

Interacción entre cementos de diferente composición y aditivos superplastificantes

Interaction between cements with different composition and superplasticizers

H. Y. Ghorab^(*), I. M. Kenawi^(**), Z. G. Abdel All^(***)

Recepción/Received: 2-XI-10
Aceptación/Accepted: 29-III-12

RESUMEN

Se ha estudiado el efecto fluidificante (hasta 90 minutos) ejercido por la incorporación de entre 0-1% de aditivos policondensados y policarboxilatos en pastas de cemento Portland, puzolánico, resistente a sulfatos y con adición de caliza.

Con la incorporación de los aditivos policondensados, se produjo un incremento de la fluidez de los cementos Portland y puzolánico a mayores dosificaciones que las necesarias en los cementos resistente a sulfatos y con adición de caliza. Éste último presentó la mejor retención de la fluidez. Las fases aluminatos y sulfatos juegan un importante papel en la fluidez inducida.

Todos los cementos incrementaron su fluidez con la incorporación de aditivos policarboxilatos a dosificaciones menores del 0,3%. El policarboxilato que no presenta en los espectros de RMN, resonancia asignada al protón de los grupos metil metileno, presenta buena retención de la fluidez. Esto es debido a la baja flexibilidad de la estructura y predominancia del efecto estérico. Este aditivo presenta también, mayor relación de grupos eter frente a grupos ester en los espectros IR, así como una baja polidispersidad observada en la elución de especies de bajo peso molecular a través de HPLC.

Palabras clave: cemento, superplastificantes, compatibilidad, fluidez, "minislump".

SUMMARY

The slump behavior of ordinary Portland-, pozzolanic (red brick powder)-, sulfate resistant-, and limestone cement pastes caused by $\leq 1\%$ additions of polycondensates and polycarboxylates superplasticizers are monitored for up to 90 minutes.

With the polycondensates, Portland- and pozzolanic cements gain fluidity at higher dosages than sulfate resistant and limestone cements. Limestone cement shows the best slump retention. The aluminate and sulfate phases play a major role in the fluidity.

With the polycarboxylates, all cements gain fluidity with dosages of $\leq 0.3\%$. A polycarboxylate with no resonance of methyl methylene proton in the main chain identified in the NMR spectra creates good slump retention. This is explained by a low mobility of the structure and the predominance of the steric effect. The polycarboxylate shows also strong ether bands relative to the ester groups in the IR spectra and a low polydispersity observed in the elution of few low molecular weight species in the HPLC chromatogram.

Keywords: cement, superplasticizers, compatibility, fluidity, minislump.

^(*) Helwan University (Cairo, Egypt).
^(**) Cairo University (Cairo, Egypt).
^(***) Arab Dairy Products Co (Cairo, Egypt).

1. INTRODUCCIÓN

Los aditivos superplastificantes, también conocidos como reductores de agua de alto rango, que surgieron en los años sesenta del siglo pasado (1), son aditivos orgánicos cuya incorporación a los sistemas cementicios mejoran las propiedades mecánicas, permitiendo menores relaciones agua/cemento e incrementando su trabajabilidad. A lo largo del siglo XX-XXI se produjo la mejora progresiva de estos aditivos, que han llegado a ser componentes esenciales en la fabricación de hormigón de altas prestaciones. Los superplastificantes más empleados se basan en grupos sulfanados (de poli- β -naftaleno y de polimelamina) y en policarboxilatos. Estos últimos, se desarrollaron en Japón en los años ochenta (2). Modificando las estructuras químicas de estos aditivos, se pueden controlar diversas propiedades del cemento, como son la dispersión ejercida sobre las partículas, la duración del asentamiento y el fraguado.

Se cree que las partículas del cemento floculan debido a las fuerzas de van der Waals. Los mecanismos que explican la dispersión de las partículas del cemento en presencia de aditivos orgánicos (3) son: 1) la repulsión electrostática generada por la adsorción de aditivos de poli- β -naftaleno (PNS) y de polimelamina (PMS) y 2) la repulsión estérica que provocan las cadenas laterales de los superplastificantes basados en los policarboxilatos. Los parámetros clave que regulan la adsorción de los policarboxilatos son la densidad carga, la densidad de cadenas laterales y el grado de estabilización electroestática y estérica que proporcionan (4). La flexibilidad de la cadena principal podría desempeñar un papel importante en el proceso de adsorción sobre algunos materiales (5).

Además de las propiedades concretas y las características estructurales de cada superplastificante, la fluidez de las pastas de cemento y del hormigón depende en gran medida de las características del cemento. Su composición química y mineralógica, la estructura cristalina de las fases del clínker, la naturaleza de los sulfatos cálcicos presentes y la finura del cemento influyen en la floculación (3, 6-11).

La incorporación de adiciones inorgánicas con propiedades puzolánicas o de "filler" en el cemento Portland ya goza de la aceptación general y su empleo se reglamenta en las instrucciones y normativas europeas y egipcias. Dichos cementos presentan ventajas técnicas, medioambientales y económicas sobre los correspondientes sin adiciones. El tipo y características de la adición inorgánica determinan la fluidez del sistema (6).

La mayoría de las adiciones que suelen emplearse en Europa son residuos industriales, como la escoria granulada de alto horno, las cenizas volantes y el humo de sílice.

1. INTRODUCTION

The high-range water reducers superplasticizers, first known in the sixties (1) are organic admixtures, which cause gain in strength of cementitious systems by allowing less water to be used while improving the workability. The gradual improvement of chemical admixtures occurred during the 21st century and became the basic and fundamental components necessary for the production of high quality concrete. Poly- β -naphthalene sulfonate, polymelamine sulfonates and polycarboxylates are the most frequently used superplasticizers around the world. The polycarboxylates admixtures are dispersants invented in Japan in the eighties (2). By modifying their chemical structures, various properties such as dispersion performance of the cements after mixing, slump retention and setting can be controlled.

Cement particles are thought to flocculate due to van der Waals forces. The mechanisms explaining the dispersion of cement in the presence of organic admixtures are (3): 1) Electrostatic force by the adsorption of sulfonated types such as PNS and PMS. 2) Steric hindrance effect by grafted chains of the adsorbed polycarboxylates. The key parameters which control the adsorption of the polycarboxylates are their ionic charge density, the side chain density and the strength of the electrostatic and steric stabilization (4). The flexibility of the backbone structure may play a significant role in the adsorption process of some adsorbents (5).

Beside the specific properties and the structural characteristics of the individual superplasticizers, the fluidity behavior of the cement pastes and concrete is strongly dependent on the cement characteristics. The chemical and mineralogical composition of the cement, the crystal structure of the clinker phases, the nature of the calcium sulfates present in cement as well as fineness play important roles in the flocculation (3, 6-11).

The use of inorganic admixtures with pozzolanic and/or filling properties to blend Portland cement became widely accepted and are cited in the European and Egyptian specifications. Blended and composite cements have technical, environmental and economic advantages. The type and characteristics of the inorganic admixture determine the fluidity behavior of the system (6).

Most of the blending materials commonly used in Europe are industrial wastes, such as granulated blast furnace slag, fly ashes and silica fumes. These wastes are not all

Estos residuos no se hallan en Egipto debido a la ausencia de los recursos o de las industrias correspondientes. En cambio, la caliza y las arcillas abundan en la región. En los países europeos se utiliza cada vez más cemento Portland con adiciones de caliza para fabricar el hormigón, pero en Egipto aún no se ha aprobado su empleo estructural en hormigón armado debido a los riesgos que comportaría una ejecución inadecuada en las obras que no tienen los controles de calidad necesarios. La producción de ladrillo rojo, sin embargo, es habitual por los enormes depósitos de arcillas expandibles existentes en todo el territorio nacional. A menudo las industrias cerámicas provisionan a las cementeras vecinas de polvo de este ladrillo para su incorporación al cemento en pequeñas cantidades.

Es importante conocer la compatibilidad entre los cementos producidos con las materias primas disponibles y los distintos tipos de superplastificantes. Únicamente el polinaftaleno se produce en Egipto, aunque se comercializan otros muchos. El conocimiento de los mecanismos que rigen la fluidez de los sistemas cemento-plastificante ayudaría a prever los problemas que podrían surgir durante la puesta en obra del hormigón y a desarrollar soluciones adecuadas.

El presente trabajo estudia la fluidez de los cementos de fabricación de Egipto al incorporar a la mezcla los superplastificantes disponibles en el mercado. El objetivo perseguido es el de arrojar más luz sobre las interacciones que se producen en estos sistemas y los mecanismos que las regulan. Los resultados se interpretan en función de las características de cada componente recogidas en la literatura reciente (7, 12).

2. EXPERIMENTAL

En este trabajo se emplearon cuatro tipos de cemento, tres de los cuales comerciales: cemento Portland convencional (OPC), cemento resistente a los sulfatos (SRC) y cemento con caliza (LSC). La composición (expresada en óxidos) del OPC y del SRC se determinó mediante fluorescencia de rayos X con un equipo Philips X-CEM, calculándose su composición por fases de acuerdo con las ecuaciones de Bogue (13). El porcentaje de caliza en el LSC se calculó mediante la pérdida por calcinación. El cuarto cemento, el puzolánico (PZC), se preparó en el laboratorio, sustituyendo un 10% del cemento Portland con polvo de ladrillo rojo. La composición química del polvo (en óxidos) se determinó mediante FRX, identificándose las fases con un equipo DRX Philips PW/1710 equipado con cámara de grafito, filtro de níquel y tubo de rayos X con ánodo de Cu ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$), que trabajaba a 40 30 MA con una velocidad de barrido de 0,02 °/s. La finura de los cementos se midió por el método Blaine.

found in Egypt due to the absence of the necessary resources and/or of the respective industries. On the other hand, limestone and clays are abundant in the region. The European countries are nowadays using Portland limestone cement increasingly in concrete, but this cement is not yet approved for reinforced concrete structures because of the risk of inadequate workmanship in uncontrolled projects. The production of red bricks is, however, common because of the huge deposits of swelling clays over the Egyptian territories. The red brick powder is often provided to the neighbour cement industries where the addition of minor amounts to the cement is a common process.

It is important to understand the compatibility between the cements produced with the available raw materials and the different types of superplasticizers. Only the polynphthalene sulfonate is manufactured in Egypt, but many other commercial types are intensively marketed. Understanding the fluidity phenomena of these systems would help to emphasise the problems which might be encountered in the application sites in order to find out suitable solutions.

The present investigation deals with the fluidizing behaviour cements manufactured in Egypt with supeplasticizers available in the market. The aim of the work is to through more light on the mechanism of interactions in these systems. The results are interpreted in terms of the characteristics of the individual components according to recent literature (7, 12).

2. EXPERIMENTAL

Three manufactured cements were supplied from the market: ordinary Portland- (OPC), sulfate resisting- (SRC) and limestone- (LSC) cement. The oxide composition of the OPC and SRC was determined by means of X-ray fluorescence, Philips instrument type X-CEM; and their phase composition was calculated according to Bogue equations (13). The percentage of calcite in LSC was estimated on the basis of the loss of ignition. The pozzolanic cement (PZC) was prepared by replacing 10% of ordinary Portland cement by red brick powder. The oxide composition of the powder was determined by means of XRF and the phases were identified with the help of a PW/1710 Philips X-ray diffractometer, with monochromator, nickel filter, Cu-K-alfa radiation ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$) at 40 KV, 30 MA and scanning speed of 0.02 °/sec. The fineness of the cements were measured by Blaine apparatus.

En el estudio se emplearon cuatro superplastificantes: un sulfonato de polinaftaleno (PNS) de fabricación local, dos policarboxilatos importados (PC₁ y PC₂) y un sulfonato de polimelamina (PMS) preparado en los laboratorios de una planta industrial de PNS en Egipto. Los superplastificantes se analizaron mediante espectroscopía de infrarrojos (IR), cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC) y resonancia magnética nuclear (RMN). Para el análisis de IR los superplastificantes líquidos se secaron a 110 °C durante 17-24 horas y las muestras sólidas se prepararon por el método del comprimido de bromuro de potasio (KBr). La HPLC se realizó con una columna Phenomenex C₁₈ silanizada y de fase invertida de 250 mm de longitud y 4,7 mm de diámetro interior. El material cromatográfico consistió en partículas de sílice de 10 µm de diámetro unidas a cadenas C₁₈. Los análisis se desarrollaron a 280 nm en el sulfonato de polinaftaleno, a 223 nm en el sulfonato de polimelamina y a 210 nm en los policarboxilatos. La concentración de la muestra inyectada era de 1 mg/ml (peso seco) en agua y su volumen era de 30 µl. El eluyente fue una disolución de sulfato sódico 0,05 con un contenido de acetonitrilo del 20% (v/v). El caudal del eluyente fue de 1 ml/min. Los espectros de ¹H RMN se realizaron en un espectrómetro Varian Mercury VX-300 a 300 MHz en cloroformo (CDCl₃) o dimetilsulfóxido (DMSO-d₆) deuterados.

El contenido en sólidos de los superplastificantes se determinó mediante un analizador de humedad Scaltec SMO01. La concentración de sulfatos se estimó mediante análisis titrimétrico (7,12). El residuo insoluble de los superplastificantes se estableció mediante centrifugado de las muestras durante 5 minutos a 5.000 rpm en un centrifugador Spectra. El pH y las densidades se midieron a 25 °C. Las viscosidades se determinaron a 25 °C con un viscosímetro rotacional Viscostar Plus. El contenido en formaldehído se estimó mediante análisis titrimétrico.

