

**PROCESSO DE CALCINAÇÃO DA GIPSITA/RESÍDUO EM UM FORNO ROTATIVO
CONTÍNUO PARA A PRODUÇÃO DE GESSO BETA RECICLÁVEL**

Daniele de Castro Pessoa de Melo

Recife
2012

DANIELE DE CASTRO PESSOA DE MELO

**PROCESSO DE CALCINAÇÃO DA GIPSITA/RESÍDUO EM UM FORNO ROTATIVO
CONTÍNUO PARA A PRODUÇÃO DE GESSO BETA RECICLÁVEL**

Tese de Doutorado a apresentar ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Área de concentração: Desenvolvimento de processos
químicos

Orientadores: Prof. Dr. Monhand Benachour
Prof. Dr. Valdemir Alexandre dos
Santos

Recife
2012

Tese de Doutorado defendida e aprovada em 11 de abril de 2012 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Mohand Benachour
Departamento de Engenharia Química da UFPE

Prof. Dr. Valdemir Alexandre dos Santos
Departamento de Química da UNICAP

Prof. Dra. Eliane Cardoso de Vasconcelos
Departamento de Química da UNICAP

Prof. Dr. Abrahão Severo Ribeiro
Departamento DAFG do IFPE

Prof. Dr. **Carlos Costa Dantas**
Departamento de Energia Nuclear da UFPE

Prof. Dr. Augusto Knoechelmann
Departamento de Engenharia Química da UFPE

DEDICATÓRIA

Toda honra e toda glória seja dada ao Senhor Jesus. Dedico essa tese de doutorado ao meu esposo Alexandre Camillo pelo carinho, paciência e por sempre me apoiar nas horas mais difíceis, ao meu querido filho Guilherme, motivo da minha alegria; aos meus pais pela dedicação e incentivo a minha formação pessoal, acadêmica e profissional, com valorosos conselhos, que me levaram sempre a decisões coerentes e acertadas.

AGRADECIMENTOS

Ao se concluir um projeto de vida como este, tão importante como realizações pessoais e profissionais, é necessário agradecer àquelas pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram, participaram ou incentivaram o desenvolvimento e a elaboração deste trabalho.

Desta forma, expresso aqui os meus sinceros agradecimentos, não existindo ordem de importância das pessoas, por que todos somaram de alguma maneira nos diversos momentos ao longo destes meses, para organizar os agradecimentos, seguirei a ordem acadêmica, profissional e pessoal.

Aos meus Orientadores: Prof. Valdemir Alexandre que além de orientador tornou-se um grande amigo, me incentivando com paciência nos momentos de dúvidas e incertezas, durante todo o tempo, através de uma orientação competente e o Prof. Mohand Benachour pela confiança e reconhecimento do meu trabalho desde o início, me apoiando em toda a etapa dessa pesquisa.

A minha querida amiga professora Eliane Cardoso, sempre disponível no auxílio nas atividades compartilhando sua experiência.

A Universidade Católica de Pernambuco pelo espaço cedido para a realização dos experimentos, bem como os Laboratoristas do Departamento de Química.

Ao programa REUNI / CAPES pela bolsa concedida.

A Ioneide da Propesq / UFPE pela ajuda.

Aos amigos de doutorado pela amizade, companheirismo, ajuda, em tantas conversas, trabalhos em conjunto e momentos inesquecíveis durante o curso; àqueles que prosseguem ou dão início aos seus trabalhos.

A Danilo Emídio pelo apoio na confecção deste trabalho.

Aos meus irmãos Cláudio e Emanuele, pelo apoio em todos os sentidos. Aos meus sobrinhos, Caio, Ana Carla, Isabela, Bruna e Julia, por tantas alegrias em meio à exaustão, a minha cunhada e irmã Mônica e por fim a minha querida tia Conceição que de uma forma especial está sempre comigo.

RESUMO

Foram realizados estudos em condições operacionais otimizadas da desidratação térmica do minério da gipsita e de resíduos de gesso oriundos da construção civil, em condições controladas de temperatura e pressão. O gesso beta foi produzido com auxílio de um forno piloto rotativo contínuo, instalado no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco (DEQ/UFPE). Os experimentos foram planejados e analisados dentro de uma metodologia estatística de tratamento para um único fator, envolvendo técnicas gráficas, Análise de Variância (ANOVA) e testes como o de Tukey, para obtenção de bases científicas de definições de condições experimentais adequadas. Inicialmente definiu-se as condições ideais de temperatura e pressão, calcinando-se a gipsita com teores de umidificação de 5%, 7%, 9% e 11%. Posteriormente, amostras de gesso produzidas a partir da gipsita pura e de gipsita mais resíduos da construção civil, com grau de umidificação de 7% (escolhida como melhor condição experimental de trabalho) foram submetidas a ensaios de caracterização de suas propriedades químicas, físicas, mecânicas e térmicas para comparativo de resultados com gessos alfa e beta disponíveis no mercado. Os resultados mostraram que foi possível a obtenção de um gesso beta de qualidades intermediárias às do gesso alfa e beta comerciais. Dessa forma, garantiu-se a produção de um gesso beta com propriedades mecânicas superiores às de um gesso beta convencionalmente produzido no Pólo Gesseiro do Araripe de Pernambuco, com características de um gesso beta reciclável.

Palavras-chave: Gipsita, Gesso beta, Desidratação térmica, Umidificação, Reciclagem

ABSTRACT

Studies were conducted on optimized operational conditions of thermal dehydration of the gypsum mineral and gypsum waste from civil construction, under controlled conditions of temperature and pressure. The plaster beta was produced with the aid of a rotary continuous pilot kiln, at the Department of Chemical Engineering, in Federal University of Pernambuco (DEQ / UFPE). The experiments were designed and analyzed within a statistical method of treatment for a single factor, involving graphic techniques, analysis of variance (ANOVA) and Tukey's test as to obtain scientific definition of experimental conditions. Initially set up the optimal conditions of temperature and pressure, to calcining gypsum with humidification levels of 5%, 7%, 9% and 11%. Subsequently, samples of gypsum produced from pure gypsum and gypsum and waste gypsum from construction, with a degree of humidification of 7% (as the best experimental condition of employment) were tested and characterized by their thermal, chemical, physical, mechanical properties and comparing the results with alpha and beta plasters. The results concluded that it was possible to obtain a beta plaster comparing to the commercial cast alpha and beta. Thus assured gypsum beta production with mechanical best properties, of the conventionally-produced in the Pernambuco Araripe pole, with recycled characteristics of beta gypsum.

Keywords: Gypsum, Plaster beta, Thermal dehydration, Humidification, Recycling

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO	01
2 REVISÃO DA LITERATURA	04
2.1 Preliminares	04
2.2 Desidratação Térmica da Gipsita para Obtenção do Gesso	06
2.3 Diferença entre o Gesso Alfa e Gesso Beta	08
2.4 Uso da Gipsita e do Gesso	10
2.5 Resíduos da Construção Civil	11
2.6 Resíduos do Gesso	13
2.7 Reciclagem dos Resíduos de Gesso	14
2.8 Fornos rotativos	21
2.9 Gás Natural	23
2.9.1 Composição do Gás Natural	26
2.10 Caracterização do material	27
2.10.1 Análises Térmicas	27
2.10.1.a Análise Térmica Gravimétrica ou Termogravimétrica (ATG)	28
2.10.1.b Análise Térmica Diferencial (ATD)	31
2.10.2 Granulometria à LASER	34
2.10.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	36
2.10.4 Espectroscopia de Infravermelho (IV)	38
2.10.5 Difração de Raios X (DRX)	39

2.10.6 Porosidade e Área Superficial Específica (BET)	40
2.10.7 Umidade e Água de Cristalização	41
2.10.8 Tempo de Pega	42
2.10.9 Massa Unitária	42
2.10.10 Resistência Mecânica (Compressão)	43
2.11 Tratamento Estatístico dos dados	43
3. MATERIAL E MÉTODOS	48
3.1 Origem das Amostras	48
3.2 Análise Granulométrica da Carga	49
3.3 Preparação das amostras	50
3.3.1 Determinação do percentual de água	50
3.3.2 Pesagem da água e da matéria prima	51
3.3.3 Umidificação da carga	52
3.4 Descrição do Forno piloto utilizado na calcinação da Gipsita	53
3.4.1 Sistemas Auxiliares	61
3.4.1.1 Sistemas de Combustão	61
3.4.1.2 Sistemas de Exaustão e Controle de Emissão de Partículas	63
3.5 Descrição dos Experimentos	65
3.6 Caracterização do material e dos corpos de prova	67
3.6.1 Determinação da Umidade e do Grau de hidratação	67
3.6.2 Massa Unitária	70
3.6.3 Consistência	71
3.6.4 Tempo de Pega (Inicial e Final)	73
3.6.5 Resistência à compressão	75

3.6.6	Análise da microestrutura do gesso	77
3.6.7	Avaliação da Dureza (D)	78
3.6.8	Quantificação da Massa Unitária (MU)	79
3.6.9	Determinação de Módulo de Resistência à Flexão (RF)	80
3.6.10	Análise de Espectroscopia de Infravermelho	81
3.6.11	Determinação da Área Superficial e Tamanho de Poros	83
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	84
4.1	Análise granulométrica	84
4.2	Definição do Melhor Teor de Umidificação	86
4.3	Tratamento Estatístico da Primeira Etapa	86
4.4	Caracterização do Gesso com Melhor Teor de Umidificação	97
4.4.1	Aplicação da ANOVA aos dados	105
4.4.2	Caracterizações Complementares das Amostras de Gesso	107
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	119
5.1	Conclusões	119
5.2.	Sugestões para Trabalhos Futuros	120
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	121
	Apêndices	131
	Anexos	156

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 2.1 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) em pastas de alfa-hemidrato	08
Figura 2.2– Microscopia eletrônica de varredura (MEV) em pastas beta-hemidrato	08
Figura 2.3 – Curva de Análise Térmica Diferencial do gesso alfa	09
Figura 2.4 – Aplicações da Gipsita	11
Figura 2.5 - Equipamento utilizado na termogravimetria	30
Figura 2.6 - Esquema de um aparelho de ATD	32
Figura 2.7 - Gráfico de uma análise ATD	34
Figura 2.8 – Isoterma linear	40
Figura 3.1 – Separação de partículas acima de 2 mm: Peneira manual	48
Figura 3.2 – Jogo de peneiras seriado com aberturas diferentes	49
Figuras 3.3 e 3.4 – Definição da massa de água adicionada	50
Figuras 3.5 – Pesagem da água e da matéria prima	51
Figuras 3.6 – Umidificação da carga	52
Figuras 3.7 – Preparação para a alimentação do forno	53
Figura 3.8 - Vista do forno rotativo piloto para calcinação da gipsita – DEQ/UFPE	54
Figura 3.9 - Vista da extremidade de saída do forno piloto destacando-se as aletas e o conduto suporte para os termopares	55
Figura 3.10 - Vista do conjunto eletro-mecânico responsável pelo movimento de rotação do forno	56
Figura 3.11- Vista do tipo de mecanismo de rolamento e apoio do forno piloto	57
Figura 3.12 - Vista do conjunto elevador de caçambas e silo responsáveis pela alimentação de sólidos	58
Figura3.13 - Vista do transportador helicoidal responsável pela coleta do gesso produzido no forno piloto	59
Figura 3.14 - Vista do ciclone instalado na saída dos gases efluentes do forno piloto	59
Figura 3.15 - Vista da coluna de lavagem dos gases efluentes do forno piloto	60
Figura 3.16 – Vista do forno rotativo piloto com Isolamento térmico	60

Figura 3.17 – Vista parcial do sistema utilizado na monitoração e controle das condições de combustão para o forno piloto	61
Figura 3.18 - Sistema de alimentação do ar de combustão do queimador	63
Figura 3.19 – Esquema do sistema de redução de emissão de particulados	64
Figura 3.20 – Processo de alimentação do forno – 175 Kg/h	65
Figura 3.21 – Sistema de controle do forno através software de supervisão	67
Figura 3.22 – Analisador de umidade modelo GEHAKA IV 200	69
Figura 3.23 – Aparelho para determinação da massa unitária	71
Figura 3.24 – Aparelho de Vicat modificado	72
Figura 3.25 – Aparelho de Vicat Figura	74
Figura 3.26 – Moldes cúbicos para confecção de corpos de prova (aresta 50 mm)	76
Figura 3.27 – Prensa hidráulica	76
Figura 3.28 – Microscópio eletrônico de varredura modelo: <i>JSM 5600 LV JEOL</i>	77
Figura 3.29 – Durômetro	78
Figura 3.30 – Aparelho para determinação da massa unitária	79
Figura 3.31 – Esquema adotado pelo método para medir a resistência à flexão de uma barra	81
Figura 3.32 – Espectrofotômetro NIR/MID spectrum 400 da marca Perkin Elmer	82
Figura 3.33 – Analisador de Área Superficial e Tamanho de Poros da <i>Micromeritics</i> , modelo: ASAP 2420	83
Figura 4.1 – Análise Granulométrica das cargas de gipsita (amostra A), mistura gipsita/resíduo (amostra B) e resíduos de gesso (amostra C)	85
Figura 4.2 – gráfico de dispersão da Umidade do gesso em função da umidificação	87
Figura 4.3 – Gráfico de dispersão do Grau de Hidratação do gesso em função da umidificação	87
Figura 4.4 – Gráfico de dispersão da Massa Unitária do gesso em função da umidificação	88
Figura 4.5 – Gráfico de dispersão do Tempo de Pega Inicial do gesso em função da	88

umidificação

Figura 4.6 – Gráfico de dispersão do Tempo de Pega Final do gesso em função da umidificação	89
Figura 4.7 – Gráfico de dispersão da Resistência Mecânica do gesso em função da umidificação	89
Figura 4.8 – Umidade do gesso na saída do forno em função da umidificação da carga em gráfico do tipo <i>Box-Plot</i>	90
Figura 4.9 – Grau de Hidratação do gesso na saída do forno em função da umidificação da carga em gráfico do tipo <i>Box-Plot</i>	91
Figura 4.10 – Massa Unitária do gesso na saída do forno em função da umidificação da carga em gráfico do tipo <i>Box-Plot</i>	91
Figura 4.11 – Tempo de Pega Inicial do gesso na saída do forno em função da umidificação da carga em gráfico do tipo <i>Box-Plot</i>	92
Figura 4.12 – Tempo de Pega Final do gesso na saída do forno em função da umidificação da carga em gráfico do tipo <i>Box-Plot</i>	92
Figura 4.13 – Resistência Mecânica de Compressão do gesso na saída do forno em função da umidificação da carga em gráfico do tipo <i>Box-Plot</i>	93
Figura 4.14 – Gráfico de dispersão da Umidade do gesso <i>versus</i> amostra	97
Figura 4.15 – Gráfico de dispersão do Grau de Hidratação do gesso <i>versus</i> amostra	98
Figura 4.16 – Gráfico de dispersão da Massa Unitária do gesso <i>versus</i> amostra	99
Figura 4.17 – Gráfico de dispersão do Tempo de Pega Inicial do gesso <i>versus</i> amostra	100
Figura 4.18 – Gráfico de dispersão do Tempo de Pega Final do gesso <i>versus</i> amostra	100
Figura 4.19 – Gráfico de dispersão da Resistência Mecânica do gesso <i>versus</i> amostra	101
Figura 4.20 – Umidade do gesso na saída do forno <i>versus</i> amostra em gráfico do tipo <i>Box-Plot</i>	101
Figura 4.21 – Grau de Hidratação do gesso na saída do forno <i>versus</i> amostra em gráfico do tipo <i>Box-Plot</i>	102
Figura 4.22 – Massa Unitária do gesso na saída do forno <i>versus</i> amostra em gráfico do tipo <i>Box-Plot</i>	102
Figura 4.23 – Tempo de Pega Inicial do gesso na saída do forno <i>versus</i> amostra em gráfico do tipo <i>Box-Plot</i>	103

