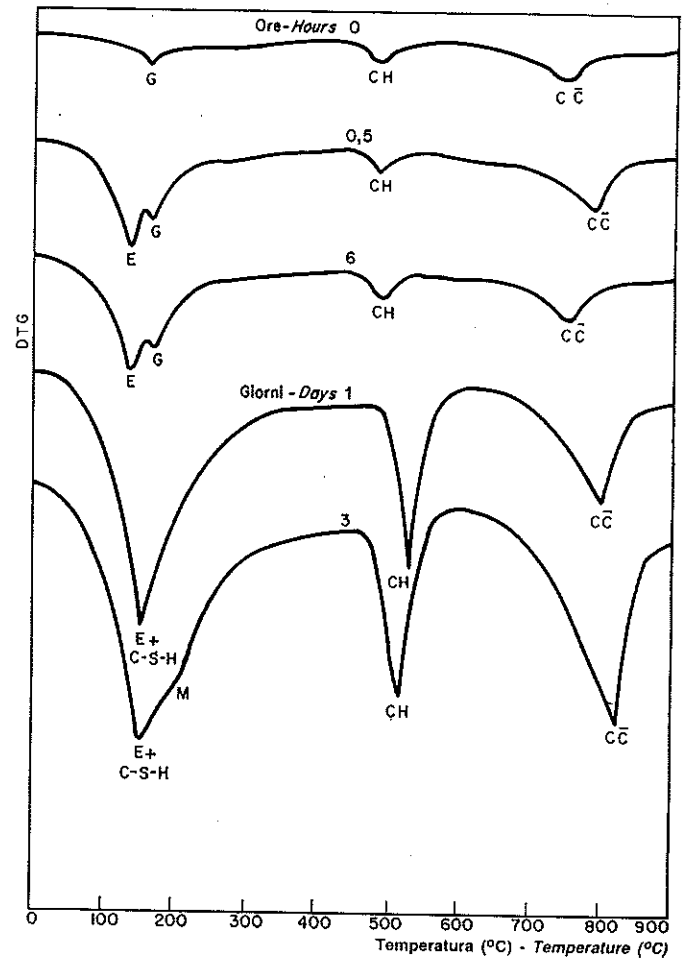
1 - DTG curves at different hydration times for cement A

dente e quello dell'ettringite si sovrappone al picco del C-S-H (120-140°C) formatosi per idratazione dei silicati. Ciò è confermato dal sensibile aumento del picco della calce di idrolisi (circa 500°C).

A 3 giorni, oltre ad un maggior grado di idratazione dei silicati che si manifesta attraverso una maggiore altezza dei picchi a 140°C (C-S-H) e 500°C (CH), inizia la conversione di ettringite in monosolfato al quale viene attribuita la « spalla » a circa 200°C nel termogramma.

La fig. 2 riporta i termogrammi dello stesso cemento idratato in presenza di lignosolfonato. Questo additivo ha effetti trascurabili sulle cinetiche di idratazione dei vari componenti, in particolare solo nel termogramma di 6 ore si registra una lieve diminuzione dei picchi relativi all'ettringite, alla calce ed al carbonato di calcio.

La fig. 3 mostra i termogrammi del cemento idratato in presenza di gluconato. L'azione ritardante di questo



2 - Curve DTG a diversi tempi di idratazione del cemento A in presenza di lignosolfonato