El ensayo del cono de Abrams se realizó de acuerdo con el método de Kantro (14), para lo que se utilizó un minicono cuyo diámetro superior era de 19 mm, el inferior de 38 mm y su altura de 57 mm. Las muestras se prepararon en un agitador mecánico de altas prestaciones con una velocidad de rotación máxima de 5.000 rpm. En cada ensayo se utilizaron 400 g de cemento. Para las mezclas se utilizó agua destilada. Todas las disoluciones de superplastificante se ajustaron para que su contenido de sólidos fuera del 41%. Al agua de mezcla se añadió entre un 0,1 y un 1% (por peso del cemento) de los distintos superplastificantes. Se mantuvo una relación líquido-cemento constante de 0,35 en todos los ensayos. El líquido de amasado se añadió directamente al cemento desde vasos graduados de 1.000 ml, agitándose la pasta a continuación a 1.000 rpm. El régimen de amasado fue: 2 minutos de amasado/ 3 minutos de reposo/ 2 minutos de amasado. Para medir el asentamiento inicial, el

Four superplasticizers were used in this study: a locally manufactured polynaphthalene sulfonate (PNS), two imported polycarboxylates (PC₁ and PC₂) and a polymelamine sulfonate (PMS) prepared in the laboratories of the industrial PNS plant in Egypt. The superplasticizers were analyzed by means of infrared spectroscopy (IR), high performance liquid chromatography (HPLC) and nuclear magnetic resonance (NMR). For the IR analysis the liquid superplasticizers were dried at 110 °C for 17-24 hours then measured through pressing a disk with potassium bromide (KBr). The HPLC was performed using a Phenomenex type C₁₈ 250 x 4.7 column (250 mm length and 4.7 mm internal diameter). The chromatographic material was a silanized reversed phase; C₁₈ grafted silica particles of 10 µm diameter. The detection was carried out by measuring the absorbance at 280 nm for the polynaphthalene sulfonate, at 223 nm for the polymelamine sulfonate, at 210 nm for the polycarboxylates. The injection was made using 1 mg/ml concentration of the sample (dry basis) in water and an injection volume was 30 µl. The eluent was 0.05 M sodium sulphate containing 20% acetonitrile by volume. The flow rate of the eluent was 1 ml/min. The NMR spectra were recorded on a Varian Mercury VX-300 NMR spectrometer; ¹H spectra were run at 300 MHz in deuterated chloroform (CDCl₃) or dimethylsulphoxide (DMSO-d₆).

The solid contents of the superplasticizers were determined using a moisture analyzer Scaltec (Type SMO01). Their sulfate concentration was estimated titrimetrically (7,12). The insoluble residues of the liquid superplasticizer samples were determined by centrifuging the samples for 5 minutes at 5000 RPM using a centrifuge apparatus Type Spectra. The pH-values and the densities were measured at 25 °C. The viscosities were monitored at 25 °C using a cylinder-rotating viscometer, Type Viscostar Plus. The formaldehyde content was estimated titrimetrically.

The slump test was carried out according to the method of Kantro (14). A miniature slump cone with the following dimensions was used: Top diameter 19 mm, bottom diameter 38 mm and height 57 mm. A heavy duty mechanical agitator with a maximum rotating capacity of 5000 RPM and glass sheets were used. 400 g of cement were utilized in each test. Distilled water was used for mixing. All superplasticizer's solutions were adjusted to keep a solid content of 41%. 0.1 to 1% by weight of the superplasticizers (relative to the weight of cement) was added to the mixing water. A liquid/cement ratio of 0.35 was kept constant all over the investigation. The mixing liquid was directly added to the cement in 1000 ml beaker. As soon as the liquid was added, the paste was mixed mechanically using a rotation capacity of the mixer of 1000 RPM. The mixing regime was as follows: 2 minutes mix/ 3 minutes stand/ 2 minutes mix. Directly after the end of mixing, the initial slump was measured

cono de Abrams se llenó con la pasta así amasada, vertiéndose el cono sobre una plancha de vidrio. El diámetro medio (en mm) de la torta se midió con una regla. Tras medir el asentamiento inicial, la pasta se dejó reposar durante 30, 60 y 90 minutos a fin de determinar la evolución de la torta con el tiempo. Al final de cada periodo de medición, se amasó la pasta de nuevo durante 2 minutos, se vertió en el cono y volvieron a anotarse los diámetros medios obtenidos.

by filling the cone with the cement paste and during less than a minute, the cone was quickly emptied through pouring the paste on a glass sheet. The average pat diameter (in mm) was measured by a ruler. After measuring the initial slump, the remaining pastes were left to stand for 30, 60 and 90 minutes to investigate the slump loss with time. At the end of each measuring time, the paste was remixed for 2 minutes, poured in the cone and the average pat diameters were further recorded.

3. RESULTADOS

3. RESULTS

3.1. Caracterización de los materiales

3.1. Characterization of the materials

En la Tabla 1 se muestra la composición química (en forma de % óxidos) y mineralógica de los cementos OPC y SRC, así como el contenido de óxidos del polvo de ladrillo rojo. Se observó que la caliza representaba el 15% de la composición total del LSC. Los cementos presentaron valores de superficie específica de 37,7 (OPC), 34,2 (SRC), 41,5 (LSC) y 29,5 (PZC) m²/g.

Table 1 illustrates the oxide and phase composition of the OPC, SRC and the percentage of the oxides composing the red brick powder. The amount of limestone in the LSC was found to be 15%. The finenesses of the OPC, SRC, LSC and PZC cements were 37.7, 34.2, 41.5 and 29.5 m²/g Blaine respectively.

En la Figura 1 se reproduce el difractograma del polvo de ladrillo rojo, en el que se aprecia la presencia de cuarzo (Q) como el principal componente cristalino, así como pequeñas cantidades de anhidrita (An), feldespato (F) y hematites (He), junto con trazas de illita (I) y calcita (Cc). Un halo entre los 20° y 30° (2θ) delata la presencia de una fase vítrea amorfa.

The X-ray diffractogram of the red brick powder is shown in Figure 1 and proves the presence of quartz (Q) as main crystalline component, small amounts of anhydrite (An), feldspar (F), hematite (He), traces of illite (I) and traces of calcite (Cc). An amorphous glassy phase is indicated by a clear hump laying between 2θ 20° and 30°.

Tabla 1 / Table 1
Composición (expresado en óxidos) del cemento Portland convencional y de los cementos resistentes a los sulfatos.
Oxide composition of ordinary Portland sulphate resistant cements and red brick powder.

Óxido / Oxide (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	LOI	IR	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
OPC	20.31	5.45	3.24	63.41	1.88	0.35	0.2	3.37	2.2	0.7	50.18	20.46	8.97	9.85
SRC / SRC	20.89	4.45	5.28	63.19	1.75	0.38	0.2	2.25	1.5	0.5	51.42	21.18	2.87	16.05
Polvo de ladrillo / Brick powder	50.46	19.46	9.87	7.1	1.75	1.32	0.17	5.74	7.2					

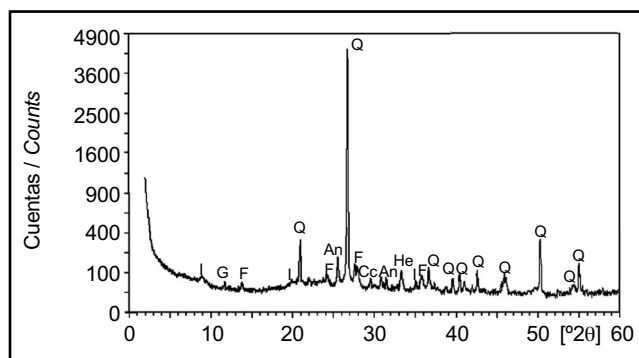


Figura 1. Difractograma del polvo de ladrillo rojo: I= illita; G= yeso; F= feldespato; Q= cuarzo, An= anhidro; He= hematites; Cc= calcita.
Figure 1. The X-ray diffractogram of the red brick powder: I= Illite, G=Gypsum, F=Feldspar, (Q)= Quartz, An= anhydrite, He= Hematite (He) limestone (Cc).

Las propiedades físicas de los superplastificantes se presentan en la Tabla 2, en la que puede verse que el contenido promedio de sólidos era del 40,13% en los superplastificantes basados en grupos sulfonados y del 27,34% en los basados en los policarboxilatos. El pH fue del 7,5 en el PNS, del 8,7 en el PMS, del 7,7 en el PC₁ y del 4,85 en el PC₂. Los valores de viscosidad eran: del PC₁, 136 cps; del PNS, 75 cps; y del PMS y del PC₂, 31 cps.

Los espectros de FTIR de los superplastificantes se muestran en las Figuras 2 a-d. En los del PNS y PMS (Figuras 2a y 2b) se observaron las bandas típicas de los alquilsulfonatos y de los alquilsulfatos. En el caso del PMS (Figura 2b) también se identificaron bandas correspondientes

The physical properties of the superplasticizers are given in Table 2. They show an average of 40.13% and 27.34% for the solid contents of the polycondensates and the polycarboxylates respectively. The pH of PNS is 7.5, 8.7 for PMS, 7.7 for PC₁ and 4.85 for PC₂. The viscosity of PC₁ amounts to 136 cps, 75 cps for PNS and 31 cps for both of the PMS and PC₂.

The FTIR spectrograms of the superplasticizers are illustrated in Figures (2 a-d). Typical bands for the alkyl sulfonate and sulfates are observed in the IR spectra of PNS and PMS (Figures 2a, b) and bands of the cyclic C = N are identified in the PMS (Figure 2b). The IR

Tabla 2 / Table 2
Propiedades físicas de los superplastificantes.
The physical properties of the superplasticizers.

Propiedades / Properties	PNS	PMS	PC ₁	PC ₂
Sólidos / Solid Content (%)	41.00	39.26	26.78	27.90
pH / pH-value	7.5	8.7	7.7	4.85
Formaldehído / Formaldehyde Content (%)	0.08	0.50	<0.01	<0.01
Densidad a / Density at 25 °C (g/cm ³)	1.204	1.259	1.052	1.052
Viscosidad a / Viscosity at 25 °C (cps)	75	31	136	31
Sulfatos / Sulphate Content (%)	1.11	1.80	0.23	0.61
Insolubles (%)	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5

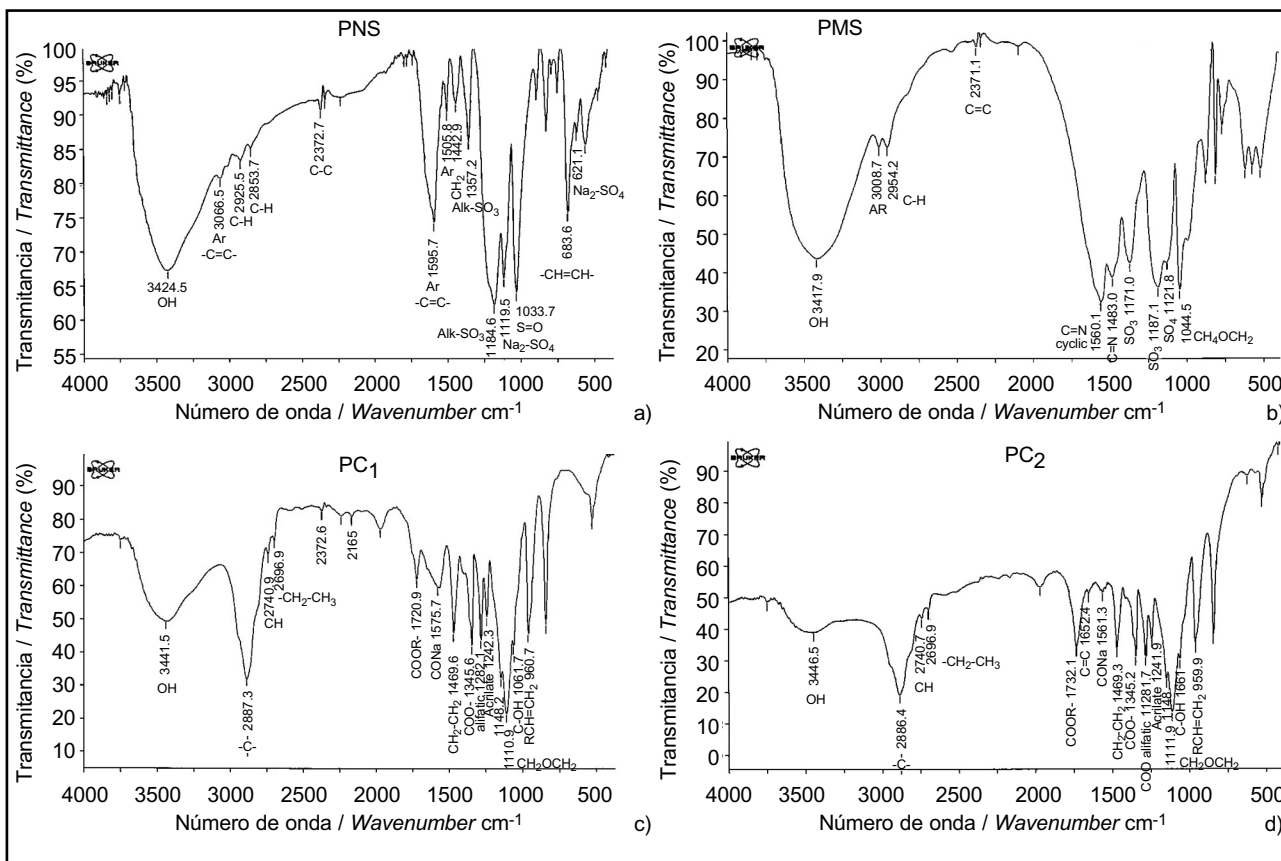


Figura 2. Espectros de IR de los superplastificantes utilizados.
Figure 2. The infrared spectrogram of the superplasticizers used.

al enlace del C = N cíclico. En los espectros de IR del PC₁ se han identificado bandas asignadas a las vibraciones de tensión de los enlaces C-O-C(-CH₂OCH₂) (~1.148-~1.112 cm⁻¹) del éter (15-16) y a los enlaces COOR del éster. Estas señales eran más intensas que las bandas correspondientes a estos mismos compuestos en los espectros del PC₂ (1.721-1.732 cm⁻¹).

