EFFECT OF SOLUBLE PHOSPHORUS AND FLUORINE COMPOUNDS FROM PHOSPHOGYPSUM ON THE HYDRATION OF MAJOR MINERAL PHASES IN PORTLAND CLINKER: PURE C_3S AND C_3A

Efeito dos compostos solúveis de fósforo e flúor do fosfogesso na hidratação das principais fases minerais do clínquer Portland: C_3S e C_3A puros

Rayara Pinto Costa
Universidade Federal do Rio Grande do Sul | Porto Alegre, RS | rayarapintocosta@gmail.com

Ana Paula Kirchheim
Universidade Federal do Rio Grande do Sul | Porto Alegre, RS | anapaula.k@gmail.com

Carlos Pérez Bergmann
Universidade Federal do Rio Grande do Sul | Porto Alegre, RS | bergmann@ufrgs.br

ABSTRACT

Phosphogypsum (PG), a byproduct of phosphate fertilizer industry, is a sustainable alternative to natural gypsum (NG) as a calcium sulfate source in Portland cement. However, PG introduces soluble phosphorus (P_2O_5) and fluoride (F^-), which retard hydration, prolong setting times, and reduce early compressive strength. This thesis examines the hydration kinetics and product formation of clinker phases—tricalcium silicate (C_3S), tricalcium aluminate (C_3A), and their binary system (C_3S + C_3A). Analytical-grade gypsum with varying P_2O_5 and F^- concentrations (0–1.0%) simulates PG's effects. Isothermal calorimetry, XRD, TGA, and Raman spectroscopy were used to analyze hydration behavior. For C_3S hydration, P_2O_5 extended the induction period from 1.8 to 3.3 hours, F^- from 2.2 to 4.0 hours, and their combination up to 13.1 hours, with delayed portlandite formation confirmed by TGA and XRD. In C_3A systems, PG substitution delayed hydration peaks in 1.5 h for the cubic polymorph compared to NG. While P_2O_5 minimally affected peak timing, it reduced heat release, whereas F^- significantly delayed hydration, especially when combined with P_2O_5. In the binary system, P_2O_5 caused the greatest delay at 1.7%, with F^- contributing during induction and acceleration. Combined, they prolonged sulfate depletion and delayed aluminate hydration.

Keywords: Cement; Phosphogypsum; Hydration; Phosphorus; Fluorine.

RESUMO

O fosfogesso (PG), um subproduto da indústria de fertilizantes fosfatados, é uma alternativa sustentável à gipsita natural (NG) como fonte de sulfato de cálcio no cimento Portland. No entanto, o PG introduz fósforo solúvel (P_2O_5) e fluoreto (F^-), que retardam a hidratação, prolongam os tempos de pega e reduzem a resistência compressão inicial. Esta tese examina a cinética de hidratação e a formação de produtos das fases do clínquer—silicato tricálcico (C_3S), aluminato tricálcico (C_3A) e seu sistema binário (C_3S + C_3A). Gipsita P.A. com concentrações variáveis de P_2O_5 e F^- (0–1,0%) foi utilizada para simular os efeitos do PG. Calorimetria isotérmica, DRX, TGA e espectroscopia Raman foram usadas para analisar a hidratação. Na hidratação do C_3S, o P_2O_5 estendeu o período de indução de 1,8 para 3,3 h, o F^- de 2,2 para 4,02 h, e sua combinação até 13,1 h, com a formação retardada de portlandita confirmada por TGA e DRX. Nos sistemas de C_3A, a substituição pelo PG atrasou os picos de hidratação em 1,5h para o polimorfo cúbico comparado a NG. Enquanto o P_2O_5 teve efeito mínimo no tempo dos picos, reduziu a liberação de calor, ao passo que o F^- atrasou significativamente a hidratação, especialmente combinado com P_2O_5. No sistema binário, o P_2O_5 causou o maior atraso em 1,7%, com o F^- contribuindo nos períodos de indução e aceleração. Combinados, prolongaram o esgotamento de sulfatos e retardaram a hidratação dos aluminatos.

Palavras-chave: Cimento; Fosfogesso; Hidratação; Fósforo; Flúor.