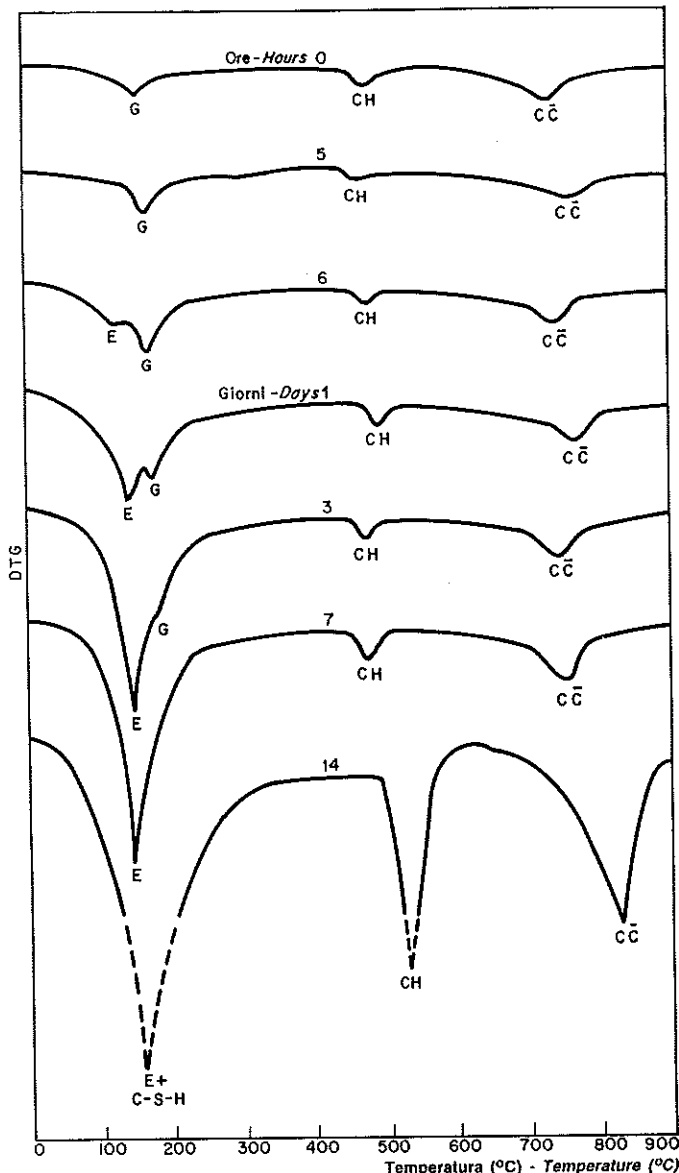
2 - DTG curves at different hydration times for cement A in the presence of lignosulfonate

gite overlaps with the C-S-H peak (120-140°C) produced by the hydration of silicates. This is confirmed by the marked increase of the CH peak (at about 500°C).

At 3 days, a higher degree of hydration of silicates is evinced by the greater growth of the C-S-H peak (140°C) and CH peak (500°C); moreover at this time, the conversion of ettringite into monosulfate starts as shown by the shoulder in the thermogram at about 200°C.

Figure 2 indicates the thermograms of the same cement hydrated in the presence of lignosulfonate. This admixture has negligible effects on the kinetics of hydration of various components, in particular only in the thermogram of 6 hours a slight lowering of the ettringite, calcium hydroxide and calcium carbonate peaks is observed.

Figure 3 shows the thermograms of the cement hydrated in the presence of gluconate. The retarding action