El número de fracciones poliméricas detectado en el cromatograma del PNS (Figura 3a) era menor que en el PMS (Figura 3b). Según Piotte *et al* (17) en los cromatogramas de HPLC, las fracciones que contienen los polímeros de mayor tamaño del PNS presentan los tiempos de retención más prolongados. A la vista de los cromatogramas correspondientes, la fracción de compuestos con tamaños más diversos era mayor en el PC₂ que en el PC₁ (Figuras 3c y 3d). Es posible que los tiempos de retención también estuvieran relacionados con las diferencias de conformación. Así, las fracciones con tiempos más prolongados de retención, que indicaría una interacción más intensa entre su superficie y la columna de la HPLC, requerirían superficies mayores para adsorberse sobre las partículas de cemento (18).

Los espectros de ¹H RMN de ambos policarboxilatos (PC₁ y PC₂), que se presentan en la Figura 4, tienen resonancias muy intensas, en torno a δ = 2,5 y δ = 3,50 ppm, asignadas al protón de los grupos metileno y al metil protón del éster. Las bandas identificadas en δ = 0,7, entre δ = 1,1-1,4 y en δ = 1,6 en los espectros de ¹H RMN del PC₂ se han asignado al hidrógeno metílico y al protón metilénico de la cadena principal (19).

spectra of PC₁ shows stronger peaks related to the ether stretching mode C-O-C(-CH₂OCH₂) (~1148~1112 cm⁻¹) (15-16) and weaker stretching mode of the ester -COOR band (1721-1732 cm⁻¹) than in the spectra of PC₂.

The chromatogram of PNS illustrated in Figure 3a indicates lower amount of polymeric fractions compared to that of PMS (Figure 3b). According to Piotte et al (17), the fractions containing the largest polymers in the HPLC chromatograms of PNS, have the largest retention times. The chromatograms of PC₂ shows the presence of greater fraction of different compounds compared to PC₁ (Figure 3c and d). Retention times may be also linked to conformation differences, the fractions with the largest retention times would have the highest surface interaction with the HPLC column and would also require larger surface areas for adsorption onto the surface of cement particle (18).

The NMR results of the two polycarboxylates PC₁ and PC₂ are illustrated in Figure 4. The diagrams show sharp signals around δ = 2.5 and δ = 3.50 due to the protons of methylene, methyl proton of the ester. The bands identified at δ = 0.7, in the range of δ = 1.1-1.4, and at δ = 1.6 are attributed to the methyl hydrogen and methylene proton of the main chain (19); they appear only in the NMR spectra of the PC₂.

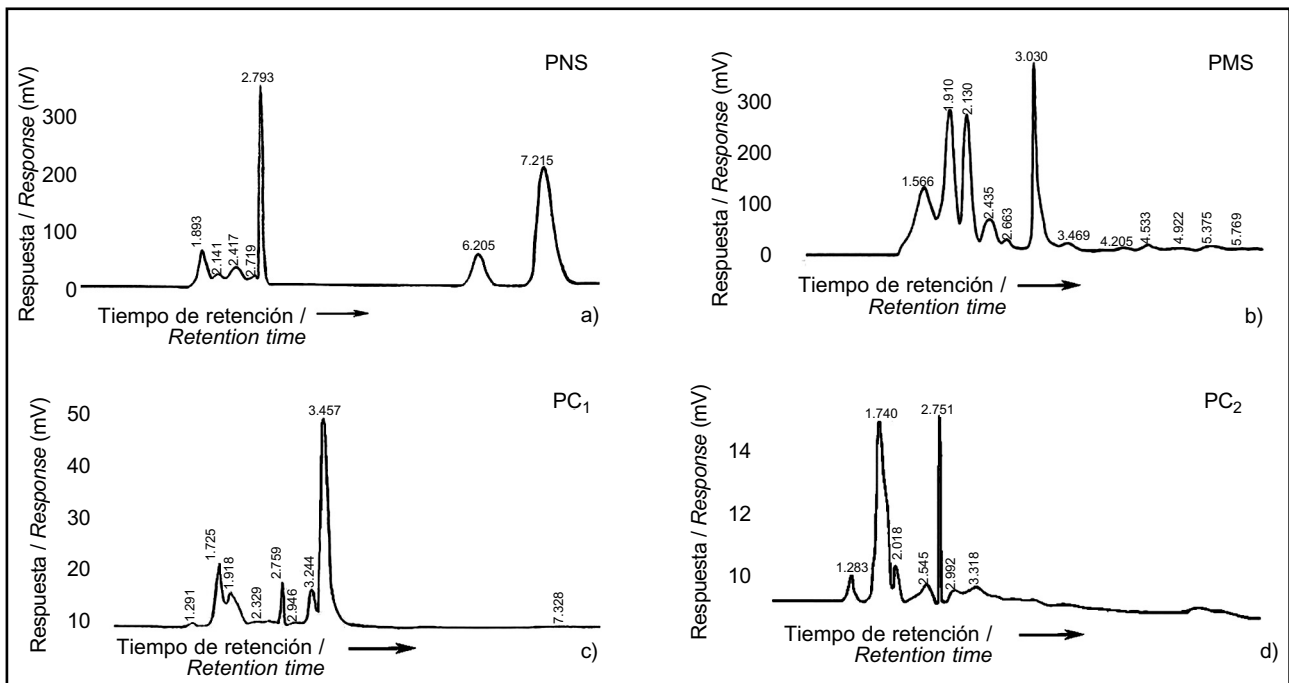


Figura 3. Cromatogramas de HPLC de los superplastificantes.
Figure 3. HPLC chromatograms of the superplasticizers used.

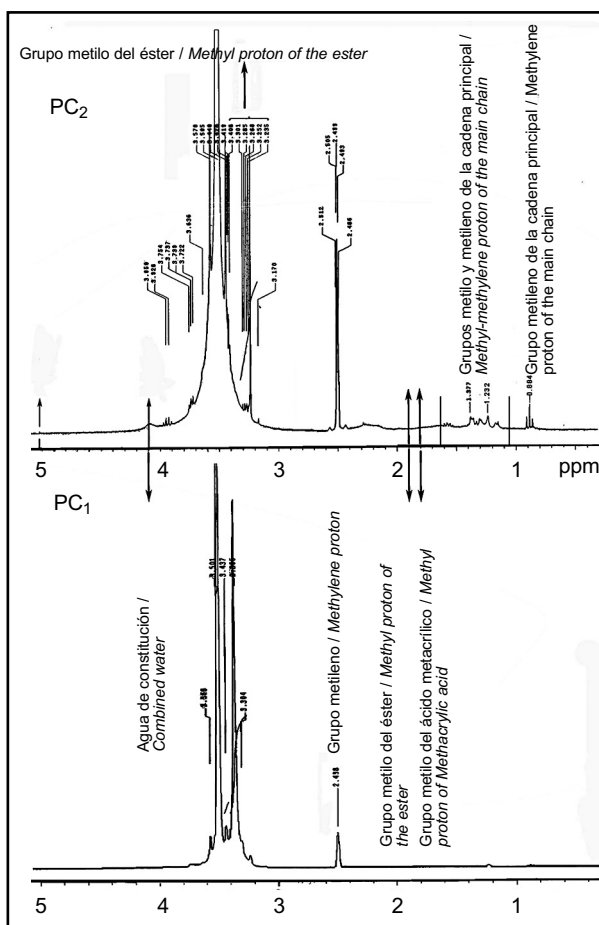


Figura 4. Espectros de ¹H RMN de los dos superplastificantes basados en poliacarboxilatos.
 Figure 4. The ¹H NMR of the two polycarboxylates used.

3.2. La evolución del asentamiento de los cementos con aditivos superplastificantes

3.2. The slump behavior of the cements with superplasticizers

3.2.1. Efecto de los superplastificantes basados en grupos sulfonados (PNS y PMS)

3.2.1. Effect of the polycondensates (PNS and PMS)

La Figura 5 muestra el efecto del PNS y el PMS en el asentamiento (diámetro de la torta) de los cuatro cementos estudiados. Inicialmente, el asentamiento del OPC era de ~85 mm con una dosis del 0,9% de PNS (Figura 5a1), pero disminuyó a menos de 50 mm en poco tiempo. Al añadirse un 1% de aditivo, el asentamiento inicial era de 107 mm, disminuyéndose a 60 mm transcurridos los 90 minutos. El PZC se fluidizó con dosis menores de PNS que el OPC (Figura 5b1). Con una dosis de 0,8%, se observó un asentamiento inicial de 86 mm, que con el tiempo se redujo a 65 mm. Al incrementar las dosis de PNS a 0,9 y 1%, el asentamiento inicial aumentó hasta los 95 y los 120 mm, respectivamente, obteniéndose una mayor duración del efecto con la dosis más alta. El SRC comenzó a fluidizarse a dosis de PNS muy inferiores a las que necesitaban el OPC y el PZC: al 0,3% se observó un pequeño asentamiento inicial de 80 mm, sin que este efecto se apreciara

Figure 5 shows the effect of PNS and PMS on the slump behavior of the four cements under investigation. The OPC gains initial fluidity of ~85 mm first at a PNS dosage of 0.9% (Figure 5a1), the slump is strongly lost with time. At 1% addition, the initial slump improves to 107 mm and decreases to 60 mm after 90 minutes. The PZC becomes fluid at lower dosages of PNS than OPC (Figure 5b1). A weak initial slump of 86mm is readily monitored at 0.8% addition and is significantly lost with time (to 65 mm). At higher PNS dosage of 0.9 and 1% the initial slump increases to 95 and 120 mm respectively and is better retained at the dosage of 1%. The flowability of the SRC starts at a much lower dosages of PNS compared to OPC and PZC, and a low initial slump of 80 mm is registered at a dosage of 0.3% but does not last for longer time (Figure 5c1). The initial slump improves

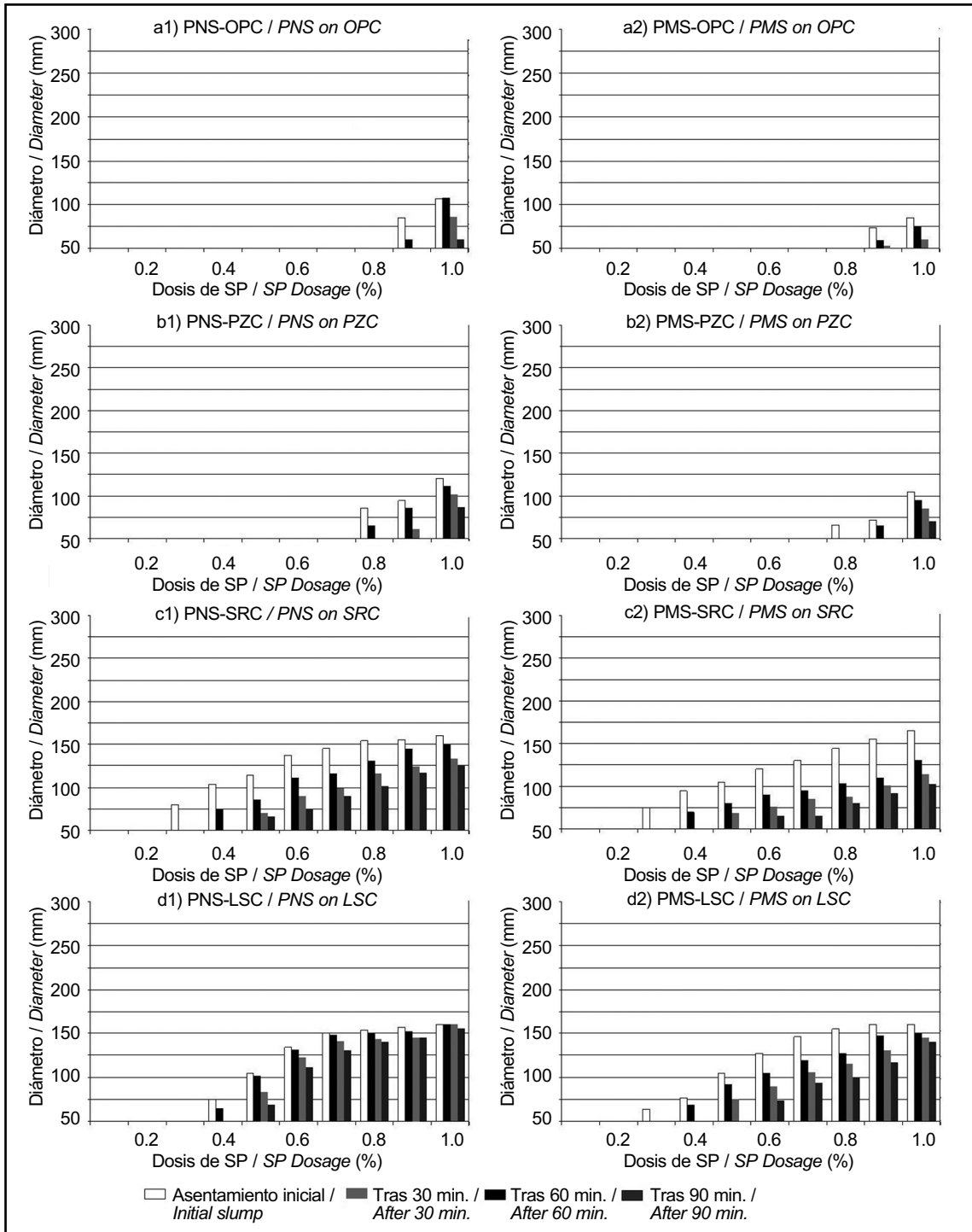


Figura 5. Efecto de los superplastificantes basados en el sulfonato sobre el valor y la duración del asentamiento de los cementos.
 Figure 5. Effect of the polycondensates superplasticizers on the slump and slump retention of the cements.