Figura 4.24 – Tempo de Pega Final do gesso na saída do forno <i>versus</i> amostra em gráfico do tipo <i>Box-Plot</i>	103
Figura 4.25 – Resistência Mecânica de compressão do gesso na saída do forno <i>versus</i> amostra em gráfico do tipo <i>Box-Plot</i>	104
Figura 4.26 – Análise térmica diferencial das amostras de gesso	107
Figura 4.27 – Análise Termogravimétrica das amostras de gesso	108
Figura 4.28 – Determinação do infravermelho das amostras de gesso alfa (amostra 1), gesso 100% gipsita (amostra 2), gesso 88% gipsita+12% resíduo (amostra 3) e gesso beta (amostra 4)	109
Figura 4.29 – Determinação da área superficial das amostras de gesso alfa (amostra 1), gesso 100% gipsita (amostra 2), gesso 88% gipsita+12% resíduo (amostra 3) e gesso beta (amostra 4)	111
Figura 4.30 – Isotermas de adsorção/dessorção das composições do gesso alfa (1), beta (2), 100% gipsita (3), 88% gipsita (4) e 100% resíduo (5), respectivamente	113
Figura 4.31 – Volume dos poros cumulativo das amostras de gesso	113
Figura 4.32 – Diâmetro dos poros cumulativo das amostras de gesso	114
Figura 4.33 – Micrografia dos cristais de gesso alfa (amostra 1)	115
Figura 4.34 – Micrografia dos cristais de gesso beta (amostra 3)	115
Figura 4.35 – Micrografia dos cristais de gesso 100% gipsita (amostra 2)	116
Figura 4.36 – Micrografia dos cristais de gesso 88% gipsita (amostra 4)	116
Figura 4.37 – Micrografia dos cristais de gesso 100% resíduo (amostra 5)	117

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 2.1 – Propriedades do gás natural utilizado neste trabalho	24
Tabela 2.2 – Composição típica do gás natural	27
Tabela 3.1 – Instrumentação do sistema de medição	62
Tabela 4.1 – Igualdades dos tratamentos por propriedade	93
Tabela 4.2 – Análise de variância (ANOVA) para os diferentes tratamentos	94
Tabela 4.3 – Teste de Tukey dos resultados da caracterização do gesso	96
Tabela 4.4 – Análise de variância (ANOVA) para os resultados da caracterização do gesso	105
Tabela 4.5 – Teste de Tukey dos resultados da caracterização do gesso	106
Tabela 4.6 - Resultados de área superficial e porosidade das amostras de gesso	110

NOMENCLATURA

Letras latinas:

A_{GS} - área de transferência de calor gás-sólido, m^2

A_{WG} - área de transferência de calor parede-gás, m^2

A_{WS} - área de transferência de calor parede-sólido, m^2

C_{PG} - calor específico dos gases, $\frac{kJ}{kg^{\circ}C}$

C_{PS} - calor específico dos sólidos, $\frac{kJ}{kg^{\circ}C}$

D - diâmetro interno do forno, m

f_D - fator de atualização de preços para o ano vigente

F_G - Fluxo mássico de gás através do forno, kg/s

F_{gip} - vazão mássica de gipsita na alimentação do forno, kg/h

f_L - fator de Lang,

f_T - fator experimental de transferência de região na qual o preço foi estimado, para a região em que será erguida a instalação

f_0 - fator anual de operação da planta, horas/a.

h_{GS} - Coeficiente de transferência de calor gás-sólido, $W/m^2^{\circ}C$

h_{WS} - Coeficiente de transferência de calor parede sólido, $W/m^2^{\circ}C$

h_{WG} - Coeficiente de transferência de calor parede gás, $W/m^2^{\circ}C$

h_R - coeficiente de transferência de calor radioativo entre a superfície do leito e as paredes do calcinador, $W/m^2^{\circ}C$

$K(T)$ - constante de velocidade da reação, s^{-1}

L - comprimento do forno, m

n - ordem da reação

t – tempo de reação, h

T - temperatura absoluta, K

T_S – temperatura dos sólidos, $^{\circ}C$

T_w – temperatura da parede, $^{\circ}C$

Letras gregas:

α - conversão fracional da gipsita

ε_S - fração volumétrica de sólidos

μ_G - viscosidade absoluta dos gases através do calcinador, $\text{kg}/(\text{m} \cdot \text{s})$

ρ_G - massa específica da mistura de gases através do calcinador, kg/m^3

ρ_S - massa específica da mistura dos sólidos, kg/m^3

τ - tempo espacial da fase gasosa através do calcinador, h

Abreviaturas e siglas:

ABNT	- Associação Brasileira de Normas Técnicas
ADJ	- Ajuste da Equação Modelo
ANOVA	- Análise de Variância
ATTs	- Áreas de Transbordo e Triagem
CONAMA	- Conselho Nacional do Meio Ambiente
BANDEPE	- Banco do Estado de Pernambuco
BPF	- Óleo Combustível Derivado de Petróleo
CIWMB	- Integrated Waste Management Board
COPERGÁS	- Companhia Pernambucana de Gás
DCC	- Planejamento Composto Central
DCCR	- Planejamento Composto Central Rotacional
GL	- Grau de Liberdade
GLP	- Gás Liquefeito de Petróleo
GN	- Gás Natural
ITEP	- Instituto Tecnológico de Pernambuco
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
MESH	- Série Padrão de Peneiras
MQ	- Média quadrática
MQR	- Média quadrática do erro
MSR	- Metodologia de Superfície de Resposta
NBR	- Normas Brasileiras
PGA	- Pólo Gesseiro do Araripe
RCD	- Resíduo da Construção e Demolição
SECTMA	- Secretaria de Ciência, Tecnologia e Meio Ambiente
SUDENE	- Superintendência do Desenvolvimento do Nordeste

1 INTRODUÇÃO

O minério de gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) da região do Araripe, matéria-prima para a fabricação de gesso, é considerado entre os de melhor qualidade no mundo, apresentando um teor de sulfato de cálcio dihidratado que varia de 88% a 98% de pureza (BALTAR et al., 2004). O Brasil possui também a maior reserva mundial de gipsita, com aproximadamente 1,2 bilhão de toneladas; sendo que isto agrega inevitavelmente uma grande responsabilidade tanto social quanto ambiental (BERNSTEIN, 1996).

Trinta e nove empresas mineradoras, 139 calcinadoras e 726 fábricas de pré-moldados compõem a estrutura do Pólo Gesseiro do Araripe - PGA, situado nos municípios pernambucanos de Araripina, Trindade, Ipubí, Ouricuri e Bodocó (Figura1). Este Pólo gera mais de 13 mil empregos diretos e 66 mil indiretos, tornando Pernambuco o estado brasileiro com maior destaque nesse setor, produzindo 90% do gesso consumido no País (SUPERGESSO, 2012).

O Pólo Gesseiro do Araripe surgiu na década de 60 do século passado com as atividades de mineração de gipsita realizadas, na época, por pequenas e médias empresas. Na década seguinte, os trabalhos das indústrias voltaram-se para a calcinação, o que representou uma grande mudança, sendo esta proporcionada por financiamentos importantes da Superintendência do Desenvolvimento do Nordeste (SUDENE) que possibilitou a utilização de novas tecnologias e a contratação de técnicos estrangeiros para o local (BASTOS e BALTAR, 2003).

O beneficiamento da gipsita para a produção de gesso por desidratação térmica envolve as seguintes operações básicas: (1) britagem; (2) rebritagem; (3) peneiramento (usado apenas em algumas empresas); (4) encilhamento; (5) calcinação; (6) estabilização térmica em silos; (7) moagem (de acordo com as especificações de mercado para o produto); (8) encilhamento e (9) ensacamento (PERES; BENACHOUR; SANTOS, 2008). Entre tais etapas, aquela considerada como a mais crítica é a de calcinação, responsável direta pelo tipo de gesso produzido, podendo resultar em um produto de baixa qualidade, ou um produto capaz de atender aos mais rígidos critérios, inclusive com características de um material reciclável, permitindo que o gesso possa ser reclassificado e ocupe posição de destaque entre os materiais de construção civil mais utilizados (CAVALCANTI, 2006).

próximas da atmosférica são materiais frágeis (cristais esfacelados pela saída brusca da água), provavelmente não serão obtidos gessos de qualidade caso sejam submetidos a uma nova desidratação ou reciclagem, para um novo ciclo de vida (CAVALCANTI, 2006).

A Resolução 307/02 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA, 2002) enquadra o gesso como material de classe C, ou seja, resíduos, sobras da construção civil, para os quais não foram desenvolvidas tecnologias ou aplicações tecnicamente viáveis que permitam a sua reciclagem ou recuperação. Com aprimoramentos de métodos de reciclagem para o gesso beta, o resíduo de gesso passou a ser reutilizado em vez de atulhar os lixões e aterros sanitários, levando o CONAMA (2011) a reclassificar o gesso para resíduo tipo B e incentivar a criação de empresas e empregos a partir de indústrias de reciclagem do gesso. Essas empresas poderão ser instaladas bem próximas aos grandes centros urbanos, considerando a redução do custo de transporte da matéria-prima original (resíduos de gesso), em vez de minério de gipsita; sendo este último disponível em abundância somente no Pólo Gesseiro do Araripe situado a, aproximadamente 700 km de Recife, capital do Estado de Pernambuco.

No presente trabalho de pesquisa foi estudado o processo de calcinação da gipsita e de resíduos de gesso em um forno piloto rotativo contínuo em diferentes condições de pressão, para a obtenção de um gesso beta reciclável, com características físico-químicas superiores aos do gesso beta comercializado no Pólo Gesseiro do Araripe-PE.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Preliminares

Comparado com ligantes convencionais como a cal e o cimento Portland, o gesso pode ser considerado um material de ótima performance do ponto de vista ambiental. Enquanto que a produção da cal e do cimento exige temperaturas de calcinação superiores a 700°C e 1400°C, respectivamente, o gesso pode ser obtido sob temperaturas relativamente baixas, em torno de apenas 140°C. Vale sublinhar que os dois primeiros ligantes, no seu processo de fabricação liberam CO₂ para a atmosfera, o gesso lança apenas vapor de água. Assim, a difusão do uso do gesso como material de construção será benéfica para o Planeta Terra. No entanto, por conter enxofre em sua composição e ser ligeiramente solúvel em água, seus resíduos são nocivos se lançados diretamente na natureza. Cabe, portanto, estudar o reaproveitamento dos resíduos de gesso gerados na indústria da construção civil, tanto nos prédios novos quanto nas demolições. A reutilização deles pode servir para evitar seu acúmulo em lixões e terrenos baldios, e também prolongar a vida útil das jazidas fornecedoras da matéria-prima para fabricação do gesso. Além disto, o beneficiamento dos resíduos nos locais de intenso consumo, como está sendo o caso da cidade do Recife, pode possibilitar redução do custo do material, visto que as jazidas encontram-se a algumas centenas de quilômetros das grandes aglomerações urbanas, tendo o transporte um peso considerável na composição dos custos.

O desenvolvimento desse estudo encontra também o seu respaldo na resolução 307/02 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA que, a partir de janeiro de 2002, proíbe todo tipo de rejeito de gesso na natureza, mesmo nos aterros sanitários, com preocupações óbvias com o controle da poluição e a proteção do meio ambiente.

A geração de entulho passa por todo um processo, que vai desde a obtenção da matéria prima, passando pela indústria, transporte, construção, demolição e reutilização, onde em cada etapa deste ciclo é gerado resíduo. O entulho gerado é de responsabilidade de todos que participam do processo, tendo limitações, envolvendo custos, grande desprendimento de energia e desenvolvimento tecnológico (JOHN, 2000).

Embora a redução na geração de resíduo seja necessária, é importante considerar a heterogeneidade dos resíduos, em que parte do processo foi obtido e qual o local de aplicação, para que se possa fazer um diagnóstico do rejeito e dar-lhe a aplicação ideal.

A Europa gera cerca de 600 a 918 kg/hab/ano de resíduos da construção e demolição (RCD) e o Brasil entre 230 a 760 kg/hab/ano. Estes dados são entre 40% e 70% maiores do que o lixo urbano gerado no mesmo período de tempo (PINTO, 1997).

As perdas na construção são significativas, estima-se que a perda típica do desperdício do gesso na construção civil é de 45%, enquanto os fabricantes de gesso em pó estimam perdas em torno de 30% da massa de gesso (AGOPYAN, 1998). Na região da grande São Paulo, estima-se um consumo de gesso para revestimento de aproximadamente 20.000 toneladas/mês, parte das perdas permanece na parede como excesso de espessura e será incorporada aos resíduos de construção quando da demolição do edifício.

Nos países desenvolvidos, onde as atividades de renovação de edificações, infraestrutura e espaços urbanos são mais intensas, os volumes de resíduos provenientes de demolições são muito mais importantes; segundo dados da European Demolition Association - E.D.A., (2008).