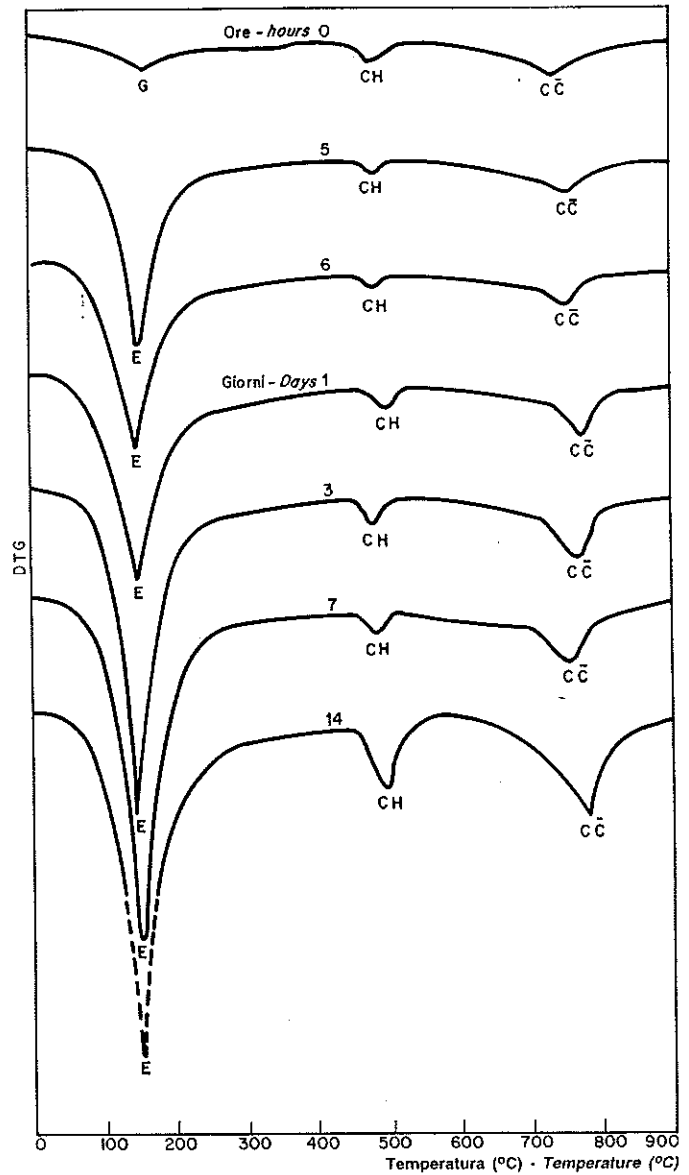


3 - Curve DTG a diversi tempi di idratazione del cemento A in presenza di gluconato

3 - DTG curves at different hydration times for cement A in the presence of gluconate

additivo, sia sulle fasi allumino-ferrose che sui silicati, è molto più evidente che non quella del ligninsolfonato.

Per esempio dopo 1 giorno (fig. 3) di idratazione, i picchi dell'ettringite e del gesso sono paragonabili a quelli presenti nel sistema senza additivo (fig. 1) dopo solo 6 ore. Dopo 3 giorni è ancora presente del gesso (fig. 3) che, invece, nel sistema privo di additivo non è rilevabile (fig. 1). Per quanto concerne l'azione sull'idratazione dei silicati, il picco della calce appare significativamente aumentato solo alla stagionatura di 14 giorni.

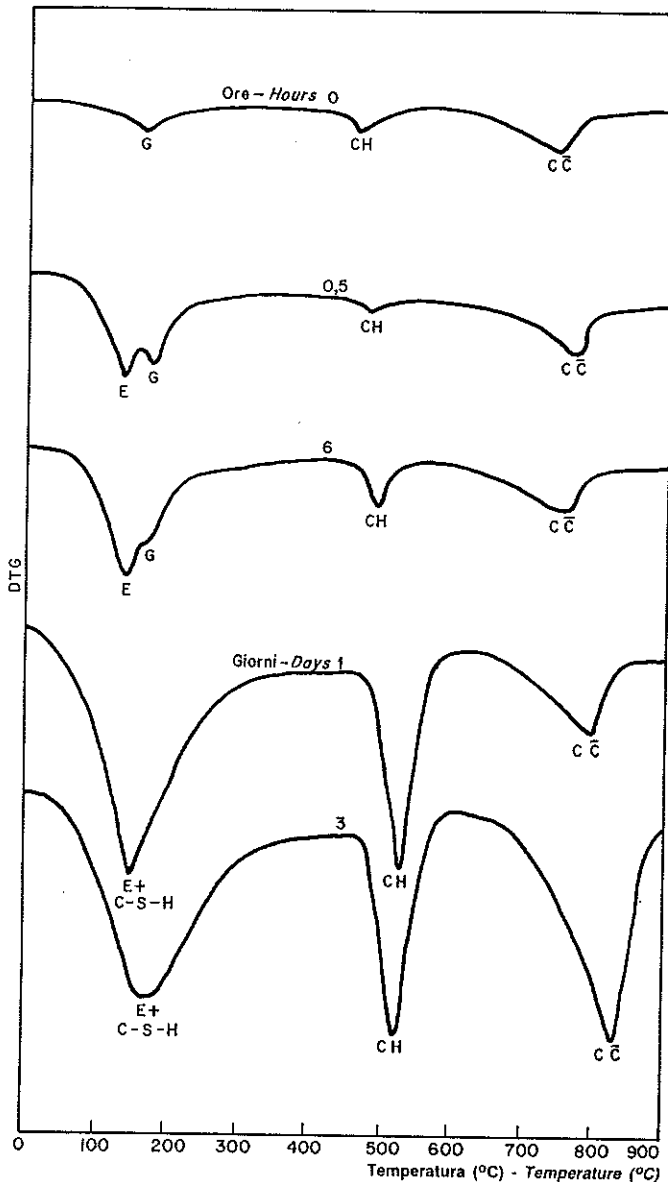


4 - Curve DTG a diversi tempi di idratazione del cemento A in presenza di glucosio