en los tiempos de ensayo siguientes (Figura 5c1). El asentamiento inicial aumentó al incrementarse la dosis del aditivo, alcanzando un máximo de 160 mm con el 1,0%. Estos valores disminuyeron con el paso del tiempo, pero la caída se mitigó al aumentar la dosis. El LSC empezó a fluidizarse con un 0,4% de PNS (Figura 5d1). A esta dosis, el asentamiento inicial fue de tan solo 75 mm, pero aumentó hasta

with increasing dosages and reaches a maximum of 160 mm at 1.0%. The values are lost with time but the observed decrease diminishes with increasing dosages. LSC starts its flowability with 0.4% PNS (Figure 5d1). At this dosage the initial slump is low and amounts to 75 mm. It increases to 160 mm with increasing additions up to 1%. At admixture's

los 160 mm a una dosificación del polímero del 1%. Con una dosis de aditivo $\geq 0,7\%$, el asentamiento se mantuvo constante a lo largo de los 90 minutos del ensayo.

En la Figura 5 (a2-d2) se muestra el efecto del PMS sobre la fluidez de los cementos. En las pastas de OPC el asentamiento inicial era de 74 mm con una dosis del 0,9%, aunque apenas podía apreciarse a partir de los 60 minutos (Figura 5a2). El asentamiento presentó solo un ligero aumento al incrementar la dosis de aditivo y disminuía rápidamente. Como en el caso del PNS, con el aditivo PMS la fluidez de las pastas de PZC se produjo con cantidades menores que las observadas en el sistema OPC-PMS (Figura 5b2). Con una dosis del 0,8% se registró un diámetro inicial, aunque pequeño, de solo 66 mm, que no se mantuvo posteriormente. Al incrementar la dosis, aumentaron los valores del asentamiento inicial, pero el diámetro de la torta disminuyó con el tiempo. El comportamiento del SRC con el PMS resultó ser similar al manifestado con el PNS, siendo su asentamiento inicial mayor que el de las pastas del OPC y el PZC con PMS. Las pastas de SRC se tornaron ligeramente más fluidas con una dosis de apenas el 0,3%, pero el diámetro se redujo posteriormente (Figura 5c2). Con dosis $\geq 0,4\%$, aumentó el asentamiento inicial, pero el efecto seguía siendo efímero. En los sistemas LSC-PMS el comportamiento fue similar al observado en el SRC: se apreció fluidez con bajas dosis de aditivos, siendo el efecto ligeramente más duradero al aumentar estas (Figura 5d2).

3.2.2. Efecto de los superplastificantes basados en policarboxilatos

Con los aditivos PC se consiguió incrementar la fluidez de todos los cementos a dosis muchos menores que con el PNS y el PMS (Figura 6). Aunque el asentamiento de la mezcla OPC-PC₁ era medible con dosis de 0,1-0,2% (Figura 6a1), este disminuyó considerablemente después de la primera media hora. Con $\geq 0,3\%$, el asentamiento inicial aumentó considerablemente, de 70 a 167 mm, y el efecto del superplastificante se pudo apreciar durante los 90 minutos del ensayo. Los resultados obtenidos indican que en el OPC, la dosis de saturación del PC₁ se hallaba entre el 0,3 y el 0,4%, tras la cual no se logró aumentar el asentamiento inicial. El punto o la dosis de saturación indican la concentración de polímeros a la que se produce la saturación en la superficie de las partículas, permaneciendo el polímero excedente en las fases líquidas. Este valor determina la dosis de superplastificantes a partir de la cual una fracción de partículas dada deja de adsorber. El asentamiento de la pasta PZC-PC₁ era similar al obtenido cuando el aditivo se añadió al OPC (Figura 6b1): con una dosis de 0,1-0,2% el asentamiento inicial era muy reducido y disminuyó rápidamente. Con $\geq 0,3\%$, los valores de asentamiento inicial aumentaron de forma considerable y permanecieron prácticamente sin cambios durante 90 minutos.

dosages $\geq 0.7\%$, the slump is well retained over time.

Figure 5 (a2-d2) illustrates the effect of PMS on the fluidity behavior of the cements. The OPC pastes gain weak fluidity (74 mm) at 0.9% and the value is weakly retained over 60 minutes (Figure 5a2). The slump improves only slightly with increasing dosages and shows a strong rate of loss with time. As in the case of the PNS, the PZC/PMS pastes become flowable at dosages lower than the OPC/PMS system (Figure 5b2). A weak initial value (66 mm) is measured at 0.8% and is not further retained. At higher dosages, the slump values increase and are appreciably lost with time. The SRC shows similar performance with the PMS as with PNS: It possesses better initial fluidity than the OPC- and PZC-/PMS mixes. The SRC pastes become slightly fluid at a low dosage of 0.3% PMS but the slump is not further retained (Figure 5c2). At $\geq 0.4\%$, the initial slumps increase and continue its rapid loss with time. Similar to the behavior of the SRC, the flowability of the LSC/PMS mixes is created at low dosages and is slightly better retained at higher dosage (Figure 5d2).

3.2.2. Effect of polycarboxylates

The PC admixtures create fluidity in all cements at much lower dosages than the PNS and PMS (Figure 6). With OPC/PC₁ mix, the slump is measurable and is badly retained at dosages of 0.1-0.2% (Figure 6a1). At $\geq 0.3\%$ the initial values rise markedly from 70 mm to 167 mm and are well retained for 90 minutes. The results indicate that the saturation value of the PC₁ on OPC occurs around 0.3 to 0.4% after which the initial slump remains almost unchanged. The saturation value indicates the dosage of polymers at the surface of the particles which correspond to saturated surfaces and the polymer in excess of this amount remains in the liquid phases. It is the dosages of added superplasticizers beyond which a given fraction stops adsorbing. The slump of the PZC/PC₁ mix is close to that of OPC (Figure 6b1): a weak initial slump is measured at a dosage of 0.1-0.2% but drops strongly with time. At ≥ 0.3 the initial values increase markedly and are well retained over 90 minutes. With PC₁, the SRC shows good initial fluidity at $\leq 0.3\%$ with a slight loss with time. At $\geq 0.3\%$ the initial value increases and remain almost

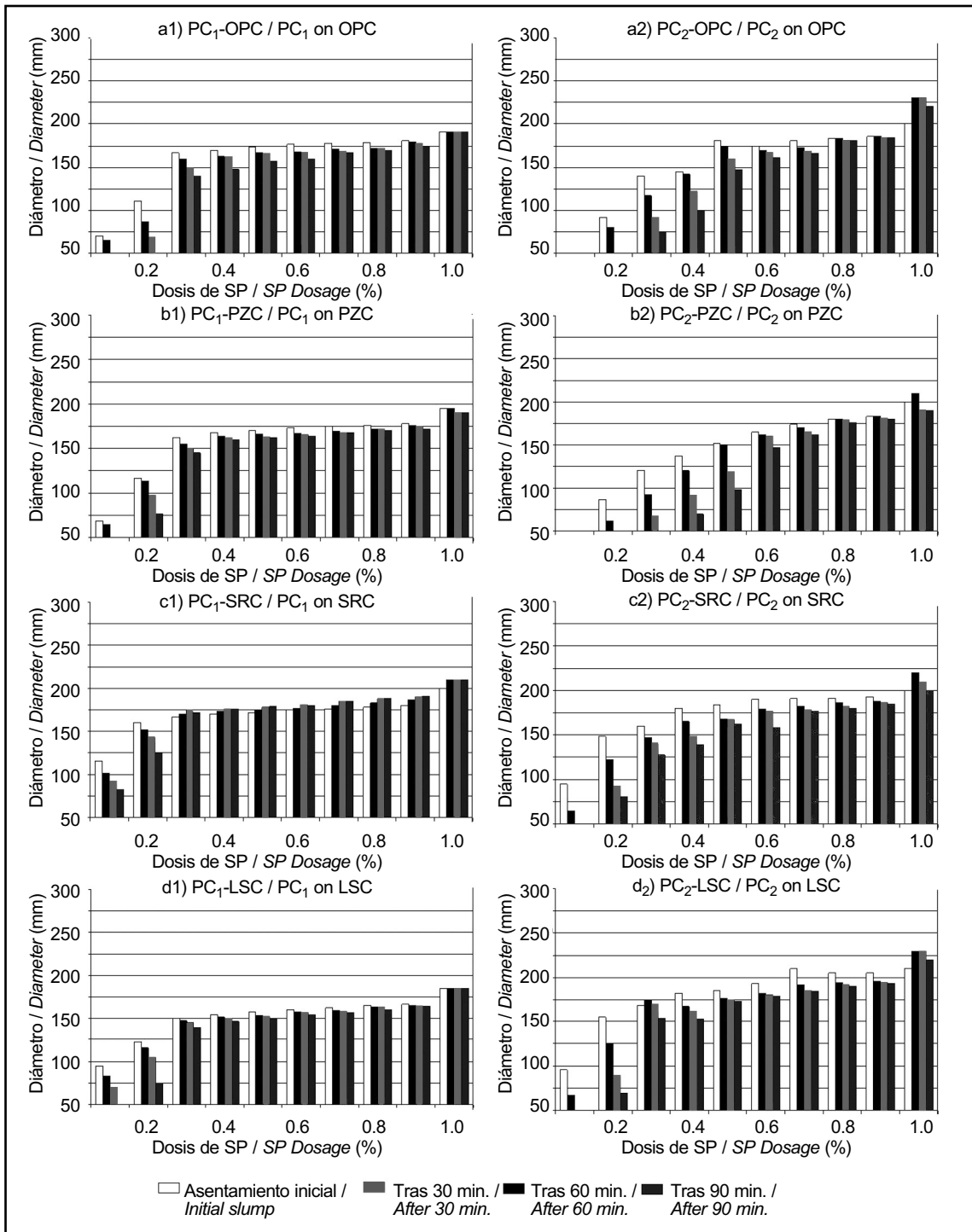


Figura 6. Efecto de los superplastificantes basados en los policarboxilatos sobre el valor y la duración del asentamiento de los cementos.
 Figure 6. Effect of the polycarboxylates superplasticizers on the slump and slump retention of the cements.

La buena fluidez conseguida en el SRC con $\leq 0,3\%$ de PC₁ apenas se redujo con el tiempo. Con una dosis $\geq 0,3\%$ el valor inicial aumentó y se mantuvo prácticamente constante (Figura 6c1). Estos resultados situarían el punto de saturación entre el 0,3 y el 0,4%. Al añadir el PC₁ al LSC, el comportamiento de este fue similar al del SRC; es decir, a $\leq 0,2\%$ pudo apreciarse el asentamiento inicial, aunque

constant (Figure 6c1). The results indicate a saturation between 0.3 and 0.4%. The fluidity of the LSC with PC₁ is close to that of the SRC i.e at $\leq 0.2\%$ the initial slumps are measurable but not well retained and at $\geq 0.3\%$, the slump rises and shows no loss with time. Again the saturation is attained at a polymer addition of $\sim 0.3\%$. Worth to note that at

este disminuyó en los tiempos posteriores, mientras que a $\geq 0,3\%$ el asentamiento aumentó y apenas sufrió modificaciones con el tiempo. De nuevo, se alcanzó la saturación con $\sim 0,3\%$ de polímero. Debe destacarse que en todos los cementos, al añadir un 1% de PC₁ aumentó de manera considerable su fluidez, que se mantuvo sin cambios a lo largo del ensayo.