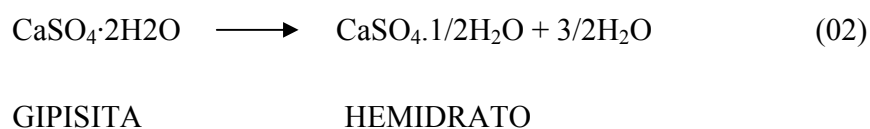
A disponibilidade de dados no Brasil é para construções residenciais em edifícios, havendo carência de informação em outras tipologias de construção, tais como: reformas,

construções industriais, obras viárias, demolição, e até mesmo nos próprios processos produtivos de pré-moldados (PINTO, 1999).

2.2 Desidratação Térmica da Gipsita para Obtenção do Gesso.

Existem cinco fases distintas para o sulfato de cálcio quando se aquece o minério de gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) de 20°C a 1400°C (DELINGAND, 1985):

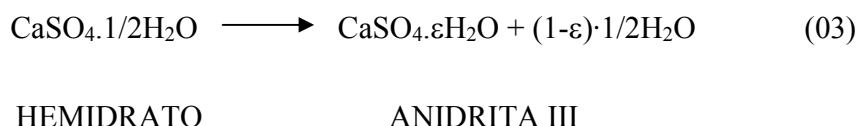
- 1 – Na temperatura ambiente o minério é essencialmente sulfato de cálcio dihidratado.
- 2 – O processo de desidratação da gipsita acontece ao alcançar a temperatura de 60°C, é quando ocorre a perda pelo minério de n moléculas de água, podendo n variar de 0 a 2. O hidrato originado do processo de desidratação da gipsita pode conter um teor de água que varia entre 0,15 e 0,66 moléculas de água, sendo o hidrato com meia molécula de água (denominado hemidrato) uma forma particular intermediária, de grande interesse comercial pela sua estabilidade química.



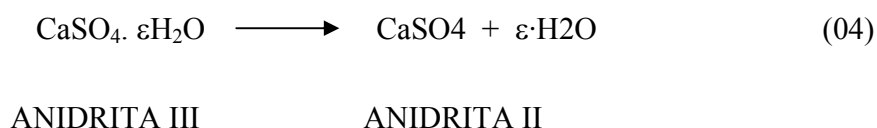
Quando a desidratação é realizada em autoclave, a pressões acima da atmosférica, há a formação de um produto caracterizado por cristais bem formados denominado de hemidrato alfa. Se a retirada de água combinada é realizada sob pressões próximas da atmosférica ou em atmosfera de vácuo, obtém-se um sólido formado por cristais micro porosos denominado hemidrato beta.

- 3 – A partir da temperatura de 200°C, o hemidrato perde quase toda sua água e obtém-se uma anidrita solúvel (instável), denominada anidrita III, com baixo teor de água de cristalização (CINCOTTO, 1988a, CINCOTTO 1988b), com ε variável entre 0,11 a 0,06 moléculas de água.

Devido a sua instabilidade, a anidrita III transforma-se em hemidrato com a umidade do ar. Industrialmente esta rehidratação ocorre após o gesso sair do forno em uma etapa conhecida como estabilização do gesso.



4 – Ao se alcançar cerca de 400°C, a anidrita III transforma-se em anidrita II. Essa transformação se dá de forma muito rápida e irreversível, formando um produto estável de hidratação muito lenta.



A anidrita II também chamada de anidrita artificial solúvel, ou ainda anidrita supercalcina, de fórmula CaSO_4 , pode ser obtida entre 350°C e 800°C sua produção controlada entre 400°C e 500°C, produz uma anidrita utilizada como um dos constituintes dos gessos de construção, principalmente o gesso para revestimento de parede, por conferir resistências especiais à erosão e à compressão para a mistura final.

5 – Quando se calcina o minério de gipsita pouco acima de 800°C, o produto é similar à anidrita natural encontrada em minério de gipsita e conhecida como anidrita I, de hidratação difícil.

6 - Para uma temperatura acima de 1250°C, a gipsita se decompõe em óxido de cálcio e anidrido sulfúrico.

2.3 Diferença entre o Gesso Alfa e Gesso Beta

Para diferenciação entre o gesso- α e o gesso- β não pode-se utilizar os difratogramas de raios-X pois são idênticos para as duas variedades de hemidratos (ANGELERI et al., 1983). No entanto os cristais do gesso- α são prismáticos enquanto que os de gesso- β são irregulares e porosos podendo-se utilizar a microscopia eletrônica para diferenciação, como podemos observar através das Figuras 2.1 e 2.2.

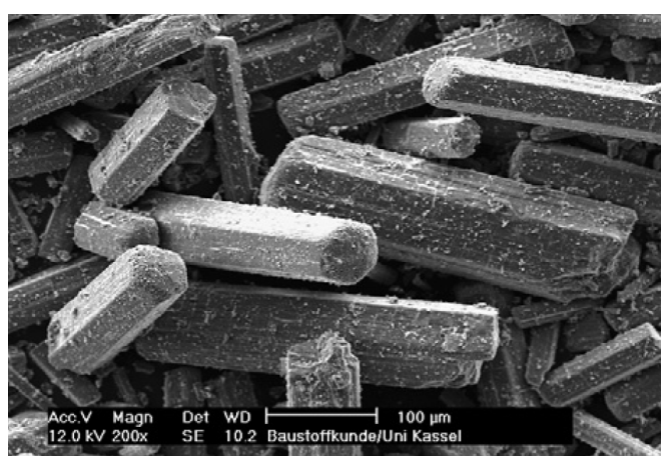


Figura 2.1 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) em pastas de alfa-hemidrato

Fonte: adaptado de Singh e Middendorf(2007).

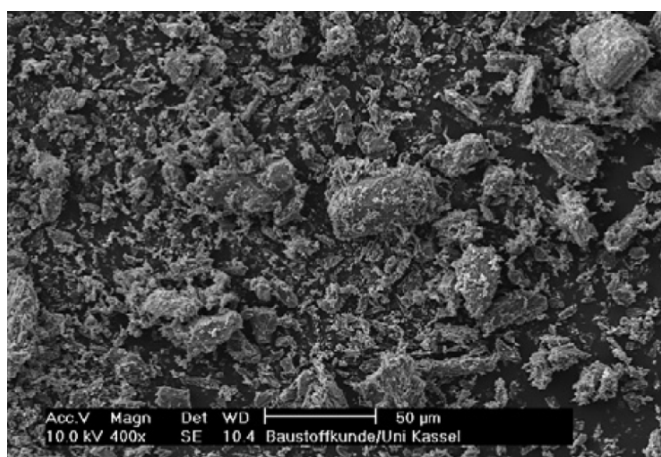


Figura 2.2– Microscopia eletrônica de varredura (MEV) em pastas beta-hemidrato

Fonte: adaptado de Singh e Middenderf (2007).

Segundo ANGELERI et al. (1983a), uma outra forma de diferenciar o gesso- α do gesso- β é através da análise térmica diferencial, onde de acordo com as Figuras 2.3 podemos observar um pico endotérmico a 180°C que corresponde a reação de desidratação da gipsita em hemidrato e um segundo pico endotérmico a 215°C que corresponde a formação da andrita a partir do hemidrato, um pico exotérmico corresponde a formação da beta-anidrita (anidrita insolúvel) a partir da gama-anidrita (anidrita solúvel).

A diferenciação entre os dois tipos de hemidratos (α e β) está na forma e posição deste pico exotérmico, no gesso- α o pico exotérmico a 220-230°C segue o pico endotérmico a 215°C e é muito agudo, no gesso- β o pico endotérmico de formação da gama-anidrita ocorre a 215°C enquanto que o pico exotérmico ocorre a 360°C.

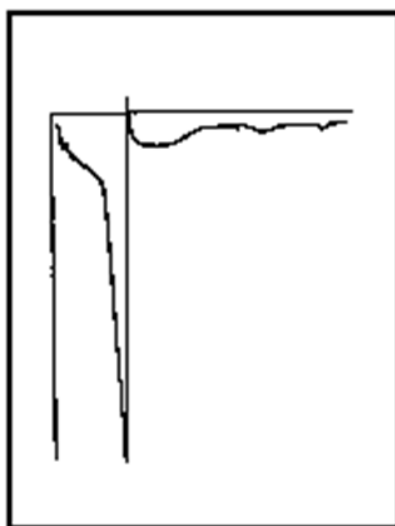


Figura 2.3 – Curva de Análise Térmica Diferencial do gesso alfa

2.4 Uso da Gipsita e do Gesso

A gipsita pode ser utilizada na sua forma natural ou na forma beneficiada (gesso). Na forma natural ela pode ser utilizada na agricultura como corretivo para os solos e na indústria na fabricação de tintas, pólvora, acabamento de tecidos de algodão, como carga de inseticidas e na água utilizada na fabricação de cerveja.

O gesso encontra aplicação em diversos setores como:

- **Indústria da construção civil** – O gesso pode ser usado para revestimento de paredes e teto; construção de paredes divisórias sob formas de blocos ou de painéis acartonados, móveis, piso, autonivelante, decoração de ambientes.
- **Indústria de cimento** – Na fabricação de cimento *Portland* a gipsita é adicionada ao *clinker*, na proporção de 3 a 5% em massa, com a finalidade de controlar o tempo de pega.
- **Indústria cerâmica** – O gesso cerâmico é usado especialmente na produção de moldes nos processos de colagem na indústria de louças sanitárias. A durabilidade dos moldes de gesso associada ao seu custo de produção tem contribuído para a competitividade desse produto no mercado
- **Área médico-odontológica** – Os gessos ortopédicos e odontológicos são utilizados largamente na imobilização, como próteses temporárias, produção de modelos para usos ortodônticos e na confecção de próteses.
- **Nas indústrias de plásticos e papel:** O gesso pode ser utilizado como carga.

No Brasil, existem ocorrências de gipsita em oito estados, porém do ponto de vista econômico os principais depósitos brasileiros estão localizados na Bacia Sedimentar do Araripe, que constitui uma região limítrofe entre os estados do Piauí, Ceará e Pernambuco.

O aproveitamento das jazidas de gipsita do Araripe gerou um conjunto de atividades empresariais de forte reflexo na economia local, recebendo a denominação de “Pólo Gesseiro do Araripe”.

No estado de Pernambuco, a cadeia produtiva do Araripe é composta por 28 minas de gipsita em atividade, 80 calcinadoras, 50% das quais integradas verticalmente com fábricas de artefatos de gesso; 230 unidades autônomas produtoras desses artefatos. Estimativas do Sindugesso (Sindicato das Indústrias de Gesso, 2011) indicam que em todo Pólo essas atividades econômicas geram cerca de 12.000 empregos diretos, sendo 950 na mineração, 3.900 na calcinação e 7.150 na fabricação de pré-moldados e 60.000 empregos indiretos.

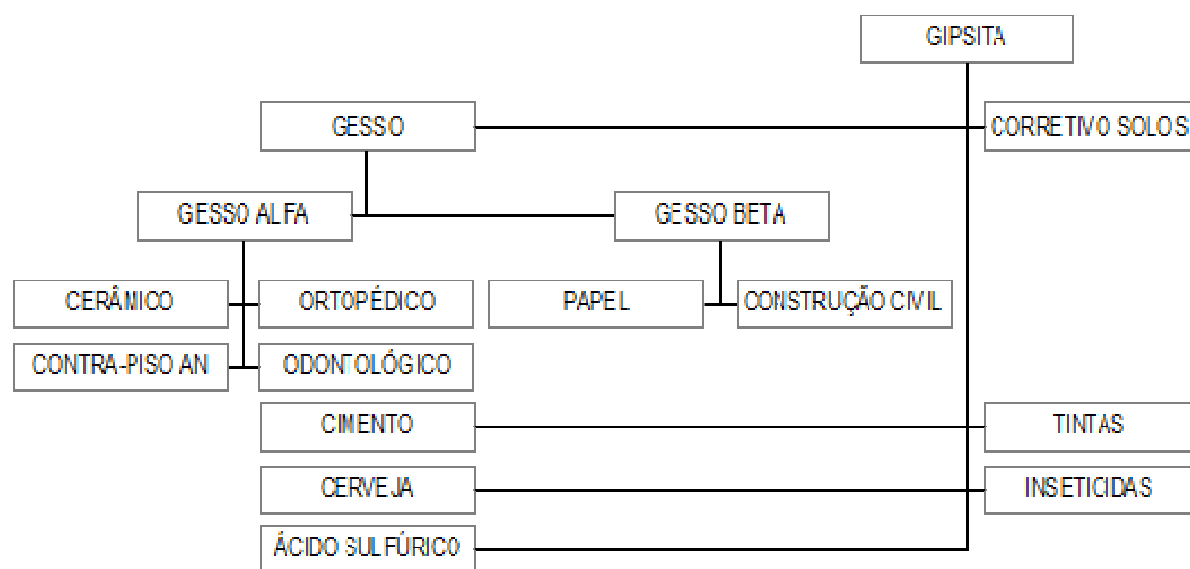


Figura 2.4 – Aplicações da Gipsita

2.5 Resíduos da Construção Civil

De acordo com ABNT NBR 15112 (2004), resíduos sólidos são definidos como resíduos nos estados sólidos e semi-sólidos, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e varrição, e ainda lodos provenientes de sistemas de tratamento de águas, bem como líquidos cujas particularidades tornem inviável seu lançamento na rede pública de esgoto.

Segundo as normas, as fontes geradoras dos resíduos sólidos são divididas em:

- Urbano: que tem origem nas residências, comércio e locais públicos, como restos de alimentos, plástico, vidro, papelão, pilha, bateria, pneu e podas;
- Construção Civil: que são resultantes de obras, reformas e demolições, como madeira, concreto, cerâmica, louças, metais, gesso, argamassa e cal;
- Serviços de Saúde: resultantes de clínicas, farmácias, hospitais e postos de saúde, como material cirúrgico, órgãos, membros, luvas, gases, algodão, fralda e medicamentos;
- Industrial: que tem origem nas indústrias, como metal pesado, amônia, ácidos e solventes;
- Agrícola: que tem origem em propriedades agrícolas, como embalagens de agrotóxicos e fibras vegetais.