4 - DTG curves at different hydration times for cement A in the presence of glucose

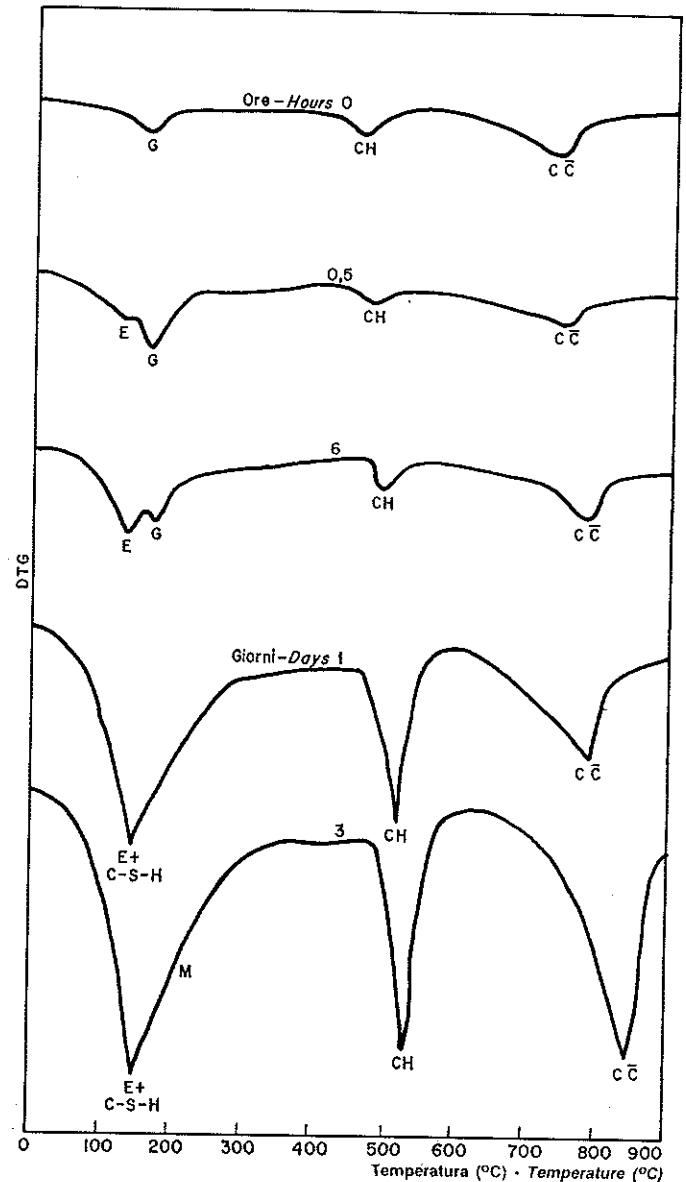
of this admixture both on aluminates and on silicates: is much more evident than that of lignosulfonate.

For instance after 1 day of hydration (fig. 3), the ettringite and gypsum peaks are comparable to those present in the system without admixture (fig. 1) after 6 hours only. After 3 days the gypsum is still present (fig. 3) whereas in the system without admixtures it is not noticeable (fig. 1). As for as the effect on the silicates hydration is concerned, the CH peak appears significantly increased only at later age (14 days).