Por otra parte, se requirieron dosis ligeramente superiores de PC₂ que de PC₁ para conseguir resultados apreciables en la pasta de OPC (Figura 6a2). La influencia del polímero no se hizo perceptible hasta agregarlo a una dosis del 0,2% y se mantuvo durante solo los primeros 30 minutos. El asentamiento inicial fue relativamente reducido con dosis inferiores al 0,4% y disminuyó rápidamente con el tiempo. Con dosis del 0,5% y mayores el asentamiento creció hasta los 180 mm y con una del 0,8% el efecto se prolongó a lo largo de todo el ensayo. La saturación del sistema OPC-PC₂ se produjo entre el 0,5 y el 0,7%. Al 0,2% el PC₂ apenas fluidizó la pasta PZC, aunque su fluidez mejoró al aumentar la dosis del aditivo (Figura 6b2). La disminución del asentamiento con el tiempo fue considerable hasta una dosis de superplastificante del 0,5%, mientras que con dosis $\geq 0,6\%$ los valores fueron similares a los observados para la mezcla PZC-PC₁. La adsorción de saturación del sistema OPC-PC₂ se produjo entre el 0,6 y el 0,7%. En lo que se refiere a las pastas SRC, comenzaron a fluidizarse con el 0,1% de PC₂, aunque el efecto fluidificante fue efímero hasta una dosis del 0,6% (Figura 6c2); al incrementar la dosis de aditivo por encima del 0,6%, el asentamiento varió solo ligeramente con el tiempo. El punto de saturación se alcanzó con dosis de entre el 0,6 y el 0,7%. En la pasta LSC, aunque el asentamiento inicial obtenido con el PC₂ fue mayor que con el PC₁, su disminución fue más brusca con dosis de aditivo inferiores al 0,5% (Figura 6d2). Con una dosis de superplastificante de $\geq 0,6\%$, el asentamiento se mantuvo prácticamente constante a lo largo del tiempo, y a mayores valores con proporciones mayores de aditivo. Al igual que en el caso del PC₁, al añadirse un 1% del PC₂ aumentó de forma considerable la fluidez de todos los cementos.

4. DISCUSIÓN

La mezcla agua-cemento forma una dispersión coloidal clásica en la que las partículas mesoscópicas del cemento tienen un diámetro de entre 1 y 50 micras y el de las principales fases hidratadas del orden de 50 nm (20). Para obtener una suspensión estable, la partícula coloidal debe tener un valor zeta muy positivo o muy negativo ($\sim (\geq [50 \text{ mV}])$), ya que de lo contrario se aglomeran las partículas y la suspensión se segrega. Esto ocurre por las fuerzas de atracción que se producen entre las partículas de cemento en ausencia de superplastificante.

1% addition of PC₁ the fluidity of all cements increases markedly and remain unchanged.

On the other hand, the OPC/PC₂ pastes become flowable at a slightly higher dosage than in the case of PC₁ (Figure 6a2). The initial values appear first at 0.2% addition and is retained for 30 minutes. The initial slumps remain relatively low until 0.4% and are strongly lost with time. From 0.5% onwards, the slump improves to 180 mm and are well retained at 0.8%. The saturation in the OPC/PC₂ system is between 0.5 and 0.7%. The PC₂ creates weak fluidity in the PZC paste at 0.2%, and the flowability increases with increasing additions (Figure 6b2). A significant slump loss occurs up to 0.5% and at ≥ 0.6 the values approach those of the PZC/PC₁. The maximum adsorption in the OPC/PC₂ system is indicated between 0.6 and 0.7%. The initial slump values of the SRC pastes starts at 0.1%, and are markedly lost with time until 0.6% (Figure 6c2); at higher additions, they are better retained. The saturation value is seen in the range of 0.6-0.7%. With PC₂, The initial slumps are higher for the LSC/PC₂ compared to the performance with PC₁ and the slump loss is more significant up to a dosage of 0.5% (Figure 6d2). At $\geq 0.6\%$ the value is lost only slightly with time and is well retained at higher dosages. Again at 1% addition of PC₂ the fluidity of all cements increases markedly.

4. DISCUSSION

The cement-water mix forms a classical colloidal dispersion in which the mesoscopic cement particles have a diameter of 1 to 50 micrometers, the size of the primary hydrate phases ranges up to 50 nm (20). For a stable suspension, the colloid particle must have a high positive or negative zeta value $\sim (\geq \text{or } - 50\text{mV})$ otherwise the particles agglomerate and the suspension segregates or breaks down. This occurs as a result of the attractive forces present between the cement particles in the absence of superplasticizer.

Al añadir un superplastificante, la mejora de la trabajabilidad de los sistemas frescos de cemento y hormigón depende de las características del cemento y de la estructura del aditivo empleado. Las fuerzas que actúan entre las partículas de cemento incluyen las de van der Waals (FA) y la repulsión electrostática (FRE) generada por la carga eléctrica superficial de las partículas (21). La incorporación de un aditivo orgánico a la pasta aumenta la fuerza de repulsión electrostática por la adsorción de las moléculas del aditivo sobre la superficie de las partículas del cemento. Una tercera fuerza, la fuerza de repulsión estérica (FRS), podría producirse entre las partículas adsorbidas debido a la presión osmótica necesaria para contrarrestar la densidad local creada por el solapamiento de las capas de aditivo adsorbidas a las partículas del cemento. La fuerza total (F) a la que podrían estar sometidas las partículas de cemento es igual a: $F = FA + FRE + FRS$.

La dispersión de las partículas de cemento se produce, por tanto, como resultado de la adsorción de partículas del superplastificante sobre la superficie de las fases de cemento. Debido a la gran diferencia entre las dimensiones de las superficies de los componentes anhidros y de los hidratados, gran parte de los aditivos se adsorben sobre estos últimos. Según la literatura (3), el parámetro más relevante para el estudio de los plastificantes no es su adsorción en relación con la masa de los minerales del clínker, sino su adsorción en relación con la superficie de las fases hidratadas. El C_3A reacciona con el agua formando fases hidratadas cuya superficie es mayor que la de las anhidras. Una explicación sencilla de la eficacia de los superplastificantes es que la dispersión es proporcional a su adsorción por unidad de superficie de las partículas de cemento hidratadas. El grado de fluidez del cemento puede fluctuar enormemente en función de la temperatura y del tiempo transcurrido tras la hidratación de la mezcla. La fluidez se asocia a dos parámetros: la superficie del cemento hidratado y la adsorción del superplastificante, a su vez esta regulada por los iones sulfato del medio. La evolución de la fluidez con el paso del tiempo se explica también por la de estos parámetros.

En un estudio de las reacciones químicas entre los superplastificantes PNS y PMS y los productos de hidratación del C_3A y del C_4AF en presencia de yeso, Kazirukanayo *et al.* (22) observaron que la velocidad de adsorción máxima se alcanzó en los primeros momentos. Esto se determinó al realizar los ensayos de adsorción en una disolución de dimetilsulfóxido y agua ($DMSO-H_2O$). La disminución de la cantidad de PNS adsorbida sobre las superficies de los aluminatos al reducir la proporción de agua demostró que los aditivos no se adsorben sobre las fases anhidras, sino solo sobre los productos de hidratación.

In the presence of superplasticizers, the improvement in the workability of the fresh cementitious systems and concrete is governed by the characteristics of the cement and the structure of the admixture used. The forces acting between the cement particles comprise the van der Waals forces (FA) and the electrostatic repulsive force (FRE) generated by the electric charge on the surface of the particles (21). The addition of an organic admixture to the cement paste increases the electrostatic repulsive force as a result of adsorption of the admixture molecules on the surface of the cement particles. A third force, the steric repulsive force (FRS) might initiate between the adsorbed particles as a result of the osmotic pressure needed to relieve the local density created by the overlap of the layers of the admixture adsorbed on the cement particles. The total force (F) which might act between the cement particles is equal to: $F = FA + FRE + FRS$.

The dispersion of the cement particles takes place therefore as a result of the adsorption of the superplasticizer molecules on the surface of the cement phases. Because of the great difference between the surface areas of the anhydrous components and the hydrates, a great amount of the admixtures are adsorbed on the hydrates. According to the literature (3), it is not the adsorption amount per mass of the clinker minerals which is the important parameter in the adsorption of the superplasticizers but the adsorption amount per surface area of the hydrate. C_3A reacts with water forming hydrates with larger surface area than the anhydrous. A simple explanation for the performance of superplasticizers is that the dispersing performance is proportional to the adsorption amount per surface area of the hydrated cement. Depending on the temperature and the age after mixing the fluidity of cement can vary widely. The fluidity is explained by two parameters: the surface area of hydrated cement and the adsorption amount of the superplasticizer controlled by sulfate ions. The fluidity change with elapsed time is also explained by the time variation of these two parameters.

In another work (22), the chemical reactions occurring between PNS and PMS on the hydration products of C_3A and C_4AF also in the presence of gypsum were reported. The kinetics of adsorption was found to be largest during the first moment of contact. This effect was proved through carrying out the adsorption process in dimethylsulfoxide ($DMSO-H_2O$) media. The decrease in the amount of adsorbed PNS on the C_3A and C_4AF surfaces with decreasing water indicated that the admixtures adsorb only on the hydration products and not on the anhydrous phases.

Se observó una diferencia significativa entre los diversos superplastificantes en relación con su capacidad de adsorberse sobre los productos de hidratación del cemento (23). En el momento de mezclar el cemento con agua se forman coloides de partículas hidratadas de cemento que recubren la superficie de los granos anhidros. En función de su naturaleza, las partículas hidratadas pueden tener una carga superficial positiva o negativa. Por lo general, los productos de hidratación C_3S y β - C_2S , las fases que componen el silicato cálcico hidratado (C-S-H), desarrollan un potencial negativo al entrar en contacto con el agua. Sin embargo, el signo del potencial zeta de estas fases recién hidratadas indica que la carga superficial depende de la relación Ca/Si. Con una relación superior a 0,8 se obtiene un valor de potencial positivo por la presencia del $Si-OCa^+$ que se encuentra junto al $Si-OCa(OH)$ neutro en la superficie del C-S-H (20). Tanto en presencia como en ausencia de yeso, los productos de hidratación del C_3A y del C_4AF desarrollan una carga superficial positiva. La fase de mayor carga superficial positiva es la etringita, seguida del monosulfato hidratado y del yeso. La carga superficial positiva es mucho menor en la singenita y la portlandita (23). La fase etringita adsorbe a los superplastificantes con una fuerza cuatro veces mayor que el monosulfato hidratado, mientras que las moléculas del aditivo apenas se adsorben sobre la singenita, la portlandita, el yeso y el C-S-H.

Los resultados de los ensayos con distintos tipos de superplastificantes han demostrado que los de densidad iónica alta y los basados en los policarboxilatos con baja densidad de cadenas laterales presentaron un alto índice de adsorción sobre la etringita sintética en suspensión, siendo menor dicho índice entre los basados en los policarboxilatos con una mayor densidad de cadenas laterales. Es decir, cuanto más positiva es la carga superficial de la partícula hidratada y cuanto mayor la densidad de carga de las moléculas del superplastificante, mayor es la adsorción de estas sobre aquella.

Yoshioka *et al.* (24) estudiaron las isotermas de adsorción de distintos superplastificantes correspondientes a su interacción con los minerales propios del clínker, sintetizados y disueltos en disoluciones acuosas, así como con el C_3A y el C_4AF en una suspensión de yeso (24). Estos autores observaron que las isotermas del PNS correspondientes a los cuatro minerales, incluidos los del C_3A y el C_4AF en presencia de yeso, se situaron dentro de unos valores de adsorción parecidos (valores de hasta 40 y 70 mg/g). Debido a que el proceso de adsorción se realizó en medio acuoso, estos resultados no contradicen a los obtenidos por Kazirukanyo *et al.* (22) en relación con el papel que desempeñan los productos de hidratación en las reacciones. La principal diferencia entre ambos trabajos estriba en los valores de adsorción, que en el de Yoshioka *et al.* (24) se mantuvieron prácticamente sin cambios,

The adsorption capability of the cement hydration products for superplasticizers was found to differ significantly (23). As soon as the cement is mixed with water a colloidal phase of cement hydrate forms and coats the surface of the anhydrous grains. The hydrates may carry either a negative or a positive surface charge depending on its type. Generally, the hydrated C_3S and beta C_2S known as the calcium silicate hydrate C-S-H phases, develop negative potential upon contact with water. The sign of the zeta potential for these freshly hydrated phases showed, however, that the surface charge depends on the Ca:Si ratio. For a value greater than a ratio of 0.8 a positive value for the potential forms. This is attributed to the $Si-OCa^+$ which exists together with the neutral $Si-OCa(OH)$ on the surface of the CSH (20). In the absence and presence of gypsum, the hydration products of C_3A and C_4AF develop a positive surface charge. The highest positively charged surface belongs to the ettringite. It is followed by the monosulphate hydrate and gypsum. Syngenite and portlandite have a much less positive charge on its surface (23), the ettringite phase adsorbs 4 times stronger than the monosulfate hydrate while syngenite, portlandite, gypsum and CSH phases are usually almost not occupied with superplasticiser molecules.

The adsorption of different types of superplasticizers on suspension of synthetic ettringite proved a high adsorption rate of the polycondensate with high ionic densities, also of polycarboxylate with low side chain density, and the lowering of the rate of adsorption with polycarboxylate of higher side chain density. In other words the stronger the positive charge on the surface of the hydrate the more the adsorption of the superplasticizer molecules, the higher the charge density of the superplasticizer molecule the stronger is the adsorption on the cement hydrate.

The adsorption isotherms of different superplasticizers on synthesized clinker minerals in aqueous solutions, also on C_3A and C_4AF in the presence of gypsum suspension was investigated (24). The isotherms of the four minerals with PNS layed within comparative adsorption values, even those of the C_3A and C_4AF in presence of gypsum. (values up to 40 and 70 mg/g). Because the adsorption process was carried out in aqueous medium, the results do not contradict the findings of reference (22) concerning the role of the hydration products in the reactions. The main difference in the two works is in the adsorption values which remained almost unvaried in the presence and absence of gypsum in spite of the different hydrates formed. The authors (24) postulated that the adsorption values were considered as an "apparent adsorption as some of the

tanto en presencia como en ausencia de yeso, a pesar de la formación de diferentes productos de hidratación. Estos autores sugirieron que los valores de adsorción deberían considerarse solo como aparentes, puesto que algunos de los superplastificantes adsorbidos podrían haberse separado durante el filtrado.