A resolução do CONAMA nº 307/2002, define resíduos da construção civil como resíduos provenientes de construções, reformas, reparos e demolições de obras de construção civil, e os resultantes da preparação e da escavação de terrenos, tais como tijolos, blocos cerâmicos, concreto em geral, solos, rochas, metais, resinas, colas, tintas, madeiras e compensados, forros, argamassa, gesso, telhas, pavimento asfáltico, vidros, plásticos, tubulações, fiação elétrica, etc., comumente chamados de entulhos de obras, caliça ou

metralha. Esta resolução também classifica os resíduos da construção civil em 4 classes. Dentre elas, se destaca a CLASSE C, onde se encontram os resíduos para os quais não foram desenvolvidas tecnologias ou aplicações economicamente viáveis que permitam a sua reciclagem e recuperação, tais como os produtos oriundos do gesso. Mundialmente, os resíduos da construção civil se diversificam muito, devido às peculiaridades dos sistemas construtivos de cada país. Estudos revelam que nos Estados Unidos, a produção de resíduos da construção civil atinge uma taxa de geração de 20 a 39 kg/m² de área construída. Esta taxa varia conforme o tipo construção, ou seja, uma residência ou um prédio. Já no Brasil, gera-se uma quantidade bem menor em relação aos Estados Unidos. Isso porque nos EUA, é utilizado o sistema *drywall* para a construção de paredes, enquanto que no Brasil ainda é utilizado blocos cerâmicos, apesar de que a construção com sistema *drywall* tem aumentado significativamente nos últimos anos (MUNHOZ, RENÓFIO, 2006).

2.6 Resíduos do Gesso

De acordo com as ações que foram geradas pela aprovação da resolução do CONAMA nº 167/2002, que estabelece diretrizes, critérios e procedimentos para a gestão dos resíduos da construção civil – RCD é necessário que o setor gesseiro estabeleça uma política de gestão adequada para seus resíduos gerados na fabricação, construção e demolição.

Mesmo sendo em pouca quantidade, segundo dados do SINDUSGESSO e ABRAGESSO (2006), são gerados 12.000 ton/ano de resíduos de gesso na Grande São Paulo, o que resulta num custo para as prefeituras de R\$ 2,5 milhões/ano.

No Brasil, as perdas na construção são significativas. Estima-se que 5% do gesso acartonado é transformado em resíduos durante a construção. Já o gesso aplicado como

revestimento diretamente sobre alvenaria gera uma quantidade maior de resíduos, em torno de 35% (SINDUSGESSO, 2006).

A disposição de gesso em aterros sanitários não é pratica recomendada, exceto quando enclausurado e sem contato com a matéria orgânica e água. Isso porque o gesso em contato com umidade e condições anaeróbicas, com baixo pH, e sob ação de bactérias redutoras de sulfatos, condições presentes em muitos aterros sanitários e lixões, pode formar gás sulfídrico (H_2S), que possui odor característico de ovo podre, tóxico e inflamável. Segundo California Integrated Waste Management Board (CIWMB, 2003) esta é a razão que o produto tem sido banido de vários aterros sanitários nos Estados Unidos, principalmente quando se trata de gesso acartonado, material que tem uma composição bem mais complexa do que o gesso comum. Para o gesso acartonado, a parcela predominante é de gesso natural hidratado (gipsita), papel (em torno de 4 a 12%), fibras de vidro, vermiculita, argilas (até 8%), amido, potassa (KOH), agentes espumantes (sabões), dispersantes e hidro-repelentes nas placas resistentes à água. É sabido que algumas jazidas de vermiculita podem conter amianto (Addilson, 1995). Este autor também registra a presença de metais pesados. A presença de boro é a que mais preocupa, por se tratar de um elemento tóxico. Um primeiro passo seria a redução na geração dos resíduos de gesso. A grande parte desses resíduos vem principalmente da execução de revestimentos com gesso, chegando até a 88% do volume total destes resíduos, seguido da perda no uso de gesso acartonado, 8% e por fim na perda na fabricação de pré-moldados, 4%. Para reduzir a geração no processo de revestimento, seria necessário aumentar o tempo útil das pastas de gesso, propiciar um treinamento melhor à mão-de-obra e também melhorar a quantidade da alvenaria que será revestida. Em relação às perdas no uso de gesso acartonado e

na fabricação de pré-moldados, o mais importante é melhorar a tecnologia do produto, além também de melhorar a qualidade da mão de obra.

2.7 Reciclagem dos Resíduos de Gesso

A hidratação do gesso de construção puro resulta em produto com composição exatamente igual a que o originou, a gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). A reciclagem de resíduos de gesso, após a moagem e remoção de impurezas, como o papel, é tecnicamente possível, com várias aplicações, todavia a sua viabilização em escala comercial depende de vários fatores inclusive de características regionais. Na região de produção, Araripina PE, a matéria-prima natural, a gipsita, é abundante e de baixo custo, cotada em U\$4,17/ton no ano 2000 (LYRA SOBRINHO, 2001). O custo de transporte da mineração até as indústrias e centro consumidor pode onerar significativamente este preço, podendo significar nas regiões sudeste e sul do Brasil o acréscimo de R\$140/tonelada³, ou até 10 vezes o preço da gipsita FOB (LYRA, 2003). Na região metropolitana do Recife, o gesso já contribui com cerca de 4% do volume de resíduos de construção civil, aproximando-se dos 50 m³ diários, havendo tendência de aumento.

A obtenção de gesso apresenta a partir dos seus resíduos necessidade do controle de alguns parâmetros tais como: umidade, granulometria e temperatura de reação, para se assegurar as mesmas propriedades do gesso original.

A reciclagem dos resíduos de gesso pode ser dividida em algumas etapas:

- a) Gestão dos resíduos;
- b) Coleta dos resíduos;
- c) Separação dos contaminantes;

- d) Processamento;
- e) Controle da qualidade;
- f) Comercialização.

A gestão dos resíduos se baseia principalmente na segregação do resíduo no canteiro de obra, na demolição seletiva e na proteção dos resíduos contra umidade. A reciclagem dos resíduos fica impossibilitada se não houver esta primeira etapa bem executada.

Já a coleta dos resíduos só pode ser feita se houver uma parceria com transportadores capacitados para remoção destes resíduos do canteiro de obra e posterior transporte a uma empresa de reciclagem.

A separação dos contaminantes é uma fase que ainda requer muitos estudos. São muitos os contaminantes do gesso, como pintura, metais, madeiras, adesivos, plásticos entre outros. Deve-se ter cautela na escolha do processo de descontaminação, pois uma separação manual dos contaminantes pode acarretar prejuízos à saúde dos trabalhadores. A ausência de procedimentos adequados na gestão dos resíduos no canteiro ou na fase de demolição pode aumentar significativamente a quantidade de contaminantes, dificultando ainda mais o processo de separação.

Assim, é iniciado então o processamento dos resíduos que varia de acordo com a capacidade da empresa recicladora. Nesta fase, é de grande importância o controle da qualidade, como uma forma de garantir ao consumidor que a qualidade do produto reciclado seja compatível com a do produto virgem, e também facilitar a comercialização do produto reciclado.

A reciclagem possui diversas vantagens, tais como, a preservação dos recursos naturais, a redução do volume nos aterros, sendo que os resíduos RCD's representam mais que 50% da massa dos resíduos sólidos urbanos e a geração de emprego e renda (FREITAS, 2009).

A resolução nº 307/2002 do CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente) define que os resíduos da construção civil são aqueles provenientes de construções, reformas, reparos e demolições de obras de construção civil, e os resultantes da preparação e da escavação de terrenos, tais como tijolos, blocos cerâmicos, concreto em geral, solos, rochas, metais, resinas, colas, tintas, madeiras e compensados, forros, argamassa, gesso, telhas, pavimento asfáltico, vidros, plásticos, tubulações, fiação elétrica, etc., comumente chamados de entulhos de obras, caliça ou metralha (BRASIL, 2002).

Esta resolução considera que a disposição dos resíduos da construção civil em locais inadequados contribui para a degradação da qualidade ambiental. Desta forma, foram estabelecidas diretrizes, critérios e procedimentos para a gestão dos resíduos da construção civil, disciplinando as ações necessárias de modo que haja uma minimização dos impactos ambientais.

Estudos do gesso e suas tecnologias passaram de imediato a se concentrar neste novo assunto devido à importância para a sustentabilidade do Pólo Gesseiro do Nordeste. Dentre eles destacam-se a utilização dos resíduos na produção de gesso agrícola e a reutilização na própria obra pela incorporação nas pastas de gesso utilizadas nos revestimentos.

A heterogeneidade do entulho reciclado talvez seja a maior dificuldade do ponto de vista produtivo. Isso acontece, pois a composição do entulho pode variar nas obras novas de acordo com a etapa em que se encontra a obra. Por exemplo, o entulho conterá maior teor de

material cerâmico durante a execução da alvenaria (com bloco cerâmico) ou de argamassa na fase de revestimentos (SOUZA 1999; JOHN, 2000).

No Brasil, a principal ênfase comercial na reciclagem desse entulho, até agora, foi à instalação de máquinas argamassadeiras, em canteiros de obras, para triturar os seus próprios resíduos minerais das obras. Esse método de produção de argamassas, apesar de aparentemente poder trazer benefícios econômicos às construtoras, apresenta problemas por falta de planejamento e de conhecimento do assunto por parte dos engenheiros. Em muitos casos, os canteiros de obras não dispõem de espaço suficiente para instalação da máquina e armazenamento do entulho, que varia com o tamanho da obra. Não existe uma gestão racional do resíduo gerado que reduza, ao mínimo, os gastos com reciclagem e evite a contaminação do entulho a ser reciclado por materiais indesejáveis (aço, gesso, plástico, madeira e outros que possam inviabilizar a reciclagem). Para agravar, são poucos os engenheiros que têm domínio do processo de moagem, do comportamento dos materiais reciclados e da sua influência nas propriedades dos produtos resultantes da reciclagem (PINTO, 1999).

A incorporação de resíduos na produção de materiais também pode reduzir o consumo de energia, tanto porque estes produtos frequentemente incorporam grande quantidade de energia porque podem reduzir as distâncias de transporte de matérias primas. No caso das escórias e pozolanas, é este nível de energia que permite produção de cimentos sem a calcinação da matéria prima, permitindo uma redução do consumo energético de até 80% (JOHN, 1999). Finalmente, a incorporação de resíduos no processo produtivo muitas vezes permite a redução da poluição gerada. Por exemplo, a incorporação de escórias e pozolanas reduz substancialmente a produção de CO₂ no processo de produção do cimento.

A incorporação de resíduos permite muitas vezes a produção de materiais com melhores características técnicas. Este é o caso da adição de microsilica, que viabiliza concretos de alta resistência mecânica e da escória de alto forno, que melhora o desempenho do concreto frente à corrosão por cloretos. Dessa forma, a reutilização de resíduos de gesso, tanto da própria fabricação de pré-moldados (placas, blocos e acartonados) como das construções e demolição de obras em pré-moldados é uma ação imperativa para elevar os níveis de utilização do gesso na indústria da Construção Civil. Além disso, o incentivo à reciclagem deve ser encorajado como uma importante etapa de qualquer política ambiental (JOHN, 1999).

A reciclagem, por outro lado, é uma oportunidade de transformação de uma fonte importante de despesas em uma fonte de faturamento ou, pelo menos, de redução das despesas de deposição. Uma grande siderúrgica, por exemplo, produz mais de um milhão de toneladas de escória de alto forno por ano que valem no mercado cerca de 10 milhões de reais, sem contar a eliminação das despesas com o gerenciamento do resíduo. Contrariamente à disposição controlada dos resíduos, a reciclagem é atrativa às empresas. Para qualquer forma de reutilização dos resíduos da construção civil é necessário projetar em cima de indicadores, menor consumo de energia, menos geração de resíduos, poluição e analisar o ciclo de vida (ALVES, 2004).

Existem publicações com ensaios de resultados sobre formas de reutilização para diversos segmentos, tais como: corretivo para solo, aditivo para compostagem, forração para animais, absorvente de óleo, controle de odores em estábulos, secagem de lodo de esgoto e papel (MAVIN, 2000; CIWMB, 2007).

Uma forma já consolidada de reutilização em países desenvolvidos é a matéria-prima para gesso acartonado, onde as perdas na construção são significativas, devido às atividades de corte. Elas dependem muito da modulação da obra. Nos Estados-Unidos da América, estima-se que entre 10 a 12 % do gesso acartonado é transformado em resíduos durante a construção (CAMPBELL, 2007).

Um caso de sucesso é o da empresa canadense *New West Gypsum Recycling* que desde 1986 recicla placas de gesso acartonado. A empresa dispõe de um equipamento móvel que pode ser transportado para diferentes localizações. A tecnologia, no entanto, requer limpeza manual do resíduo e proteção da chuva, para que o material seja reutilizado como aglomerante na produção de gesso acartonado.

As argamassas de gesso reutilizadas foram obtidas dos resíduos de revestimentos secando e triturando o material (CARVALHO, 2003). Com base da observação experimental dos gesseiros, sabe-se que no entulho encontra-se muitas vezes certa quantidade de água, tornando o resíduo saturado e impedindo novas reações de hidratação.

O resíduo de gesso é submetido à secagem em estufa até a constância de massa. Posteriormente, ele é triturado com um soquete até serem destruídos todos os torrões. A avaliação da trabalhabilidade é obtida empiricamente pelo gesseiro. O resíduo triturado é submetido ao teste de comparação com pó de gesso *in natura*, sendo produzida uma pasta com gesso reciclado e outra com o gesso *in natura*.

O interessante deste produto reutilizado é que com uma quantidade menor de água torna-se possível arrematar uma placa. No entanto, com a mesma quantidade de água o gesso reciclado não endurece e quando comprimido libera água. A granulometria do gesso reciclado é bem maior que a do gesso *in natura*. Esta é a causa da possível dificuldade de trabalhar com

o resíduo, devido ao aspecto grosseiro e da pega lenta; sendo possível a sua utilização apenas em arremates de placas.

CARVALHO (2003) produziu tijolos de gesso com os resíduos de uma produção de 5 dias em uma indústria de forros e molduras. Foi armazenado o resíduo produzido por um único fundidor. Durante a moldagem das sancas, placas e molduras sobra uma quantidade de gesso preparado, que antes do final da pega pode ser reaproveitado. Este resíduo é depositado em uma forma para a fabricação de tijolos, o gesso em estado fresco é nivelado e depois de aproximadamente dois minutos é retirado da forma e armazenado ao ar livre.

Os tijolos de gesso não deformam com o passar do tempo. São mais leves, podendo ser uma carga menor para estrutura de uma edificação e o ensaio a compressão deu acima do normalizado para tijolos maciços segundo a norma NBR 7170/83, sendo a idade fator determinante para o teste, a resistência foi obtida após 60 dias (FOLLNER et al., 2002).