5 - Curve DTG a diversi tempi di idratazione del cemento B

5 - DTG curves at different hydration times for cement B



6 - Curve DTG a diversi tempi di idratazione del cemento B in presenza di lignosolfonato

6 - DTG curves at different hydration times for cement B in the presence of lignosulfonate

Il glucosio (fig. 4) presenta un effetto ritardante sulla idratazione dei silicati ancora più forte che non quello del gluconato (fig. 3). Infatti, dopo 14 giorni il picco della calce appare aumentato solo di poco. Al contrario, il glucosio esercita una significativa azione accelerante nei confronti del C_3A e C_4AF in quanto già dopo 0,5 ore non è più rilevabile la presenza del gesso e si registra la presenza solo di ettringite. Tuttavia la conversione di ettringite in monosolfato appare ritardata — rispetto al sistema privo di additivo (fig. 1) — giacché non si osserva alcun effetto termico in corrispondenza dei 200°C.

Glucose (fig. 4) causes a retarding effect on the silicates hydration more remarkable than that produced by gluconate (fig. 3). In fact, after 14 days the CH peak increases only a little. On the contrary, glucose causes a significant accelerating effect on the C_3A and C_4AF hydration, since after 0,5 hour the gypsum peak is not noticeable and only the presence of ettringite is recorded. Nevertheless the conversion of ettringite into monosulfate appears to be delayed — in respect to the system without admixture (fig. 1) — since no thermal effect at 200°C is observed.

Nelle figure 5-8 sono riportati i termogrammi relativi ai prodotti di idratazione del cemento più povero in C₃A (5,1%) con e senza additivo.

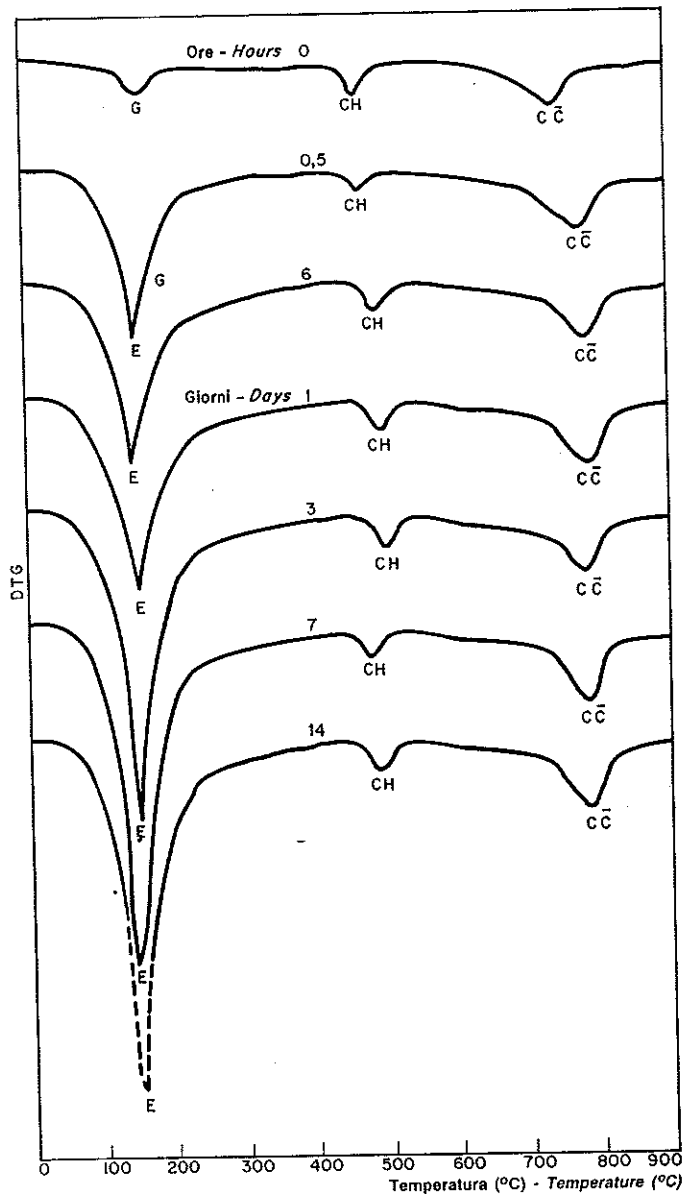
In linea di massima gli effetti dei tre additivi sono paragonabili a quelli riscontrabili con il cemento più ricco in C₃A. Le principali osservazioni, tutte correlabili con il diverso contenuto di C₃A, sono così riassumibili:

- il ligninsolfonato risulta essere un po' più ritardante nella produzione di ettringite;
- il gluconato risulta essere un po' più ritardante sia dell'idratazione delle fasi alluminose (C₃A e C₄AF) che di quelle concernenti i silicati;

Figures 5 to 8 show the thermograms of the hydration products of the cement with a lower C₃A content (5,1%) with and without admixture.