Cuando una partícula de superplastificante con carga negativa se adsorbe sobre una superficie con carga positiva, la partícula resultante pasa a tener carga negativa y el potencial zeta se vuelve aún más negativo. Cuanto mayor sea la adsorción, más negativo será el potencial zeta hasta que se alcance la saturación de adsorción, tras lo cual no se origina más adsorción ni se producen más cambios en el potencial zeta (23). En el caso de superplastificantes con poca ramificación o cadenas laterales muy cortas, la repulsión electrostática es la fuerza que predomina en el mecanismo de dispersión, y los polímeros llevan el potencial zeta a valores aún más negativos.

Esto explica el comportamiento reológico de los cementos de la presente investigación en presencia de los superplastificantes basados en los grupos sulfonados. Se sabe que este tipo de aditivos tiene una potente carga iónica y que sus cadenas laterales no son tan largas como las de los aditivos basados en policarboxilatos. El OPC empleado en este estudio tenía un contenido de C_3A del 8,97% y de SO_3 del 3,37%, siendo las concentraciones de Al_2O_3 y SO_3 en el PZC del 19,46 y el 5,74%, respectivamente. La cantidad de ettringita que se forma está directamente relacionada con el contenido en yeso y en aluminio del cemento. En el cemento PZC el 10% del OPC se sustituyó con polvo de ladrillo rojo, que contiene unas cuatro veces más de aluminio y algo menos del doble de sulfato que el cemento Pórtland. En estas condiciones, la cantidad de ettringita que se forma en el PZC es mayor que en el OPC. Como ha quedado patente en la literatura, la ettringita es el producto de hidratación del clínker de mayor capacidad de adsorción, probablemente debido a un mecanismo electrostático. De lo anterior se deduce que las pastas OPC-sulfonados y PZC-sulfonados deben presentar potenciales zeta negativos.

En ambos cementos se consiguió una buena fluidez con proporciones relativamente elevadas del superplastificante ($\sim \geq 0,8\%$). Esto se atribuye a la mayor afinidad entre la ettringita, cuyo contenido determina el índice de adsorción, y los polímeros de carga negativa, y también a que el comportamiento de adsorción de los PC es distinto al del PNS y del PMS (ya que se adsorben en cantidades mayores), siendo por lo tanto necesarias cantidades mayores de estos últimos para aumentar la fluidez.

Con los superplastificantes basados en grupos sulfonados se observó con el paso del tiempo una disminución

adsorbed superplasticizers might have separated during filtration”.

When a negatively charged superplasticizer particle is adsorbed on a surface with positive charge, the particles become negatively charged and the zeta potential is more negative. The more the adsorption takes place the more negative is the zeta potential until a saturation adsorption is reached after which no more adsorption takes place and no further change in the zeta potential occurs (23). In the case of superplasticizers with little branching or very short side chains, the electrostatic repulsion shall be the the main force predominating the mechanism of dispersion and the polymers lower the negative value of the zeta potential.

This explains the fluidity behavior of the present cements with the polycondensates superplasticizers. This type of admixtures is known to have high ionic charge and does not possess intensive side chains as in the polycarboxylates. The OPC used in the present work is composed of 8.97% C_3A and 3.37% SO_3 and the concentrations of the Al_2O_3 and SO_3 in the PZC are 19.46 and 5.74% respectively. The amount of ettringite is directly related to the concentration of gypsum and aluminium in the cement. The PZC cement contains less OPC by an amount of 10% but is replaced by the red brick powder which contains around 4 times higher alumina and a little less than twice the sulphate. Under these conditions the amount of ettringite formed in the PZC is higher than in the OPC. As already proved in the literature the ettringite has the largest capacity of adsorption compared to the other hydrates, through a probable electrostatic mechanism. It is foreseen that pastes with OPC- and PZC-polycondensate shall show negative zeta potentials.

The two cements gain good fluidity at a relatively high dosage of the polycondensate ($\sim \geq 0.8\%$). It is attributed to the increased affinity of ettringite to the negatively charged polymers, the amount of ettringite formed being the rate determining factor in the adsorption process, also because the adsorption conformations of PC and SNF and SMF are different, the amount of SNF and SMF adsorbed is higher, with necessary higher amounts of these admixtures to increase the fluidity.

With the polycondensates, significant slump loss of the OPC, POZ cements is observed with time. The rash

significativa de asentamiento de los cementos OPC y PZC. Este fenómeno lo explica la brusca adsorción de las moléculas de polímero sobre la superficie de las partículas hidratadas de cemento, puesto que la proporción reducida de aditivo que quedaría en las disoluciones de los poros sería insuficiente para mantener su efecto sobre la fluidez durante mucho tiempo.

Según la literatura, puede producirse una interacción química entre las partículas del cemento fresco y las moléculas del superplastificante (25). Los aluminatos cálcicos hidratados o las fases sulfoaluminato de tipo *layered doubled hydroxide (LDH)* pueden formar nuevas fases organominerales mediante el proceso de intercalación. Las monofases de los cementos Portland suelen ser las principales responsables de la quimisorción. La intercalación no es un proceso deseable, puesto que las moléculas de superplastificante adsorbidas químicamente dejan de intervenir en la dispersión. La razón por la que los valores del asentamiento de las pastas de PZC fueran inferiores, en términos relativos, a los del OPC podría estar relacionada con el efecto de intercalación. En este caso se esperaría que la intercalación se produjera más bien en la fase illita laminar identificada en el espectro por DRX del polvo de ladrillo rojo (ver Figura 1).

El que el cemento PZC se fluidice con dosis menores de aditivos basados en grupos sulfonados que el OPC puede deberse a la fase vítrea presente en el polvo de ladrillo rojo. El pequeño halo observado por DRX (ver Figura 1) confirma la presencia de una estructura amorfa. En la literatura se ha demostrado tanto la influencia positiva de la fase vítrea sobre la fluidez de los cementos como la consecución de una mayor fluidez con un menor grado de saturación del aditivo entre los cementos con un alto contenido vítreo (8). En trabajos sobre mezclas de cemento Portland con escoria se ha sugerido que esta podría adsorber parte del aditivo, dando lugar a la repulsión entre las partículas del cemento y las de la escoria (6).

En este trabajo, los superplastificantes basados en grupo sulfonados mejoraron más la fluidez del SRC que la del OPC. Según otros estudios (22, 23), el C_4AF tiene una carga superficial positiva y muestra un potencial zeta también positivo. Esto podría hacer suponer que el cemento con un alto contenido de C_4AF se comportaría de forma parecida al que tiene como componente principal al C_3A , es decir, influyendo de forma negativa en la fluidez. Sin embargo, de acuerdo con los resultados obtenidos en el presente estudio y en otros anteriores (26, 27), el asentamiento inicial es mayor en el SRC que en el OPC. El SRC comienza a fluidificar a proporciones menores de aditivos, aunque el asentamiento disminuye en poco tiempo. Cabe preguntarse por el motivo de ese asentamiento inicial mayor a pesar de la superficie de carga positiva a la que se refiere la literatura. Es posible

adsorption of the polymer molecules on the surface of the cement hydrates explains this behavior as little is preserved in the pore solutions to retain the slump over longer period.

According to the literature, a chemical interaction may take place between the cement particles of the fresh cement paste and the superplasticizer molecules (25). Calcium aluminate- or sulfoaluminate hydrates of the layered doubled hydroxide type (LDH) form new organo-mineral phases through intercalation. The monophases in Portland cements are usually the first responsible for the chemisorption. The intercalation is an undesirable process because the amount of chemically adsorbed superplasticizers is lost and cannot be used for the dispersion effect. The relatively lower slump values of the PZC compared to the OPC is probably due to the intercalation effect. In this case the intercalation is expected to happen rather in the lamellar illite phase identified in the XRD of the red brick powder (Figure 1).

The initiation of fluidity of the PZC cement at lower dosages of the polycondensates compared to that of the OPC might be due to the glassy phase present in the red brick powder. The small hump seen in the XRD of Figure 1 confirms the presence of an amorphous structure. The positive influence of the glassy phase on the fluidity behavior of the cements is reported in the literature and the better fluidity with lower degree of saturation of the admixture with cements containing components of high glassy characteristics was observed (8). It was suggested that the slag might adsorb part of the admixture generating repulsion between cement and slag particles (6).

A better fluidity of the SRC with the polycondensates is obtained compared to that of the OPC. According to the literature (22, 23) C_4AF has a positively charged surface and shows a positive zeta potential. This fact would lead to the assumption that the C_4AF -rich cement should behave in a way similar to that of the C_3A and should influence the fluidity negatively. However, the results obtained in the present work as well as in earlier studies (26, 27) show better initial slump of the SRC than OPC, the flowability starts at lower dosages of the admixtures but the slump is strongly lost with time. This result raises a question on the reason of the improved initial slump in spite of the positively charged surface mentioned in the literature. The presence of ferric hydroxide gel in the paste may have a role in the process. The lower C_3A content favours the initial fluidity. The strong loss in the

que la presencia de gel de hidróxido férrico en la pasta tenga algo que ver en el proceso: el menor contenido de C_3A favorecería la fluidez inicial; mientras que la brusca pérdida del asentamiento del SRC se explicaría (28) por el mayor potencial zeta del C_4AF con el paso del tiempo.

Cuando se le añade a las pastas del cemento LSC un aditivo basado en grupos sulfonados se genera un asentamiento más duradero que en los otros cementos, señal a su vez de que la adsorción se produce más lentamente en presencia de la calcita. Los resultados reflejan el efecto positivo de la calcita en la reología del cemento. La capacidad de la calcita para adsorber aditivos orgánicos se ha investigado con simulaciones de dinámica molecular (5). Los autores de ese estudio citaron trabajos anteriores (29-30) sobre la formación de complejos estables entre un aditivo con carga negativa (ácido poliacrílico) y los cationes de las disoluciones (Ca^{2+}), razonando que esto reduciría la capacidad del aditivo para adherirse sobre la superficie de las partículas. Observaron que el ácido poliacrílico forma complejos esféricos interiores fuertes con los cationes y que la vida de estos complejos es más prolongada que la de los complejos formados con las esferas exteriores, debido a la mayor potencia de sus interacciones electrostáticas. Otro aspecto que motiva la baja adsorción del ácido poliacrílico sobre la calcita es la estructura multilaminar del agua hallada sobre la superficie de la calcita, que da lugar a regiones alternas de distintas densidades (31-32). Esta hipótesis se comprobó mediante la creación de una fuerza adicional que favoreciera la adsorción a través de la eliminación del CO_3^{2-} de la superficie. Se generaron defectos de carga positiva en la superficie que mejoraron la interacción con los grupos carboxilo desprotonados. La presencia de defectos con carga permite superar la barrera energética que supone la presencia de agua coordinada en la superficie (energía de deshidratación). Sin estos defectos el balance energético favorece la hidratación de la superficie sobre la adsorción del aditivo a esta. La presencia de un componente electrostático, además del de adsorción es, por lo tanto, necesaria para que se produzca la adsorción. El potencial zeta de la calcita es de -13 mV con una presión parcial de CO_2 baja. Por todo lo anterior, la capacidad de adsorción de la calcita en un medio alcalino —es decir, en un medio que no provoca defectos de superficie en los iones carbonato— es poco relevante. La mayor fluidez del LSC con el aditivo basado en grupos sulfonado se debe a su menor contenido de C_3A , a la escasa tendencia de la calcita a adsorber al aditivo y a la mayor disponibilidad del polímero para adsorberse sobre las fases de silicato.

Otra cuestión que se plantea es la influencia de la finura del cemento sobre su comportamiento reológico. En la literatura se recoge el efecto de la finura en la fluidez del cemento y el hormigón (10, 11). Se ha observado que al sustituir hasta un 25% del cemento por calcita muy fina

slump of the SRC with time is explained (28) by the increased zeta potential of the C_4AF with elapsed time.

The LSC shows a better slump retention with the polycondensates than the other cements which indicates a slower adsorption process in the presence of calcite. The results reflect the positive effect of calcite on the rheology of the cement. The ability of calcite to adsorb organic admixtures was investigated using molecular dynamic simulations (5). The authors referred to previous work (29-30) in the formation of stable complexes between negatively charged admixture (polyacrylic acid) and the counter ions in solutions (Ca^{2+}). According to the authors, this would result in a reduction of the capacity of the additive to bind to the surface. They found that polyacrylic acid forms strong inner sphere complexes with the counter ions and that the lifetime of this complex is longer than complexes with outer sphere because of the stronger electrostatic interactions. Another reason for the low adsorption of the polyacrylic acid to the calcite, was due to the highly layered structure of water found above the calcite surface with regions of alternating low and high water density (31-32). This hypothesis was tested by the authors. They created an additional driving force for adsorption by removing CO_3^{2-} from the surface. Positively charged defects were initiated at the surface and improved the interaction with the deprotonated carboxyl groups. The presence of charged defects helps to overcome the energy barrier resulting from the structure of coordinated water at the surface (dehydration energy); without these defects, the hydration of the surface is energetically more favorable than the adsorption of the additive on the surface. The presence of an additional electrostatic component to the adsorption component is therefore required for adsorption to occur. The zeta potential of calcite was found to be -13 mV at low CO_2 partial pressure. This discussion indicates that the adsorption capacity of the calcite in alkaline medium, i.e. in medium which would not induce surface defects of carbonate ions, shall be of low significance. The better performance of LSC with the admixture is due to the lower C_3A content, the low tendency of calcite to adsorb the admixture and the increased availability of the polymer to adsorb on the silicate phases.