Empresas de países do primeiro mundo afirmam utilizar até 22% de gesso reciclado sem qualquer prejuízo no desempenho, sendo uma tecnologia já comprovada no mercado externo. Todavia, há necessidade de uma limpeza dos resíduos, inclusive o próprio papel do gesso acartonado, depois uma moagem e uma calcinação à baixa temperatura. Além de ser uma tecnologia onerosa, precisa-se também de uma mão-de-obra para limpeza do produto (ALVES, 2004).

Estes modelos de reutilização são válidos para os entulhos homogêneos das indústrias gesseiras, já que o resíduo é oriundo da sobra da moldagem, correm poucos riscos de serem contaminados por agentes físicos. No caso de entulho contaminado por agentes físicos existe a necessidade de usinas de reciclagem (JOHN, 1999).

2.8 Fornos rotativos

Os fornos rotativos possuem formato cilíndrico que aquecem o sólido transportado em seu interior, fornecendo as condições ideais para que uma ou mais reações químicas possam ocorrer. Estes geralmente são empregados nas indústrias de cimento, mineração, químicas, além de outras. Este tipo de equipamento possui um cilindro inclinado, que é rotacionado lentamente em torno de seu eixo por um motor. O material é alimentado na região mais alta do cilindro, e devido à inclinação, transportam o material até a região mais baixa. Geralmente, eles possuem aletas, que facilitam a troca térmica entre os gases da combustão e o material transportado. A distribuição do tempo de residência no interior destes fornos é um parâmetro de fundamental importância, pois sabe-se que na medida em que o tempo avança, o material se aquece, e transfere uma quantidade de massa para os gases (produzidos pela combustão) transportados no interior do forno. Existem dois tipos de fornos rotativos: os de chama direta e os de chama indireta. Com o passar do tempo, outras empresas começaram a utilizar fornos rotativos acoplados a gaseificadores de lenha e carvão. Vários fornos similares foram utilizados na década de 80 do século passado, e começaram a perder sua importância dez anos depois, tendo em vista que muitas empresas passaram a optar por fornos com aquecimento, quando este tipo de forno trabalha com minério moído (fino), faz-se necessário a utilização de mecanismos para retenção da poeira, tais como: labirintos, ciclones ou filtros de manga.

Os fornos rotativos tubulares, quando comparados aos outros modelos, apresentam as seguintes vantagens:

- Produção contínua facilitando a obtenção de um gesso com características uniformes;

- Maior rendimento térmico por utilizar o aquecimento direto (contato da chama com o minério), facilmente isolável;
- Fornalha independente permitindo realizar as manutenções necessárias com pequenas paradas;
- Facilidade de automação por ser um processo contínuo com ganhos de qualidade e diminuição de custos;

Os fornos rotativos tubulares apresentam as seguintes características operacionais:

- Dificuldades para controlar a tempo de pega do gesso produzido, devido a distribuição granulométrica do material utilizado na alimentação;
- Tendência a formar supercalcinado no fomo, devido ao gradiente térmico, cujo minério é submetido durante a sua calcinação;
- O consumo de combustível de cada forno está associado ao seu projeto construtivo.

2.9 Gás Natural

O gás natural é formado principalmente de compostos pertencentes à família das parafinas normais (metano, etano, propano e butano), hidrocarbonetos mais pesados e, também, dióxido de carbono, nitrogênio, água, ácido clorídrico, metanol e impurezas mecânicas. Os átomos de carbono estão interligados em sequência com átomos de hidrogênio, que preenchem as ligações vazias. A fórmula geral para esta cadeia é expressa por C_nH_{2n+2} , a qual não deve ser confundida com a do metano.

Conforme a sua origem, o teor de metano pode variar de cerca de 70% até 97%. O segundo componente em maior quantidade é o etano (aproximadamente 6,5%). Em terceiro

vem o nitrogênio que dependendo da temperatura é inerte (aproximadamente 1,4%). Os demais componentes estão presentes em quantidades pouco significativas.

Por estar no estado gasoso, não é necessário atomizar o gás natural antes de queimar. Sua eficiência, limpeza e versatilidade tornaram este combustível largamente utilizado nas indústrias, no comércio, em residências, em veículos, dentre outras aplicações. Nos países de clima frio, seu uso residencial e comercial é predominantemente para aquecimento do ambiente. Na indústria, o gás natural é utilizado como combustível para fornecimento de calor, geração de eletricidade e de força motriz, como matéria-prima nos setores químico, petroquímico, de fertilizantes, e como redutor siderúrgico na fabricação de aço (COPERGÁS, 2009).

Porém, a principal vantagem deste insumo energético é a preservação do meio ambiente, pois o gás natural é um combustível pouco-poluente. Sua combustão é limpa, isenta de fuligem e outros materiais que possam prejudicar o meio ambiente. Geralmente, apresenta baixos teores de contaminantes como o nitrogênio, dióxido de carbono, água e compostos de enxofre. O gás natural permanece no estado gasoso, sob pressão atmosférica e temperatura ambiente (PETROBRAS, 2009).

O gás natural é incolor, não tem cheiro, é insípido, e menos denso que o ar, possui baixo ponto de vaporização, e seu limite de inflamabilidade em mistura com o ar é superior aos dos demais gases combustíveis. Geralmente, são odorizados antes de serem entregues aos clientes. A odorização é realizada para garantir que em casos de vazamentos, a sua presença será percebida, facilitando a detecção, e prevenção de acidentes. Normalmente são enviados aos clientes através de sistemas de tubulações (MOKHATAB; POE; SPEIGHT, 2006).

A Tabela 2.1 resume as principais propriedades do gás natural (GN) oriundo da Companhia Pernambucana de Gás (COPERGÁS), utilizado no presente trabalho de pesquisa como combustível para calcinação da gipsita.

Tabela 2.1 – Propriedades do gás natural utilizado neste trabalho (T=20°C e P= 1atm).

<i>Nome</i>	<i>Valor médio</i>
<i>Poder calorífico superior</i>	<i>39356 kJ/m³</i>
<i>Poder calorífico inferior</i>	<i>35588 kJ/m³</i>
<i>Densidade relativa</i>	<i>0,63 kg/m³</i>
<i>Massa específica</i>	<i>0,78 kg/m³</i>
<i>Peso molecular médio</i>	<i>18,064 g/mol</i>
<i>Fator de compressibilidade R-K</i>	<i>0,9973</i>
<i>Viscosidade</i>	<i>0,010816 cP</i>
<i>Cp/Cv</i>	<i>1,2816</i>
<i>Ponto de orvalho</i>	<i>- 56 °C</i>
<i>Ponto de ignição</i>	<i>482 – 632°C</i>
<i>Limite inferior de inflamabilidade da mistura</i>	<i>5 % vol Ar</i>
<i>Limite superior de inflamabilidade da mistura</i>	<i>15 % vol Ar</i>

Fonte: Copergás (2009).

2.9.1 Composição do Gás Natural

O principal constituinte do gás natural é o metano. Os outros constituintes são hidrocarbonetos parafínicos como o etano, propano e butano, podendo apresentar nitrogênio, dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio em sua composição. Quantidades de argônio, hidrogênio e hélio também podem estar presentes. A composição típica do gás natural (Tabela 2.2) pode variar muito, dependendo de fatores, tais como: reservatórios, processo de produção, condicionamento, processamento, transporte, dentre outros (MOKHATAB; POE; SPEIGHT, 2006).

A composição comercial do gás natural depende da composição do gás natural bruto, do mercado atendido, do uso final e do produto gás que se deseja. Apesar desta variabilidade da composição, são parâmetros fundamentais que determinam a especificação comercial do gás natural o seu teor de enxofre total, o teor de gás sulfídrico, o teor de gás carbônico, o teor de gases inertes, o ponto de orvalho da água, o ponto de orvalho dos hidrocarbonetos e o poder calorífico (GAS NET, 2009). A Tabela 2.3 apresenta a composição do gás natural fornecido pela COPERGÁS e utilizado nos ensaios experimentais desta pesquisa.

Tabela 2.2 – Composição típica do gás natura.

Nome	Fórmula	Volume (%)
Metano	CH ₄	> 85
Etano	C ₂ H ₆	3 - 8
Propano	C ₃ H ₈	1 - 2
Butano	C ₄ H ₁₀	< 1
Pentano	C ₅ H ₁₂	< 1
Dióxido de carbono	CO ₂	1 - 2
Sulfeto de hidrogênio	H ₂ S	< 1
Nitrogênio	N ₂	1 - 5
Hélio	He	< 0,5

Fonte: Mokhatab, Poe e Speight (2006).

2.10 Caracterização

2.10.1 Análises Térmicas

O estudo do efeito da temperatura nos materiais tem uma longa história, desde as primeiras tentativas do homem em fazer potes, em reduzir metais e em produzir vidro passando pelas discussões filosóficas dos alquimistas sobre os elementos, até os trabalhos de um passado próximo em análises de minerais, seguidos pelo desenvolvimento da termogravimetria e da

calorimetria. Entretanto apenas no final do século 19 os experimentos dos efeitos do calor nos materiais se tornaram mais controlados e mais quantitativos.

Atualmente as análises térmicas ultrapassam as aplicações em análises de minerais atingindo também outras áreas como: substâncias inorgânicas, metais, cerâmicas, materiais eletrônicos, polímeros, substâncias orgânicas, farmacêuticas, alimentos e organismos biológicos. A análise térmica tem sido empregada historicamente nas áreas de pesquisa e desenvolvimento, a princípio, mais recentemente, entretanto, tem sido utilizada também em aplicações práticas, por exemplo, em controle de qualidade de produção, controle de processos e inspeção de materiais, de todas as áreas.

Análise Térmica é um termo que abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou temperatura, sob uma atmosfera específica, quando submetida a um ciclo térmico. (WENDHAUSEN; RODRIGUES; MARCHETTO).

2.10.1.a Análise Térmica Gravimétrica ou Termogravimétrica (ATG)

Os componentes básicos da análise térmica gravimétrica existem a milhares de anos. Sepulturas e tumbas no Egito (2500 a.C.) tem em suas paredes representações esculpidas e pintadas tanto da balança quanto do fogo. Entretanto, centenas de anos se passaram antes que estes fossem ligados em um processo, sendo então utilizados no estudo do refinamento do ouro durante o século XIV. O desenvolvimento da Termogravimetria moderna foi impulsionado pela determinação do raio de estabilidade de vários precipitados utilizados na análise química gravimétrica. Este aspecto alcançou seu apogeu sob Duval (1913), quem estudou mais de mil

destes precipitados e desenvolveu um método analítico automatizado baseado na termogravimetria.

Honda (1915) levou a posterior fundação da moderna termogravimetria quando, utilizando uma “termobalança”, conclui suas investigações em MnSO_4 , H_2O , CaCO_3 , e CrO_3 com uma declaração modesta: “Todos os resultados dados não são inteiramente originais; a presente investigação com a termo-balança tem, entretanto, revelado a exata posição da mudança da estrutura e também da velocidade das mudanças nas respectivas temperaturas”. Outras termobalanças, até mesmo mais antigas, foram construídas por Nernst e Riesenfeld (1903), Brill (1905), Truchot (1907), e Urbain e Boulanger (1912). O primeiro instrumento comercial em 1945 foi baseado no trabalho de Chevenard e outros (1954). (WENDHAUSEN; RODRIGUES; MARCHETTO).

A termogravimetria é a técnica utilizada para medir as variações de massa de uma amostra durante o aquecimento (ou resfriamento) ou quando mantida a uma temperatura específica. Os principais itens medidos nesta técnica incluem: evaporação, sublimação, decomposição, oxidação, redução e adsorção e dessorção de gás.

O resultado de uma análise termogravimétrica é um gráfico apresentado usualmente em percentual de massa, ao invés da massa total, proporcionando assim uma fácil comparação entre várias curvas em uma base normalizada. É preciso deixar claro que existem mudanças significativas, particularmente na temperatura da amostra, que podem refletir na curva ATG quando a massa inicial é significativamente variada entre experimentos. Ocasionalmente o peso e a temperatura serão exibidos em função do tempo. Isto permite a verificação aproximada da taxa de aquecimento, mas é menos conveniente para propósitos de comparação com outras curvas.

A análise termogravimétrica pode ser aplicada principalmente em:

- Calcinação e torrefação de minerais;
- Corrosão de materiais em várias atmosferas;
- Curvas de adsorção e dessorção;
- Decomposição de materiais explosivos;
- Degradação térmica oxidativa de substâncias poliméricas;
- Desenvolvimento de processos gravimétricos analíticos (massa constante);
- Decomposição térmica ou pirólise de materiais orgânicos, inorgânicos e biológicos;
- Destilação e evaporação de líquidos;
- Determinação da umidade, volatilidade, e composição de cinzas;
- Estudo da cinética das reações envolvendo espécies voláteis;
- Estudo da desidratação e da higroscopicidade;
- Identificação de polímeros novos, conhecidos e intermediários;
- Propriedades magnéticas como temperatura Curie, suscetibilidade magnética;
- Reações no estado sólido que liberam produtos voláteis;
- Taxas de evaporação e sublimação.

O equipamento utilizado na análise termogravimétrica é basicamente constituído por uma microbalança, um forno, termopares e um sistema de fluxo de gás. A Figura 2.5 apresenta um desenho detalhado deste instrumento (CAPONERO; TENÓRIO, PMI- 2201).