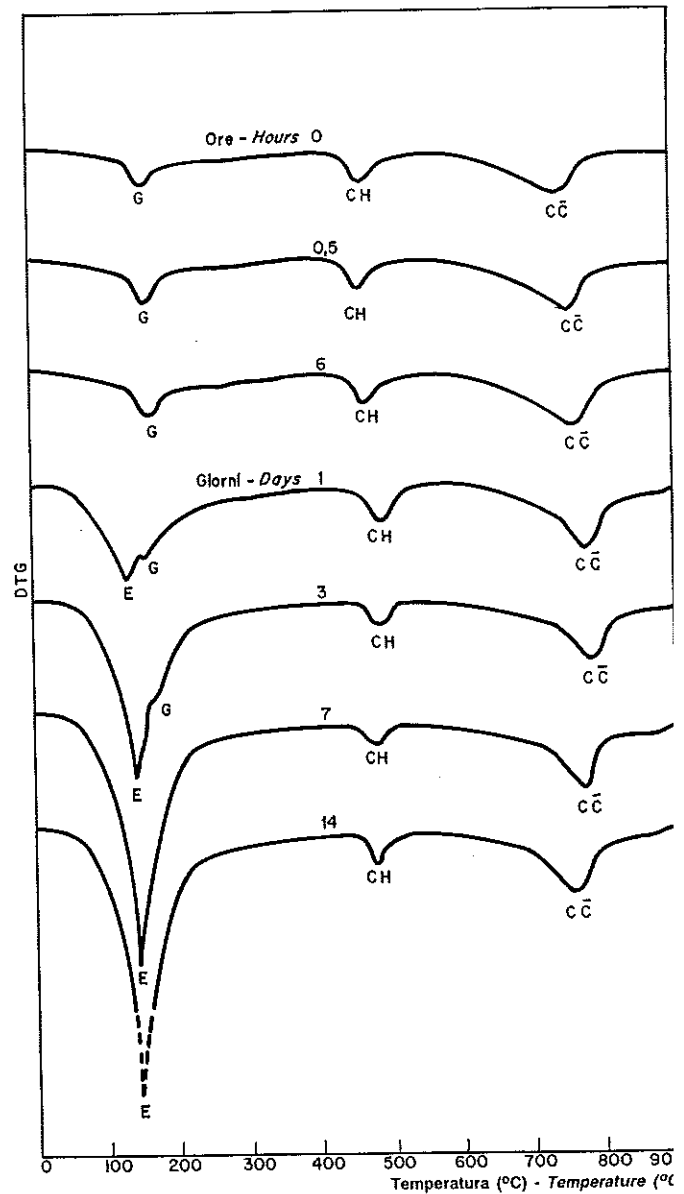
Generally the effects of the three admixtures are comparable to the ones found out in cement richer in C₃A. The main points, all connected with the different content of C₃A, are thus summarized:

- lignosulfonate causes a little higher retardation in the ettringite production;
- gluconate causes a little higher retardation both on aluminates (C₃A and C₄AF) and on silicates;