Another question is raised on the influence of the fineness of the cement on the fluidity behavior of the cement. The effect of fineness on the flowability of the paste and concrete is reported in the literature (10, 11). It was found that up to 25% replacement of very fine

($BET \sim 13,2 \text{ m}^2/\text{g}$), se aumenta la demanda del superplastificante añadido, ya se basados en los policarboxilatos o en los sulfonados, debido al mayor grado de saturación (10). Se ha constatado que la superficie específica del cemento tiene una influencia importante en su reología en ausencia de aditivos (11), pero no en la de los sistemas que contienen éter policarboxílico o melamina. Tras una serie de ensayos con valores de superficie específica de entre 4.000 y 5.000 cm^2/g , se concluyó que este parámetro no era el factor que más influye en la reología del cemento utilizado (CEM I 52,5 N). La superficie específica de la mayoría de los cementos 42,5 se encuentra entre los 3.600 y los 3.800 cm^2/g . Ante la superficie específica sorprendentemente baja del polvo de ladrillo rojo utilizado (2.950 cm^2/g), cabe preguntarse por la influencia de este parámetro en el comportamiento reológico del cemento PZC.

Por otra parte, los superplastificantes basados en los policarboxilatos se caracterizan por una cadena principal de distintas longitudes y cadenas laterales de carga iónica y densidades variables. El potencial zeta de las fases de policarboxilato-cemento o del cemento solo debe desplazarse hacia valores más positivos (menos negativos) y puede incluso dar lugar a un potencial aparentemente más positivo en el caso de que el efecto estérico asuma el papel preponderante en la plastificación. El cambio del potencial zeta de los distintos tipos de superplastificantes, según Kazirukanyo *et al.* (22), se presenta en la Figura 7. Dichos autores atribuyen el potencial positivo del policarboxilato a la adhesión de iones de calcio, así como a una mayor densidad de las cadenas laterales. Daimon y Sakai afirman que el efecto fluidizante del policarboxilato se debe al efecto estérico (33), que se rige por la entalpía, la entropía y la presión osmótica, que dependen a su vez de las cadenas laterales del aditivo (23).

Mientras que los superplastificantes basados en el grupos sulfonados se adsorben directamente en menos de un minuto tras su adición y $>80\%$ de sus partículas quedan absorbidas por el cemento en suspensión (22), solo una pequeña parte de los que se basan en los policarboxilatos con cadenas laterales largas y una baja densidad de carga se adsorben inmediatamente después de su incorporación a la mezcla (23). La cantidad de polímero policarboxilado que queda

calcite ($BET \sim 13.2 \text{ m}^2/\text{g}$) to the cement increases the demand of the superplasticizer added, polycarboxylate or polycondensate, due to the higher degree of saturation (10). A big influence of the Blaine area of the cement on the rheology of the blank mix with no admixture was observed (11) but this trend was not found in the polycarboxylate ether and melamine mixes. The authors varied the Blaine between 4000 and 5000 cm^2/g Blaine and concluded that the specific surface was not the major influencing factor on the rheology of the cement used (CEM I 52.5 N). The Blaine area of most cements 42.5 produced lays in the range of 3600-3800 cm^2/g . The strikingly low Blaine of the red brick powder used (2950 cm^2/g) raises the question of the influence of this effect on the fluidity behaviour of the PZC cement.

On the other hand the polycarboxylate superplasticizers are typically characterized by backbone with different lengths and side chains of varying ionic charge and densities. The zeta potential of the polycarboxylate-cement or cement phases systems shall be directed towards more positive (less negative) values and may even lead to an apparent more positive potential in case of the increased role of the steric effect; the change in the zeta potential for the different types of superplasticizers are given in reference (22) and Figure 7. According to the authors the positive potential of the polycarboxylate is attributed to the binding of calcium ions, also to an increased density of the side chains. Daimon and Sakai have postulated the fluidizing effect of the polycarboxylate to the steric effect (33), this effect being governed by the influences of enthalpy, entropy and osmotic pressure which are in turn dependent on the side chains of the admixture (23).

Whilst the polycondensates are directly adsorbed in less than one minute after their addition and $\geq 80\%$ of the particles are adsorbed in cement suspension (22), the polycarboxylates with long side chain and low charge density are only slightly adsorbed after their addition (23). The amount of the polycarboxylate polymer remaining in the pore solution ranges between 20 and 80% and depends on the structure of the molecules.

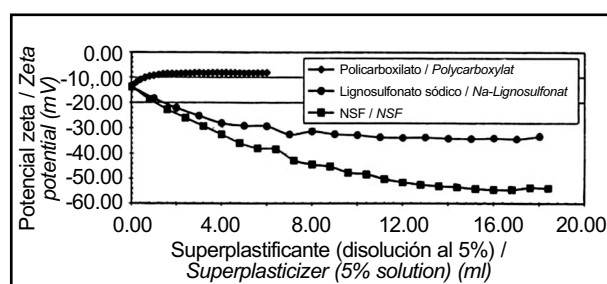


Figura 7. Potencial zeta del cemento en suspensión con policarboxilato, lignosulfonato y sulfonato de naftaleno (23).
 Figure 7. Zeta potential of cement suspension with polycarboxylate, lignosulphonate and naphthalene sulphonate (23).

en las disoluciones de los poros varía entre el 20 y el 80%, en función de la estructura de sus moléculas. Estas permanecen en fase líquida y se adsorben a lo largo de 1 o 2 horas, a medida que disminuye su concentración en la disolución de los poros. Este retraso de la adsorción explica el efecto prolongado de los aditivos de tipo policarboxilato en el asentamiento. En el trabajo comentado, los autores no mencionan las dosis de superplastificante añadidas inicialmente.

La inclusión de sulfato alcalino en la mezcla reduce la dosis crítica y da lugar a una mayor fluidez a dosis menores (3). Se ha demostrado (8) que la presencia de sulfatos en la disolución de los poros mejora el comportamiento reológico del hormigón. Los resultados indicaron que los iones sulfato impiden la adsorción de las moléculas de los superplastificantes basados en los policarboxilatos, que permanecen en la disolución. En los cementos con alta concentración de sulfato en la disolución de los poros (20.000 mg/l con $w/c = 0,35$), se consiguió aumentar la fluidez a dosis bajas de superplastificante, prolongándose el efecto. También se fluidizaron con una baja concentración de superplastificante aquellos cuyo contenido de sulfato en la disolución de los poros era baja (9.000-10.000 mg/l con $w/c = 0,35$), pero su asentamiento disminuyó de forma apreciable con el paso del tiempo. Entre los cementos con bajas concentraciones de sulfato se encontraban cementos pozzolánicos con una fase de naturaleza muy vítrea (escoria granulada). En ese mismo trabajo se estudió la influencia de la estructura cristalina del C_3A en la fluidez. La forma ortorrómbica del C_3A con álcalis resultó ser más reactivo que la forma cúbica sin álcalis. En presencia de sulfato, la etringita se forma más rápidamente a partir del C_3A ortorrómbico, y cuanto mayor sea la cantidad de etringita, menor es la fluidez. En otro trabajo (10) se observó que el punto de saturación del C_3A ortorrómbico reactivo era mayor que el de aluminato en la forma cúbica.

En el presente trabajo, los aditivos basados en los policarboxilatos provocaron la fluidez inicial de todos los cementos a dosis mucho menores que en el caso de los basados en grupos sulfonados. El PC_1 fluidificó los cementos con una dosis de apenas el 0,1%, alcanzándose el punto de saturación con una dosis de tan solo el $\sim 0,3\%$. Se requirió una dosis mayor de PC_2 para fluidificar los cementos y el punto de saturación se alcanzó en torno a una dosis del 0,6-0,7%. Por lo general, el asentamiento tuvo una duración prolongada en el caso del PC_1 , lo que indica una adsorción lenta a lo largo del tiempo y la permanencia durante 90 minutos de las moléculas no adsorbidas en la disolución de los poros. Esto podría indicar una baja afinidad y una pequeña densidad de carga en el PC_1 , o lo que es lo mismo, una baja concentración de especies con carga en la cadena principal. El cromatograma del PC_1 indica un menor grado de dispersión fraccional del polímero, lo que sugiere su idoneidad para el transporte de hormigón fresco. La longitud de la cadena principal y de las laterales no pudo deducirse de los resultados, pero se observó una

They remain in the liquid phase and shall be adsorbed during 1 to 2 hours while their concentration in the pore solution decreases. This delay in the adsorption explains the effect of the polycarboxylate on the slump retention. In this work, the authors have not mentioned the initial dosages added of the polycarboxylates.

The addition of alkali sulfate reduces the critical dosage and results in higher fluidity at lower dosages (3). A positive fluidizing effect of alkali sulfates was found in an investigation on the effect of sulfate concentration of the pore solution on the fluidity behaviour of concrete (8). The results revealed that the sulfate ions prevent the adsorption of the polycarboxylate superplasticizer molecules which remain in the solution: Cements with high sulfate concentration in the pore solution (20000 mg/l at $w/c = 0.35$) needed a low superplasticizer dosage and the fluidity was well retained, but those with low sulfate concentration in the pore solutions (9000-10000 mg/l, $w/c = 0.35$) needed a low superplasticizer dosage as well but underwent significant slump loss with time; pozzolanic cements with high glassy phase (huettensand) were among the cement with low sulfate concentrations. The effect of the crystal structure of C_3A on the fluidity was discussed in the same work. The orthorhombic modification of the alkali-bearing C_3A is found to be more reactive than the cubic modification free of alkalis. In the presence of sulfate, the orthorhombic modification leads to a more rapid formation of the ettringite phase: the higher amount of ettringite, the lower is the fluidity. In another work (10) the reactive orthorhombic C_3A showed a higher degree of saturation compared to the cubic modification

In the present work, the fluidity of all cements starts at a much lower dosage from the polycarboxylates than with the polycondensates. With PC_1 , dosage as low as 0.1% creates flowability of the cements and the saturation value is reached at $\sim 0.3\%$. The cements need a higher dosage of the PC_2 to become fluid and reach the saturation value at around 0.6-0.7%. In general, the slump is well retained with PC_1 . It indicates a slow adsorption with time and good retention of unadsorbed molecules in the pore solution over 90 minutes. This would probably indicate a low affinity and small charge density of the PC_1 i.e. a low concentration of charged species in the backbone. The PC_1 chromatogram indicates a lower degree of dispersion of the polymer fraction and would suggest the suitability of its use for transport concrete. The length of the backbone and side chains could not be deduced from the results but the low mobility of the side chains is seen in the results of 1H NMR spectra where the peaks of the free methylene groups of the main chain are absent (Figure 4). The FTIR

reducida movilidad de las cadenas laterales en los espectros de ^1H RMN, en los que no se aprecian las bandas de los grupos de metileno libre presentes en la cadena principal (Figura 4). El espectro de FTIR del PC_1 contenía bandas intensas correspondientes al éter y otras más débiles asignadas a los grupos éster (Figura 3). En estudios anteriores (16) se demostró que el aumento de la relación éter/éster en los policarboxilatos de una misma familia de copolímeros produce una mejora de los parámetros reológicos del cemento en suspensión. Cabe esperar que el potencial zeta de las pastas que contienen este tipo de superplastificante basado en los policarboxilatos sea más positivo que en las que contienen los que se basan en grupos sulfonados, y que la repulsión electrostática desempeñe un papel secundario en el mecanismo de fluidización.

El aditivo PC_2 muestra mayor afinidad con las superficies del cemento, lo que indica una mayor densidad de carga que el PC_1 ; esto hace pensar que las pastas de cemento resultantes tengan un potencial zeta más negativo. Las cadenas laterales de este polímero deberían ser menos densas que en el caso del PC_1 y su cadena principal deberían presentar más grupos metileno móviles, de acuerdo con los resultados de los análisis de RMN (Figura 4). Con este polímero, los asentamientos iniciales fueron generalmente mayores que con el PC_1 , pero también disminuyeron en menos tiempo. La escasa permanencia del asentamiento antes de alcanzar el punto de saturación podría explicarse por la mayor densidad de carga del polímero, lo que provocaría una mayor velocidad de adsorción sobre la superficie de las partículas hidratadas de cemento, obteniéndose de este modo un comportamiento bastante parecido al de los superplastificantes basados en los grupos sulfonados, es decir, quedarían menores cantidades de aditivo para dispersar el C_3S . Cabe suponer que en este polímero la repulsión electrostática desempeñe un papel más relevante que el efecto estérico, al contrario de lo indicado en el caso de los cementos plastificados con el PC_1 .

Lamentablemente, en el presente estudio no pudieron medirse las características del polímero, que son el principal factor que influye en el comportamiento reológico del cemento. De conocer el peso molecular del superplastificante, su densidad de carga, la densidad de sus cadenas principal y laterales, su potencial zeta y sus isoterms de adsorción podrían haberse confirmado las hipótesis señaladas en relación con el tipo de interacción que tiene lugar entre cada uno de los cementos y los superplastificantes.