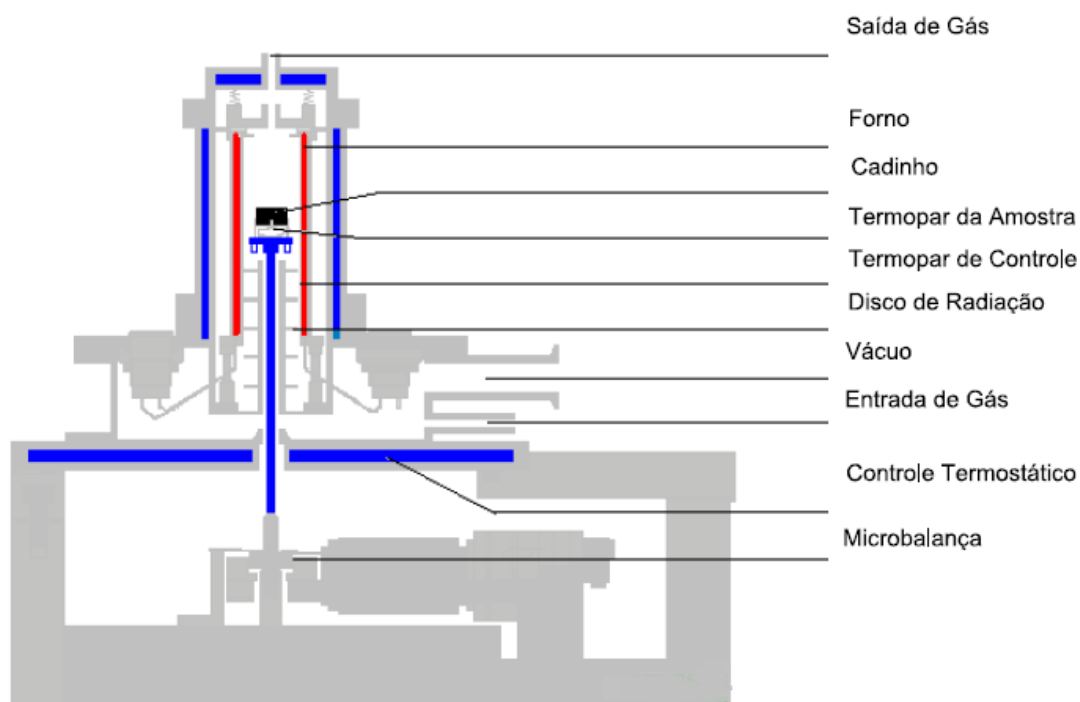


Figura 2.5 - Equipamento utilizado na termogravimetria

2.10.1.b Análise Térmica Diferencial (ATD)

Dispositivos precisos de medição de temperatura, como termopares, termômetros de resistência, e pirômetro óptico, estavam todos completamente estabelecidos na Europa ao final do século XIX. Como resultado, foi inevitável que eles fossem logo aplicados em sistemas químicos a elevadas temperaturas. Então, Le Chatelier (1887), um estudioso tanto de mineralogia quanto de pirometria, introduziu o uso de curvas apresentando mudanças nas taxas de aquecimento como uma função do tempo, dT_s/dt *versus* t , para identificar argilas.

O método diferencial de temperatura, no qual a temperatura da amostra é comparada a uma amostra inerte de referência, foi concebido por um metalurgista Inglês, Roberts Austin (1889). Esta técnica eliminava os efeitos da taxa de aquecimento e outros distúrbios externos

que poderiam mudar a temperatura da amostra. Ele também suprime a alta temperatura de ambos os materiais, possibilitando a captação e ampliação de sinais menores.

Um segundo termopar foi colocado na substância inerte estando suficientemente afastado da amostra de modo a não sofrer sua influência. A diferença de temperatura, ΔT ou $(T_f - T_i)$, era observada diretamente no galvanômetro enquanto um segundo galvanômetro mostrava a temperatura da amostra. Saladin (1904) aperfeiçoou este método através do desenvolvimento de um gravador fotográfico da ΔT versus T_i . Um gravador fotográfico versátil baseado em um cilindro em rotação foi desenvolvido por Kurnakov (1904). Este instrumento foi extensivamente utilizado por trabalhadores russos por muitos anos colaborando para a formação de seu grupo ativo em ATD.

Argilas e minerais de silicato formavam o assunto principal dos estudos iniciais baseados na ATD, entendendo-se pelos próximos 40 anos. Por causa das aplicações predominantemente geológicas a ATD foi desenvolvida primeiramente por ceramistas, mineralogistas, cientistas do solo e outros geologistas.

A era moderna da instrumentação para a ATD começou com a introdução por Stone (1951) de um instrumento de controle dinâmico de atmosferas. Este sistema permitiu o fluxo de um gás ou vapor através do suporte da amostra durante o processo de aquecimento ou resfriamento. As pressões parciais dos componentes ativos na fase gasosa podiam ser controladas durante o ensaio ATD. O efeito da atmosfera em relação a uma reação podia agora ser efetivamente estudado (CAPONERO; TENÓRIO, PMI- 2201).

Atualmente, a análise térmica diferencial é definida como a técnica na qual a diferença e temperatura entre uma substância e um material de referência é medida em função da

temperatura enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura (Figura 2.6).

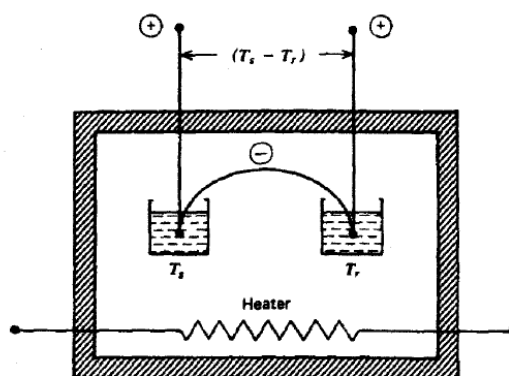


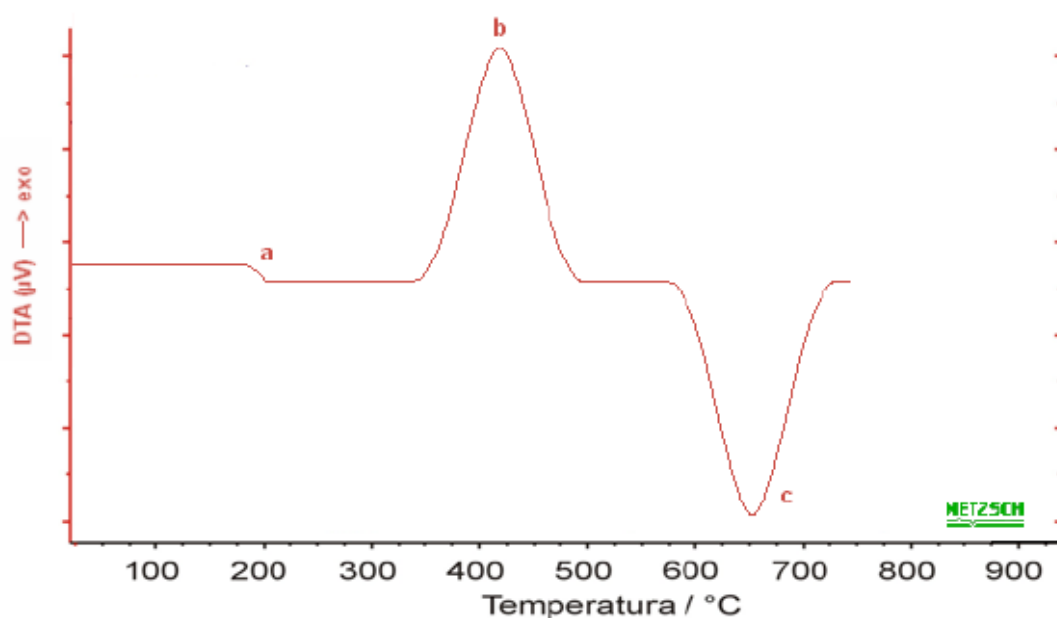
Figura 2.6 - Esquema de um aparelho de ATD

A amostra e o material de referência são submetidos à mesma programação de aquecimento monitorada pelos sensores de temperatura, geralmente termopares. A referência pode ser alumina em pó, ou simplesmente a cápsula vazia. Ao longo do programa de aquecimento a temperatura da amostra e da referência se mantém iguais até que ocorra alguma alteração física ou química na amostra. Se a reação for exotérmica, a amostra irá liberar calor, ficando por um curto período de tempo, com uma temperatura maior que a referência. Do mesmo modo, se a reação for endotérmica a temperatura da amostra será temporariamente menor que a referência.

Mudanças na amostra tais como fusão, solidificação e cristalização são então registradas sob a forma de picos, sendo a variação na capacidade calorífica da amostra registrada como um deslocamento da linha base. A curva ATD é então registrada tendo a

temperatura ou o tempo na abscissa, e μV na ordenada. A diferença de temperatura é dada em μV devido ao uso de termopares em sua medição.

O uso principal da ATD é detectar a temperatura inicial dos processos térmicos e qualitativamente caracterizá-los como endotérmico e exotérmico, reversível ou irreversível, transição de 1º ordem ou de 2º ordem, etc. Este tipo de informação, bem como sua dependência em relação a uma atmosfera específica, faz este método particularmente valioso na determinação de diagramas de fase (Figura 2.7).



a) Variação da capacidade calorífica b) Reação exotérmica c) Reação endotérmica.

Figura 2.7 - Gráfico de uma análise ATD

2.10.2 Granulometria à LASER

Existem diferentes técnicas para a determinação da distribuição granulométrica, com base em diversos princípios físicos, e que medem propriedades distintas relacionadas com o

tamanho das partículas, sempre consideradas esféricas. Por vezes, os resultados não são comparáveis, devido às partículas não serem exatamente esféricas, não satisfazendo aos princípios teóricos aplicados. Assim, para seleccionar uma determinada técnica de caracterização granulométrica, é importante conhecer o parâmetro principal que se mede o intervalo de tamanhos em que a referida técnica é aplicável, a reprodutibilidade do método, e outras informações adicionais (densidade, índice de refração). A utilização da técnica de espalhamento de luz vem se tornando popular na indústria em função da simplicidade operacional, reprodutibilidade e por permitir a medição de partículas com tamanhos desde nanométricos até milimétricos.

O Método de Espalhamento de Luz Laser, também chamado de Difração Fraunhofer, utiliza, como princípio, a interação de um feixe de luz com partículas em um meio fluido. Quando um feixe de luz monocromático e colimado de gás He-Ne atinge uma quantidade de partículas, parte desta luz é submetida a um espalhamento, parte é absorvida e parte é transmitida. No espalhamento, a luz pode ser difratada, refratada e refletida. Neste método, um conjunto de lentes, detectores fotoelétricos e um microprocessador irão captar a intensidade da energia espalhada e transformá-la em distribuição volumétrica das partículas, assumindo-se, a princípio, que as partículas têm formato esférico.

Se o tamanho das partículas é significativamente maior que a longitude de onda da luz incidente, pode-se utilizar a difração Fraunhofer para a avaliação da distribuição do tamanho das partículas, entretanto, se o tamanho das partículas é da mesma ordem que a longitude de onda da luz incidente, a dispersão resultante pode ser analisada pela teoria de Mie, tendo-se que considerar o índice de refração e a absorção das partículas para a interpretação dos dados.

O princípio do método é que o ângulo de difração é inversamente proporcional ao tamanho da partícula, e esta técnica é amplamente utilizada devido: à grande flexibilidade de uso (em ar, suspensões, emulsões e aerossóis); grande amplitude de análise (0,05 a 3500 μm); rapidez; reprodutibilidade (integração de várias médias individuais) e não há necessidade de calibração, com verificações são facilmente realizadas (FLORÊNCIO; SELMO, 2006).

Os materiais podem ser analisados no laser via secos, onde o meio de dispersão é o ar, ou por via úmida, com a formação de suspensões. O meio líquido, com adição de determinada concentração de agente surfactante, desagrega os materiais com maior facilidade, diminuindo a tensão superficial entre as partículas, e, em alguns casos, a mudança do meio de dispersão pode até aperfeiçoar o processo de análise, como por exemplo, da água para o álcool ou outros líquidos orgânicos. A escolha do meio deve ser tal que haja “molhabilidade” das partículas, não ocorram reações entre o meio e a amostra (dissolução, aglomeração), não seja tóxico, para fácil descarte, seja de baixo custo, transparente e homogêneo, e dissolva o agente surfactante com facilidade (PAPINI; NETO, 2006).

Para facilitar a separação das partículas no meio, pode ser utilizada a desaglomeração física por meio de agitação por bomba ou por ultra-som, ou pela conjunção dos dois sistemas, entretanto, há um limite de tempo máximo de utilização do ultra-som, para não haver quebra de partículas, que já podem estar dispersas e novas aglutinações poderão ocorrer pelo aumento do potencial zeta. Muitas vezes, a estabilidade da suspensão pode ser conseguida com o uso de um dispersante como o hexametáfosfato de sódio (p.ex., “Calgon”), que dá cargas negativas às partículas, mantendo-as separadas e impede novas aglomerações. Para amostras de composição desconhecida, o mais comum, é tentar-se a dispersão das partículas primeiramente em meio

aquoso (água deionizada), por reunir todas as características citadas, sendo ainda necessário constatar se o material pode ou não possuir propriedades hidrofílicas.

2.10.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é a técnica de caracterização microestrutural mais versátil hoje disponível, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento, mais particularmente engenharia e ciências de materiais, engenharia metalúrgica e de minas, geociências e ciências biológicas, dentre outros. A interação de um fino feixe de elétrons focalizado sobre a área ou o microvolume a ser analisado gera uma série de sinais que podem ser utilizados para caracterizar propriedades da amostra, tais como composição, superfície topográfica, cristalografia, etc.

Na microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse referem-se usualmente as imagens de elétrons secundários e de elétrons retroespehados, ao passo que na microsonda eletrônica o sinal de maior interesse corresponde aos raios X característico, resultante do bombardeamento do feixe de elétrons sobre a amostra, permitindo a definição qualitativa ou quantitativa dos elementos químicos presentes em um microvolume. (KAHN, PMI- 2201).

Dado às características de versatilidade da técnica de microscopia eletrônica, são inúmeras as suas aplicações em diferentes campos da ciência e engenharia, como:

- Análise micromorfológica, incluindo estudos de fraturas, morfologia de pós, etc.;
- Análises de Texturas e quantificação de fases com números atômicos distintos;
- Identificação/composição química das fases presentes em uma amostra;
- Estudos de liberação de minérios (conjugado com sistemas de análise de imagens).

2.10.4 Espectroscopia de Infravermelho (IV)

A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo um dos seus principais objetivos o estudo dos níveis de energia de átomos ou moléculas. Normalmente, as transições eletrônicas são situadas na região do ultravioleta ou visível, as vibracionais na região do infravermelho e as rotacionais na região de micro-ondas e, em casos particulares, também na região do infravermelho longínquo. Em uma molécula, o número de vibrações, a descrição dos modos vibracionais e sua atividade em cada tipo de espectroscopia vibracional (infravermelho e Raman) podem ser previstas a partir da simetria da molécula e da aplicação da teoria de grupo. Embora ambas as espectroscopias estejam relacionadas às vibrações moleculares, os mecanismos básicos de sondagem destas vibrações são essencialmente distintos em cada uma. Em decorrência disso, os espectros obtidos apresentam diferenças significativas: quando da ocorrência de um mesmo pico nos espectros Raman e no infravermelho observa-se que o seu tamanho relativo nos espectros é muito diferente. (PINHEIRO, 2008).