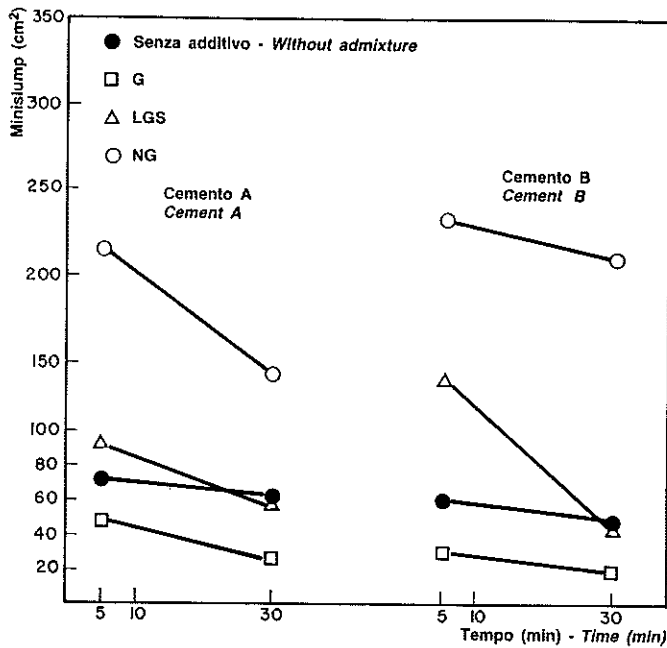
7 - Curve DTG a diversi tempi di idratazione del cemento B in presenza di gluconato

7 - DTG curves at different hydration times for cement B in the presence of gluconate



8 - Curve DTG a diversi tempi di idratazione del cemento B in presenza di glucosio

8 - DTG curves at different hydration times for cement B in the presence of glucose



9 - Fluidità delle paste cementizie (minislump) in funzione del tempo di assenza ed in presenza di additivi. G = glucosio; NG = gluconato; LGS = lignosolfonato

9 - Fluidity of cement pastes (minislump) as a function of time with and without admixtures. G = glucose; NG = gluconate; LGS = lignosulfonate

— il glucosio ancora conserva il suo effetto accelerante sulla produzione di ettringite e quello fortemente ritardante sulla idratazione dei silicati.

Nella fig. 9 sono mostrati i minislump dei due cementi con e senza additivi. Il gluconato appare decisamente l'additivo più fluidificante e l'effetto è più marcato con il cemento più povero in C_3A . Anche il lignosolfonato fluidifica meglio il cemento più povero in C_3A . Al contrario il glucosio non produce alcun incremento nel minislump e tale effetto è da mettere in relazione con l'effetto accelerante sulla produzione iniziale di ettringite.

4. CONCLUSIONI

Sono stati esaminati tre prodotti chimici generalmente usati come materie prime per additivi riduttori d'acqua e ritardanti dell'idratazione del cemento Portland. In effetti la loro azione ritardante è maggiormente esplicata nei confronti dell'idratazione dei silicati piuttosto che di quella del C_3A e C_4AF .

In particolare il glucosio arresta per almeno 14 giorni la produzione di calce di idrolisi mentre accelera sensibilmente la produzione di ettringite rallentandone la successiva conversione in monosolfato. Il mancato effetto fluidificante di questo additivo è da mettere in relazione con l'effetto accelerante sulla produzione di ettringite.

Gli altri due additivi presentano un effetto fluidificante e parallelamente un'azione ritardante nella produzione di ettringite: il gluconato si dimostra il più efficace sia nel fluidificare che nel ritardare la produzione di ettringite. D'altra parte il lignosolfonato, pur essendo meno efficace come fluidificante, presenta il vantaggio di non ritardare significativamente l'idratazione

— glucose still has an accelerating effect on the ettringite production and a strongly retarding effect on silicates hydration.

Figure 9 shows the minislump of the pastes manufactured with the two cements in the presence and in the absence of admixtures. Gluconate seems to be the most effective as plasticizing and the effect is more remarkable in the low C_3A cement. Also lignosulfonate is more effective as plasticizer when the low C_3A cement is used. Conversely, glucose reduces the fluidity of the cement pastes and this behaviour has to be correlated with the accelerating effect on the initial production of ettringite.

4. CONCLUSION

The effects of three chemical products generally used as raw materials for water reducers and retarding admixtures on Portland cement hydration have been examined. Actually they act as retarders more on the silicates hydration, rather than on the C_3A and C_4AF hydration.

Particularly glucose blocks at least for 14 days the production of calcium hydroxide while it accelerates the ettringite production and slows down its next conversion into monosulfate. The fact that this product does not fluidify the cement paste should be correlated with an accelerating effect on the production of ettringite.