5. CONCLUSIONES

El estudio del comportamiento reológico con distintos tipos de superplastificantes indica que la interacción cemento-superplastificante depende de las características del cemento y de la estructura del aditivo orgánico. De los

of PC_1 shows strong ether bands and weak ester groups (Figure 3). Previous work (16) revealed that the increased ether to ester ratio in the polycarboxylates of the same group of copolymer leads to a better efficiency of the rheological parameters in cement suspension. The zeta potential of the pastes with this type of polycarboxylate is expected to be more positive than in the case of the polycondensate and the repulsive electrostatic repulsion should play a secondary role in the mechanism of fluidization.

The PC_2 shows more affinity to the cement surfaces which indicates a higher charge density than PC_1 ; the cement pastes are expected to have more negative zeta potential. The side chains of this polymer should be less dense than those of PC_1 with more mobile methylene groups in the main chain as proved in the results of the NMR spectra (Figure 4). With this polymer the initial slumps are relatively higher than PC_1 and are lost relatively faster with time. The weak slump retention observed before saturation is explained by a possible higher charge density of the polymer which would lead to a rather adsorption on the surface of the cement hydrate approaching rather the behavior of the polycondensates where less superplasticizers amounts are left for the dispersion of C_3S . In this polymer the electrostatic repulsion is expected to play a more important role than the steric effect predicted in the cements with PC_1 .

Unfortunately, the polymer characteristics, which play a dominant role in the fluidity behavior of the cement, could not be measured in the present work. The molecular weight of the polymer, the charge density, the backbone and side chain density, the zeta potential and adsorption isotherms of the superplasticizer could have proved the predicted type of interaction between the individual cements and the superplasticizers based on structural measurements.

5. CONCLUSIONS

The investigation of the fluidity behavior of cements with different types of superplasticizers indicates that the cement-superplasticizer interaction depends on the cement characteristics and the structure of the organic

resultados obtenidos se pueden extraer las siguientes conclusiones.

En relación con los superplastificantes basados en grupos sulfonados:

- Los contenidos de C_3A , de aluminato y de sulfato del cemento son los principales factores que determinan su comportamiento reológico. Esto se debe a que la gran afinidad de la etringita con las moléculas del aditivo con carga negativa, que favorece la adsorción de estas.
- El SRC se fluidifica con mayor facilidad que el OPC y el PZC, pero el asentamiento conseguido disminuye en poco tiempo. La explicación de ese mejor comportamiento, a pesar de la carga superficial positiva observada en las partículas de este tipo de cemento, podría tener relación con la presencia de un gel de hidróxido férrico en estas pastas.
- En cuanto a la permanencia del asentamiento con el tiempo, el LSC ha sido el cemento que mejor comportamiento ha tenido, confirmando la escasa capacidad de la calcita para adsorber a los aditivos.

En relación con los superplastificantes basados en los policarboxilatos:

A la vista de las diferencias de estructura de los dos PC utilizados y de sus efectos sobre el comportamiento reológico de los cementos, se concluye que este obedece a la movilidad de la cadena principal detectada en los espectros de RMN. El PC_1 , en el que no se detectó un protón libre correspondiente al metileno de la cadena principal, da lugar a un asentamiento de mayor duración que el PC_2 , en el que sí se detectó. La menor movilidad de la cadena principal de PC_1 sugiere que en este aditivo el efecto estérico es más fuerte que el electrostático. Los espectros de IR del PC_1 contienen bandas de éter más intensas y de grupos éster más débiles que los del PC_2 . La mayor hidrofilia del éter provoca un mejor comportamiento reológico. En el cromatograma HPLC del PC_1 se eluyen menos especies de bajo peso molecular, lo que indica una menor polidispersidad y por lo tanto una menor competencia con otras especies de bajo peso molecular.

admixture. The conclusions drawn from the results obtained are described below.

With the polycondensates:

- *The C_3A , aluminate and the sulfate concentrations of the cement play a dominant role in the fluidity behavior of the cements. This is due to the strong affinity of the ettringite to the adsorption of the negatively charged polycondensate molecules.*
- *SRC shows better fluidity than the OPC and PZC but the slump is readily lost with time. A question is raised on the reason of the improved behavior in spite of the positively charged surface mentioned in the literature. A role might be played by the ferric hydroxide gel in the paste.*
- *LSC shows the best slump retention among the cements studied, which indicates a weak ability of calcite to adsorb the admixtures.*

With the polycarboxylates:

Based on the differences in the structure of two PC's used and their effects on the fluidity performance of the cements it is concluded that the mobility of the main chain detected in the NMR spectra, explains the slump behavior of the cement. PC_1 -with no free methylene proton in the main chain- leads to better slump retention than PC_2 with detected proton of the main chain. The lower mobility of the main chain suggests a stronger steric effect. The IR spectra of PC_1 indicate stronger ether bands and weaker ester groups than PC_2 , the stronger hydrophilic character of the ether leads to a better fluidity performance. Fewer low molecular weight species are eluted in the HPLC chromatogram of PC_1 which indicates lower polydispersity and less competition with other low molecular weight species.

BIBLIOGRAFÍA / BIBLIOGRAPHY

- (1) Ramachandran, V. S.; Malhotra, V. M.; Jolicoeur, C.; Spiratos, N.: "Superplasticizers properties and application in concrete". Ottawa, Canada, 1998.
- (2) Hirata, T.: JP 84,2022 (S59-018338), for Nippon Sokubai (1981).
- (3) Hanehara, S.; Yamada, K.: "Rheology and early age properties of cement systems". 12th ICCM.(Montreal) (2007), WPL-1.
- (4) Zing, A.; Winnefeld, F.; Holzer, L.; Pakusch, J.; Becker, S.; Figi, R.; Gauckler, L.: "Interaction of polycarboxylate-based superplasticizers with cements containing different C_3A amounts" *Cem. Concr. Comp.*, nº 31 (2009), pp 153-162. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.01.005>
- (5) Aschauer, U.; Spagnoli, D.; Parker, S. C.; Bowen, P.: "Growth Modification of Seeded Calcite using Carboxylic Acids -Atomistic Simulations", *J. Colloidal Interface Science* 346 (2010), 226-231. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2010.02.057>

- (6) Alonso, M. M.; Palacios, M.; Puertas, F.; de la Torre, A. G.; Aranda, M. A. G.: "Effect of polycarboxylate admixture structure on cement paste rheology", *Mater. Construcc.* vol. 57, nº 286 (2007), pp. 65-81.
- (7) Abdel All, Z. G.: "Chemical and applied studies on the compatibility of inorganic cements with superplasticizers", *M.Sc. Thesis Cairo University* (2009).
- (8) Ludwig, H. M.; Neumann, T.: "Zur Wechselwirkung von Zementen mit der neuen Fließmittel-generation auf PCE-Basis". *16th IBAUSIL* (Weimar), vol. 1, (2006), pp.1-0579 to
- (9) Moulin, E. M.; Broyer, V.: "Effect of superplasticizer on the fluidity retention of portland cement mortars as a function of the C₃A level and the nature of added calcium sulfates". *11th ICCI* (Durban) (2003) vol. 2, pp. 550.
- (10) Dietermann, M.; Hauschildt, I.: "Einfluss von Zementparametern auf das Zusammenwirken von Zement und Zusatzmittel" *16th IBAUSIL* (2007), vol. 1, pp. 1-0631
- (11) Kubens, S.; Wallevik, O.: "Interaction of cement admixtures-the influence of cement deliveries on rheological properties" *16th. IBAUSIL* (2006) vol. 1, pp. 1-0679.
- (12) Ghorab, H. Y.; Kenawi, I.M.; Abdel All, Z. G.: The compatibility between the superplasticizers and Portland cements. Superplasticizer-Cement Interaction. Monograph. LAP LAMBERT Academic Publishing 2011 ISBN 978-3-8433-7016-5
- (13) Bogue, R. H.: "Calculation of the compounds in Portland cement". *Ind. Engine. Chem. Analyt. Ed.* (1929), vol. 1, nº 4, pp. 192. <http://dx.doi.org/10.1021/ac50068a006>
- (14) Kantro, D. L.: "Influence of water-reducing admixtures on properties of cement paste-A miniature slump test", *Cem. Concr. Aggr.* (1980), vol. 2, nº 2, pp. 95. <http://dx.doi.org/10.1520/CCA10190J>
- (15) Kriegel, R.; Hellrung, R.; Dimmig, A.: Qualitative and quantitative analysis of selected organic additives in hardened concrete by thermal analysis and infrared spectroscopy. *11th ICCI* (Durban) (2003), vol. 2, pp. 171.
- (16) Grzeszczyk, S.; Sudol, M.: The influence of the new generation superplasticizers on the rheological properties of cement pastes. *11th ICCI* (Durban) (2003) vol. 2, pp. 727.
- (17) Piotte, M.; Bossanyi, F. F.; Perreault, F. C.; Jolicoeur, C.: Characterization of polynaphthalenesulfonate salts by ion pair chromatography and ultrafiltration. *J. Chrom. A*, 1995, 704, pp. 377-385. [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9673\(95\)00226-D](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9673(95)00226-D)
- (18) Flatt, R. J.; Houst, Y. F.; Oesch, R.; Bowen, P.; Hoffmann, H.; Widmer, J.; Sulser, U.; Maeder, U.; Buerge, T. A.: Analysis of superplasticizers used in concrete. *La Chromatographie Liquide HPLC. Analisis Magazine*, 1998, vol. 26, no 2. EDP Sciences, Wiley-VCH. M28-M35.
- (19) Plank, J.; Bassioni, G.; Dai, Z.; Keller, H.; Sachsenhauser, B.; Zouaoui, N.: "Neues zur Wechselwirkung zwischen Zementen und Polycarboxylat-Fließmitteln". *16th IBAUSIL* (2006), vol. 1, pp. 1-0579
- (20) Plank, J.; Vlad, D.; Brand, A.; Chatziagorastou, P.: "Colloidal chemistry examination of the steric effect of polycarboxylate superplasticizers". *Cement International* (2005), vol. 3, nº 2, pp.100.
- (21) Uchikawa, H.; Hanehara, S.; Sawaki, D.; Onoda, C.: "Effect of electrostatic and repulsive force of organic admixture on the dispersion of cement particles in fresh cement paste" *10th ICCI* (1997) (Goteborg), Sweden.
- (22) Kazirukanyo, J. B.; Tenoutasse, N.: "Investigation of the interaction between superplasticizers and C₃A, C₄AF and calciumsulfoaluminates through the adsorption mechanism" *14th IBAUSIL*, (Weimar) (2000), vol. 1, pp. 1-0357.
- (23) Plank, J.; Hirsch, Ch.; Winter, Ch.; Chatziagorastou, P.: "Neues zur Wirkungsweise von Polycarboxylat-basierten Fließmitteln". *15th IBAUSIL*, (Weimar) (2003), pp. 1393.
- (24) Yoshioka, K.; Tazawa, E.; Kawai, K.; Enohata, T.: "Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals". *Cem. Concr. Res.* 32 (2002), 1507-1513. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00782-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00782-2)
- (25) Plank, J.; Dai, Z.; Keller, H.: "Organo-mineral phases formed during cement hydration". *12th ICCI* (Montreal) (2007), T6-05.1.
- (26) Omar, A. T. A.: "Chemical investigation on some concrete admixtures and their effect on ordinary Portland cement". *M.Sc. Thesis Helwan University* (2002).
- (27) Ghorab, H. Y.; Hassan, H. E.; Taymour, A.; Tawfik, A.: "On the performance of the naphthalene sulphonated superplasticizers". *Non Traditional Cement & Concrete, Brno, Czech Republic* (2002), pp. 194-203. "Assessment of the quality of naphthalene sulphonated superplasticizers". *5th International Symposium on the Cement and Concrete* (Shanghai) (2002), vol. 1, p. 876.
- (28) Hattori, K.: Mechanism of slump loss and its control. *J. Soc. Mater. Sci.* 29 (1980) 240. <http://dx.doi.org/10.2472/jsms.29.240>
- (29) Molmar, F.; Rieger, J.: "Like-Charge Attraction" between Anionic Polyelectrolytes: "Molecular Dynamics Simulations" *Langmuir* (2005), vol. 21, pp.786. <http://dx.doi.org/10.1021/la048057c>
- (30) Sinn, C. G.; Dimova, R.; Antonetti, M.: Isothermal Titration Calorimetry of the Polyelectrolyte/Water Interaction and Binding of Ca²⁺: Effects Determining the Quality of Polymeric Scale Inhibitors *Macromolecules* (2004), vol. 37, pp.3444. <http://dx.doi.org/10.1021/ma030550s>
- (31) Kerisit, S.; Parker, S. C.: "Free Energy of Adsorption of Water and Metal Ions on the Calcite Surface", *J. Am. Chem. Soc.* (2004), vol. 126, pp. 10152. <http://dx.doi.org/10.1021/ja0487776>
- (32) Fenter, P.; Geisbuhler, P.; DiMasi, E.; Srajer, G.; Sorensen, L. B.; Sturchio, N. C.: "Surface speciation of calcite observed in situ by high-resolution X-ray reflectivity", *Geochim. Cosmochim. Acta* (2000), vol. 64, pp. 1221. [http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00403-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00403-2)
- (33) Sakai, E.; Daimon, M.: "The dispersion mechanisms of AE high range waterreducing calculatio of inter-particle potential". *Cement and Concrete* (1996), nº 595, pp. 13-22.

* * *