Existe, também, o caso onde certo pico aparece em um espectro e é totalmente ausente em outro. Devido a essas diferenças, a espectroscopia no infravermelho é superior em alguns casos e em outros a espectroscopia Raman oferece espectros mais úteis. De modo geral, pode-se dizer que as espectroscopias Raman e infravermelho são técnicas complementares. A condição para que ocorra absorção da radiação infravermelha é que haja variação do momento de dipolo elétrico da molécula como consequência de seu movimento vibracional ou rotacional (o momento de dipolo é determinado pela magnitude da diferença de carga e a distância entre dois centros de carga). Somente nessas circunstâncias, o campo elétrico alternante da radiação incidente interage com a molécula, originando os espectros. De outra forma, pode-se dizer que

o espectro de absorção no infravermelho tem origem quando Espectroscopia no Infravermelho, a radiação eletromagnética incidente tem uma componente com frequência correspondente a uma transição entre dois níveis vibracionais.

2.10.5 Difração de Raios X (DRX)

A difratometria de raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, encontrado aplicações em diversos campos do conhecimento, mais particularmente na engenharia e ciências de materiais. Os raios X ao atingirem um material podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente). O fóton de raios X após a colisão com o elétron muda sua trajetória, mantendo, porém, a mesma fase e energia do fóton incidente. Sob o ponto de vista da física ondulatória, pode-se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida; cada elétron atua, portanto, como centro de emissão de raios X. (KAHN, PMI- 2201).

Se os átomos que geram este espalhamento estiverem arranjados de maneira sistemática, como em uma estrutura cristalina, apresentando entre eles distâncias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que efeitos de difração dos raios X podem ser observados em vários ângulos.

2.10.6 Porosidade e Área Superficial Específica (BET)

A teoria BET fundamenta-se na adsorção física das moléculas de gás inerte sobre uma superfície sólida, servindo como base para uma técnica de análise importante para a medição da porosidade e área superficial específica de um material. A análise foi criada em 1938, por Stephen Brunauer, Paul Emmett e Edward Teller, por isso a associação da sigla da análise com as iniciais do nome familiar de cada um deles. A importância da técnica se deve ao fato de que a porosidade e a área superficial serem parâmetros que afetam a qualidade e o desempenho de muitos materiais e produtos (PINHEIRO; LIRA; ZAMIAM; COSTA; FILHO).

A técnica consiste em promover a adsorção do gás nitrogênio ao material pulverizado e previamente tratado em estação a vácuo. A adsorção é feita em seguida por inserção do gás sob pressão controlada para a estação de análise, à baixa temperatura. A área superficial e as características dos poros (tamanho e distribuição) são determinadas a partir da relação da quantidade de gás adsorvido/dessorvido e a pressão do gás (isoterma). A técnica compreende análises de área superficial desde 0,01 m²/g e de tamanho de poros de 3,5Å a 0,4µm (Figura 2.8).

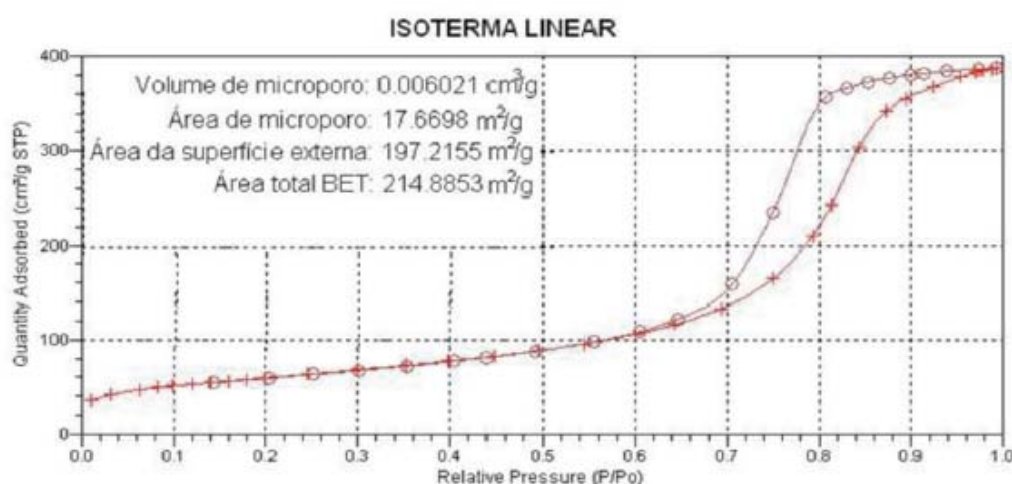


Figura 2.8 – Isoterma linear

2.10.7 Umidade e Água de Cristalização

A água pode ocupar os espaços porosos dos materiais e/ou estar contida nas unidades cristalinas dos minerais. Convencionou-se denominar de umidade àquela água perdida pelo material quando esse é submetido a uma temperatura de 105°C, em água de cristalização, a que exige temperaturas de 100 a 400°C para sua remoção.

Muitos compostos inorgânicos apresentam moléculas de água retidas em sua estrutura cristalina e são denominados hidratos. As correspondentes moléculas de água são denominadas águas de cristalização ou de hidratação e estão presentes em proporção estequiométrica. Às vezes estas moléculas simplesmente ocupam espaços vazios numa rede cristalina, mas frequentemente o cátion destes sais interage diretamente com as moléculas de água. As fórmulas dos hidratos são representadas adicionando-se um número específico de moléculas de água ao final da fórmula. É interessante constatar que mesmo quando a porcentagem ponderal de água em um sal hidratado é elevada, o sal se mostra como sólido. A água de hidratação de muitos hidratos pode ser removida com aquecimento acima de 100°C e o sólido remanescente (sem água) é denominado de composto anidro; entretanto, em vários casos o aquecimento do sal hidratado produz outras substâncias voláteis à parte a água (ANTUNES, 1999).

Água de cristalização é água que ocorre em cristais, mas não é ligada covalentemente a molécula ou íon "hospedeiro". O termo é arcaico e anterior a moderna química inorgânica estrutural, de uma época em que estequiometria e estrutura eram pouco entendidas. No entanto, o conceito é amplo e quando empregado precisamente o termo pode ser útil. Quando cristalizados a partir de água ou outros solventes, muitos compostos incorporam moléculas de água em suas grades cristalinas. Frequentemente, de fato, os casos específicos não podem ser cristalizados na ausência de água, mesmo que

nenhuma ligação forte entre moléculas de água "hóspedes" possa ser evidente. A quantidade de água de cristalização no sulfato de cálcio está diretamente associada a conversão da gipsita em gesso (MIRANDA, 2000).

2.10.8 Tempo de Pega

Os tempos de pega referem-se às etapas do processo de endurecimento, solidificação ou enrijecimento do gesso. São conhecidos dois tempos de pega, o chamado Tempo de Pega Inicial e o Tempo de Pega Final. O tempo de pega Inicial está associado com o intervalo de tempo entre a mistura do gesso com a água e o instante em que começa o processo de endurecimento do material. A partir daí, a pasta já não deve ser manuseada. A relação água/gesso é o parâmetro de maior influência na cinética da reação de hidratação e consequentemente, na pega do gesso. Quanto maior a quantidade de água de amassamento, maior o intervalo de tempo necessário para saturar a solução. Isto causa a ampliação do período de indução retardando o início da precipitação dos cristais de dihidrato e, por conseguinte, aumenta o tempo de pega (PINHEIRO, 2008).

Já o Tempo de Pega Final, é definido, por diversos autores, como o momento final do enrijecimento do gesso ou o início do ganho da resistência mecânica propriamente dita.

2.10.9 Massa Unitária

A Massa Unitária é definida como a relação entre a massa e o volume de uma determinada quantidade de material. Ela difere da massa específica absoluta e da massa específica aparente, pois o volume a ser considerado é o volume de material e dos vazios

presentes. Ela é importante, pois permite que a quantidade em massa produzida em laboratório, possa ser feita em proporção de volume.

2.10.10 Resistência Mecânica (Compressão)

A resistência mecânica à compressão é a principal propriedade do gesso no seu estado endurecido. A resistência do gesso é uma das propriedades mais valorizada por projetistas e engenheiros de controle de qualidade. A resistência pode ser definida como a tensão última aplicada ao elemento que provoca a desagregação do material que o compõe, ou ainda, como a capacidade do material de suportar ações aplicadas sem que ele entre em colapso. Embora o fator água/gesso seja importante na resistência do gesso, fatores como adensamento e grau de hidratação do gesso têm efeitos importantes. (PINHEIRO, 2008).

2.11 Tratamento Estatístico dos dados

Na análise de resultados obtidos de ensaios experimentais, esses devem ser submetidos a um planejamento de experimentos e, posteriormente a métodos estatísticos, possibilitando a elaboração de conclusões objetivas. O planejamento experimental deve ser baseado numa metodologia também estatística, que é a única forma efetiva de avaliar os erros experimentais que afetam esses resultados (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2002).

Existem três técnicas básicas para a definição dos ensaios num planejamento experimental: uso de aleatorização, ou “randomização”, uso de blocos e uso de réplicas. A aleatorização é uma técnica de planejamento experimental puramente estatística em que a sequência dos ensaios é aleatória e a escolha dos materiais que serão utilizados nesses ensaios

também é aleatória (MEYERS; MONTGOMERY, 2002; MONTGOMERY, 1991). Uma das exigências do uso da metodologia estatística para o planejamento experimental e para a análise dos resultados é que as variáveis estudadas e os erros experimentais observados apresentem um caráter aleatório, o que é conseguido pelo emprego desta técnica.

A técnica dos blocos, conforme Montgomery (1991) permite que se realize a experimentação com uma maior precisão, reduzindo a influência de variáveis incontroláveis. Um bloco é uma quantidade do material experimental que tem como característica o fato de ser mais homogêneo que o conjunto completo do material analisado. O uso de blocos envolve comparações entre as condições de interesse na experimentação dentro de cada bloco. Na análise com blocos, a aleatorização é restringida à sequência de ensaios interna dos blocos e não ao conjunto total de ensaios.

A réplica consiste na repetição de um ensaio sob condições preestabelecidas. Seguindo ainda orientações de Meyers e Montgomery (2002), essa técnica permite obter-se uma estimativa de como o erro experimental afeta os resultados dos ensaios e se esses resultados são estatisticamente diferentes. Ela também permite verificar qual a influência de uma determinada variável sobre o comportamento de um processo, quando a comparação é feita pela média das amostras.

Além de dominar a metodologia estatística necessária para o planejamento e para a análise dos dados, deve-se conhecer exatamente o que se deseja estudar, como obter os dados e como ter uma estimativa qualitativa de como esses dados serão analisados (RODRIGUES;

IEMMA, 2005). Um procedimento para o planejamento e para a análise dos resultados é relacionado a seguir:

- reconhecimento e definição do problema, que em grande parte depende da experiência já adquirida no estudo de processos semelhantes;
- escolha das variáveis (fatores de influência) e das faixas de valores em que essas variáveis serão avaliadas, definindo-se o nível específico (valor) que será empregado em cada ensaio;
- escolha adequada da variável de resposta, de modo que se garanta a objetividade na análise dos resultados obtidos, de modo que o erro experimental de medida dessa variável de resposta seja mínimo, permitindo a análise estatística dos dados, com um número mínimo de réplicas;
- delineamento dos experimentos como tamanho da amostra (número de réplicas), sequência de execução dos ensaios, necessidade de aleatorização ou do uso de blocos;
- execução dos experimentos, monitorando-os e controlando-os, o que exige do pesquisador um conhecimento profundo dos instrumentos, equipamentos e métodos de controle e monitoração;
- análise dos resultados, com o uso de métodos estatísticos, a fim de que as conclusões estabelecidas sejam objetivas e;
- elaboração das conclusões e recomendações a partir da análise dos resultados, geralmente com auxílio de gráficos e tabelas, bem como a indicação de futuras repetições do procedimento empregado.

Ainda valem ser ressaltadas as recomendações de Meyers e Montgomery (2002) sobre o uso de métodos estatísticos para o planejamento experimental são:

- o conhecimento técnico específico, não estatístico sobre o problema deve ser usado;

- o delineamento experimental deve ser o mais simples possível;
- o reconhecimento da diferença entre o que é significativo estatisticamente e o que é significativo na prática e,
- o reconhecimento de que a experimentação é um processo iterativo.

Quando é feita a análise de variância de um experimento com apenas dois tratamentos, pode-se visualizar apenas pela média qual o melhor tratamento. Porém, quando há mais de dois tratamentos e se faz apenas o teste de “F” (teste que mostra se existe diferença entre as médias dos tratamentos) não se pode indicar qual o melhor tratamento. Neste caso, é necessário aplicar um teste de comparação de médias dos tratamentos, daí podendo concluir qual o melhor tratamento.

Os testes de comparação de média servem como um complemento para o estudo da análise de variância. Há vários testes de comparação de médias, entre os quais podemos citar: teste de Tukey, teste de Duncan, teste de Scheffé, teste de Dunnet e teste de Bonferroni (MEYERS; MONTGOMERY, 2002).

Após se concluir que existe diferença significativa entre tratamentos, por meio do teste F, avaliou-se a magnitude destas diferenças utilizando o teste de Tukey.

O teste de Tukey permite testar qualquer contraste, sempre, entre duas médias de tratamentos, ou seja, não permite comparar grupos entre si. O teste baseia-se na Diferença Mínima Significativa (DMS) Δ . A estatística do teste de Tukey é dada da seguinte forma:

$$\Delta = q \sqrt{\frac{QMRes}{r}}$$

em que q é a amplitude total studentizada (ANJO *et al.*, 2009), $QMRes$ é o quadrado médio do resíduo, e r é o número de repetições. O valor de q depende do número de tratamentos e do número de graus de liberdade do resíduo. Também, em um teste de comparações de médias, deve-se determinar um nível de significância α para o teste. Normalmente, utiliza-se o nível de 5% de significância para estudos em Engenharia.

Como o teste de Tukey é, de certa forma, independente do teste F, é possível que, mesmo sendo significativo o valor de F calculado, não se encontrem diferenças significativas entre contrastes de médias.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Origem das Amostras

A gipsita foi obtida do Pólo Gesseiro do Araripe, através da empresa Supergesso Indústria e Comércio Ltda., distrito industrial de Araripina – Pernambuco, segundo padrões industriais de extração, granulometria, armazenamento e transporte.

O resíduo de gesso utilizado neste trabalho foi fornecido e triturado pela empresa Lageiro Gesso Ltda. No Departamento de Engenharia Química (DEQ) da UFPE esse gesso foi passado por peneiras de 0,95 x 0,93 m; tela com abertura de 2 mm (Figura 3.1).