The other two admixtures cause a fluidifying effect besides a retarding effect in the ettringite production: gluconate appears to be the most effective as fluidifying admixture for cement mixes and as retarder for the ettringite production. On the other hand, lignosulfonate is less effective as plasticizer, but it does not

dei silicati come avviene, invece, in presenza di gluconato. I risultati di questo lavoro dimostrano che gli effetti di questi additivi sull'idratazione dei cementi Portland sono difficilmente correlabili con quelli riscontrati nei sistemi semplificati costituiti da miscele di composti puri del cemento Portland [1-6].

Luglio 1985

retard significantly the silicates hydration as gluconate does. The results of this work show that the effects of these admixtures on the cements Portland hydration can be hardly correlated to ones recorded in the simplified systems containing pure Portland cement components [1-6].

July, 1985

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 Dicembre 1987.

Discussion on this Paper is open until 31st December 1987.

BIBLIOGRAFIA - REFERENCES

- [1] MONOSI S., MORICONI G., PAURI M., COLLEPARDI M.: *Cem. Concr. Res.* 13, 508-574 (1983).
- [2] COLLEPARDI M., MONOSI S., MORICONI G., PAURI M.: *Cem. Concr. Res.* 14, 105-112 (1984).
- [3] MONOSI S., MORICONI G., PAURI M., COLLEPARDI M.: *Proceeding of the 1st National Meeting ASMI, Engineering Materials*, 437-444. Milano, 26-27 ottobre - October 1983.
- [4] COLLEPARDI M., MONOSI S., MORICONI G., PAURI M.: « Influence of Gluconate, Lignosulfonate and glucose on the C₄AF Hydration in the Presence of Gypsum with or without Lime », pending publication on *J. Am. Cer. Soc.*
- [5] MONOSI S., MORICONI G., PAURI M., COLLEPARDI M.: « L'influenza del glucosio, del ligninsolfonato e del gluconato sull'idratazione del sistema C₃S-C₄AF-gesso », *Il Cemento*, 82, 3, 147-152 (1985).
- [6] COLLEPARDI M., MONOSI S., MORICONI G., PAURI M.: « Influence of pure water reducers and high-range water reducers on the hydration of C₃S and C₃A in the presence of gypsum », *Symposium on Chemical and Mineral Admixtures for Concrete*, St. Louis, Missouri (USA), 6-13 Aprile 1984 - April 6-13, 1984.
- [7] PERENCHIO W.F., WHITING D.A., KANTRO D.L.: « Superplasticizers in concrete », *American Concrete Institute, Special SP-62*, 137-156 (1979).

L'influenza del glucosio, gluconato e ligninsolfonato sull'idratazione dei cementi Portland - Riassunto - Sono stati esaminati tre additivi ritardanti: glucosio, gluconato e ligninsolfonato di sodio. I risultati di questo lavoro indicano che gli effetti di questi additivi sull'idratazione del cemento Portland sono difficilmente correlabili con quelli riscontrati nelle miscele di composti puri del cemento Portland.

Effect of glucose, gluconate and lignosulfonate on Portland cement hydration - Synopsis - Three retarding admixtures have been studied: glucose, gluconate and lignosulfonate. The results of the present work indicate that the effects of these admixtures on the Portland cement hydration can hardly be related with the data obtained in mixes of Portland cement pure components.

L'influence du glycose, du gluconnat et du lignisulfoné sur l'hydratation des ciments Portland - Résumé - On a examiné 3 additifs retardateurs: glycose, gluconnat et lignisulfoné. Les résultats de ce travail indiquent que les effets de ces additifs sur l'hydratation du ciment Portland sont difficilement en corrélation avec ceux rencontrés dans les mélanges de composés purs du ciment Portland.

Der Einfluss von Glukose, Glukonat und Lignosulfonat auf die Hydratation des Portlandzements - Zusammenfassung - Es sind Zusatzstoffe mit Verzögerungseffekt geprüft worden: Glukose, Glukonat und Lignosulfonat. Die Ergebnisse dieser Auswertung geben die Wirkungen, die diese Zusatzstoffe auf die Hydratation des Portlandzements haben an, und entsprechen kaum denen, die in den Mischungen aus reinen Verbindungen des Portlandzements bestehen.