Figura 3.1 – Separação de partículas acima de 2 mm: Peneira manual

3.2 Análise Granulométrica da Carga

Foi feita uma análise granulométrica do material antes da calcinação no forno rotativo, para ter a certeza de que se estava trabalhando com a mesma granulometria, nesta análise o material foi passado por uma série de peneiras com aberturas diferentes de 840 μm , 420 μm , 210 μm e 105 μm (Figura 3.2), este procedimento foi realizado segundo a norma NBR 12127, Gessos para construção: propriedades físicas do pó (ABNT, 1991). Foram analisadas amostras de gessos beta, e resíduos de gesso oriundos da construção civil.



Figura 3.2 – Jogo de peneiras seriado com aberturas diferentes

3.3 Preparação das amostras

3.3.1 Determinação do percentual de água

Para o processo de umidificação da carga para a geração de vapor foi adicionado percentuais de água de 5%, 7%, 9% e 11%, estes valores foram determinados experimentalmente, analisando posteriormente a umidade da carga (Figuras 3.3 e 3.4).



Figuras 3.3 e 3.4— Definição da massa de água adicionada

3.3.2 Pesagem da água e da matéria prima

A água e sólido foram pesados com auxílio de uma balança industrial situada no Laboratório de Processos Catalíticos (LPC) da UFPE (Figura 3.5).



Figuras 3.5 – Pesagem da água e da matéria prima

3.3.3 Umidificação da carga

Para uma vazão de 175 kg/h, foram adicionados percentuais de água de 5%, 7%, 9% e 11% na matéria prima (Figura 3.6) e em seguida foi feita a preparação para a alimentação do forno (Figura 3.7).



Figuras 3.6 – Umidificação da carga



Figuras 3.7 – Preparação para a alimentação do forno

3.4 Descrição do Forno piloto utilizado na calcinação da Gipsita

O forno piloto de calcinação de gipsita (Figura 3.8), construído no Laboratório de Processos Catalíticos do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco (DEQ/UFPE), tem comprimento de 5,46m ($L/D = 6,07$) e diâmetro interno de 0,90m e é confeccionado em chapa de aço carbono de 0,006 m de espessura e possui internamente quatro aletas axiais e uniformemente distribuídas. Duas destas aletas, diametralmente opostas, possuem terminais com inclinação de 90° e as outras duas de 120° ,

para promoverem um preenchimento mais uniforme possível da seção transversal do forno com os sólidos, permitindo um contato eficiente entre os componentes da mistura gás-sólido. Um conduto de aço inoxidável distribui três termopares para monitoração axial da temperatura dos gases (Figura 3.9). O regime de contato gás-sólido é do tipo concorrente, com as alimentações desses componentes sendo realizadas em uma mesma extremidade do equipamento. A rotação do forno é realizada por meio de um conjunto motor-redutor de 3 CV, conectado ao casco do forno via corrente dentada/cremalheira (Figura 3.10). O casco possui dois anéis de rolamento em aço forjado, apoiados sobre rolamentos também confeccionados em aço forjado (Figura 3.11).



Figura 3.8 - Vista do forno rotativo piloto para calcinação da gipsita – DEQ/UFPE



Figura 3.9 - Vista da extremidade de saída do forno piloto destacando-se as aletas e o conduto suporte para os termopares



Figura 3.10 - vista do conjunto eletro-mecânico responsável pelo movimento de rotação do forno



Figura 3.11 - Vista do tipo de mecanismo de rolamento e apoio do forno piloto

A alimentação de sólidos para o sistema é realizada com auxílio de um elevador de caçambas, que faz a descarga em um silo. Esse reservatório-pulmão retém o minério particulado acima da câmara de alimentação e controla a vazão de sólidos com auxílio de uma válvula rotativa (Figura 3.12). Os sólidos descem para o forno por meio de uma calha de formato retangular, a qual guia os sólidos para um contato inicial com os gases quentes à entrada do forno. Os sólidos tendem a se depositarem na base do forno, mas são colhidos pelas aletas e descarregados ao longo de diferentes pontos do percurso das mesmas na secção transversal do cilindro. Os sólidos são conduzidos à saída do forno com auxílio da inclinação do mesmo, regulada com auxílio de parafusos. O gesso produzido, juntamente com o material não reagido, é descarregado por gravidade sobre a calha de um transportador helicoidal (Figura 3.13), o qual transporta o produto até um recipiente de coleta.

Gases quentes que circulam pelo forno são originados da combustão do gás natural. Basicamente são compostos pelo combustível não reagido, produtos da sua combustão, componentes do ar em excesso e vapor de água proveniente da desidratação do minério de gipsita. A circulação dos gases é induzida com auxílio de um exaustor de CV, 1720 rpm e capacidade máxima de tiragem de 3100 m³/h, instalado na tubulação de saída de gases do forno que ligam o mesmo a uma chaminé. Após ceder calor para a reação no interior do forno os gases quentes saem do sistema na parte superior da mesma extremidade em que o gesso é descarregado. Para evitar problemas de emissão de partículas pelo sistema para a atmosfera, foi instalado na saída dos gases um ciclone (Figura 3.14) e uma coluna de lavagem destes gases (Figura 3.15). Numa etapa posterior foi projetado o isolamento térmico para o forno, composto de fibra cerâmica suportada por folhas alumínio corrugadas (Figura 3.16).



Figura 3.12 - Vista do conjunto elevador de caçambas e silo responsáveis pela alimentação de sólidos



Figura 3.13 - Vista do transportador helicoidal responsável pela coleta do gesso produzido no forno piloto



Figura 3.14 - Vista do ciclone instalado na saída dos gases efluentes do forno piloto



Figura 3.15 - Vista da coluna de lavagem dos gases efluentes do forno piloto

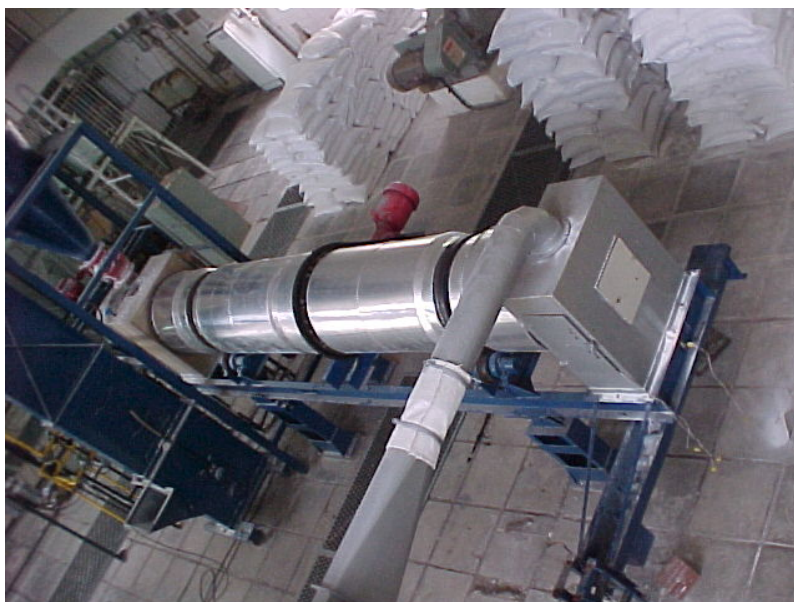


Figura 3.16 – Vista do forno rotativo piloto com Isolamento térmico

3.4.1 Sistemas Auxiliares

3.4.1.1 Sistema de combustão

O gás natural utilizado na combustão é acondicionado em quatro cilindros de 16 m³, totalizando 64 m³, pressurizados a 200 atm e armazenados em uma cabine, na parte externa do laboratório onde se encontra o forno rotativo piloto. O gasoduto de suprimento de gás foi construído em tubos e conexões de aço patente de ¾ in. Devido à ação de uma válvula redutora de pressão instalada na cabine de armazenagem dos cilindros, a linha que leva o gás natural ao forno opera a pressões em torno de 1,0 atmosfera manométrica. As conexões do gasoduto são do tipo rosca. Antes da alimentação do forno foi elaborado um sistema de combustão, responsável pela monitoração e controle das condições de vazão, temperatura e pressão do combustível e do ar de combustão. Uma vista parcial do sistema de combustão é mostrada pela Figura 3.17.



Figura 3.17 – Vista parcial do sistema utilizado na monitoração e controle das condições de combustão para o forno piloto

Tabela 3.1 – Instrumentação do sistema de medição.

Item	Descrição dos acessórios
1	Válvulas esferas manuais
2	Medidores de vazão de combustível
2a	Medidores de vazão de combustível e comburentes
3	Pressostato de baixa
4	Pressostato de alta
5	Manômetro
6	Redutor de pressão
7	Filtro
8	Válvulas solenóides
9	Regulador balanceado
10	Válvula de porte ajustado
11	Válvula de retenção
12	Ventilador
13	Servo motor
14	Medidor de vazão de ar
15	Manômetro da linha de ar
16	Queimador de gás
17	Sensor U.V

Duas tubulações de $\frac{3}{4}$ polegada chegam à entrada do “manifold” que alimenta o sistema de combustão – uma para admissão de gás natural e outra para GLP. A junção dessas duas tubulações dá origem a um único manifold de 1 polegada de diâmetro. No conjunto de dutos que compõe o sistema de medição e controle do fluxo de combustível (apresentados pelas Figuras 3.18 e 3.19) estão instalados os seguintes acessórios descritos na Tabela 3.1:



Figura 3.18 – Sistema de alimentação do ar de combustão e queimador

3.4.1.2 Sistema de exaustão e controle de emissão de particulados

A operação do forno piloto sofre grande influência das condições de tiragem ou exaustão dos gases efluentes. A pressão de tiragem desses gases é controlada através do exaustor, cuja capacidade está diretamente ligada a sua rotação. Uma queda de pressão não adequada pode causar altas velocidades de exaustão, com conseqüente arraste de sólidos acima de níveis recomendados. Como estratégia para reduzir tal problema foi instalada uma válvula do tipo borboleta na canalização de saída desses gases.

Foi elaborado, construído e instalado um sistema de lavagem dos gases de exaustão para evitar uma possível descarga de sólidos ao meio ambiente. O sistema acoplado na saída do exaustor de gases consta basicamente da coluna propriamente dita, de uma bomba de

circulação da água de lavagem dos gases, e de um tanque para sedimentação dos sólidos coletados com mostra a Figura 3.13.

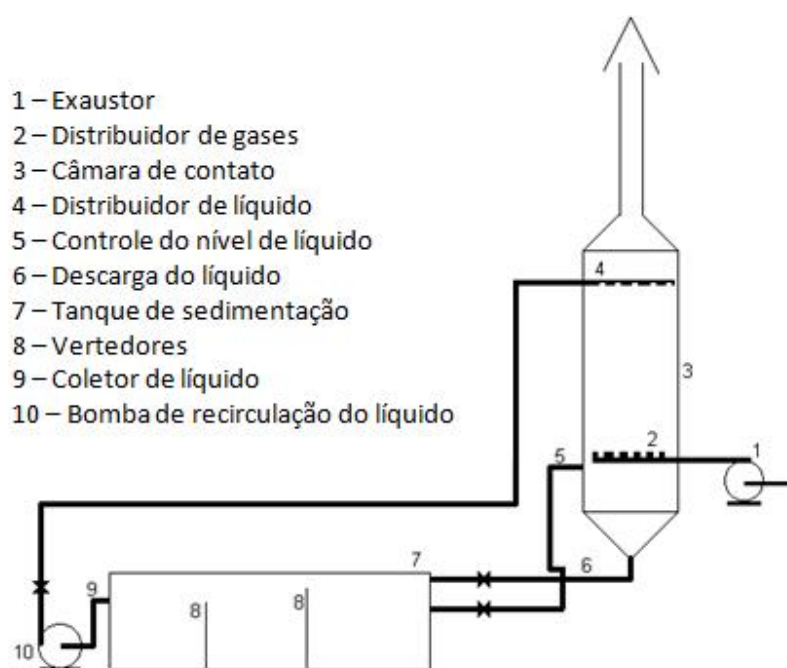


Figura 3.19 – Esquema do sistema de redução de emissão de particulados

Os gases de exaustão entram na coluna e ascendem em contracorrente com um fluxo de água, homogeneamente distribuído, injetado no topo da coluna por uma bomba centrífuga. Os sólidos arrastados do forno piloto, pelos gases, são coletados pela corrente de água e são levados por uma tubulação a um tanque com dimensões suficientes para promover a sedimentação desses sólidos. O ar limpo é descarregado pelo topo da coluna, através de uma tubulação em forma de chaminé. O tanque de sedimentação dos sólidos, com volume de 1,5 m³, possui em seu interior dois vertedores em série com uma terceira câmara; esta última com a finalidade de sedimentação das partículas mais finas. As partículas, em ordem decrescente de tamanhos, são armazenadas nos compartimentos formados pelas três câmaras. A saída final do fluxo de água limpa do sedimentador é feita com auxílio da bomba de circulação da água (1,5

cv) a uma vazão máxima de $6,5 \text{ m}^3/\text{h}$, fazendo com que esse fluxo de água retorne ao topo da coluna de lavagem dos gases.

O exaustor de tiragem dos gases do forno piloto possui motor trifásico de 3 cavalos de potência (cv), 1720 rpm e capacidade máxima de $3100 \text{ m}^3/\text{h}$ de gases nas CNTP. A coluna de lavagem tem diâmetro interno de 0,7 m, altura de 2,5 m, e foi confeccionada com chapa de aço carbono de 0,048 m de espessura. As tubulações de entrada e saída das águas de lavagem são confeccionadas em tubos de PVC e mangueiras plásticas, ambos de 32 mm de diâmetro. A altura total do conjunto permite que se obtenha uma saída de gases limpos a 5,3 m do piso.

3.5 Descrição dos Experimentos

Alimentação (figura 3.20) do forno foi feita utilizando uma vazão de alimentação do forno de 175 Kg/h e uma velocidade de rotação do cilindro do forno de 2 rpm esses parâmetros otimizados foram obtidos do trabalho Lima Filho, 2010.



Figura 3.20 – Processo de alimentação do forno – 175 Kg/h

O forno rotativo piloto foi operado em regime de estado permanente, ou seja, sem variações dos seus perfis de temperatura e concentração ao longo do tempo. Inicialmente os testes foram realizados com misturas de gipsita proveniente do Pólo Gesseiro do Araripe/PE (SUPERGESSO S.A) e resíduos de bloco de gesso disponibilizados pela empresa LAJEIRO GESSO da cidade de Recife/PE.

O regime permanente foi atingido através do controle da vazão de sólidos na entrada e saída do forno, e do controle das vazões de gás combustível e ar em excesso na entrada do queimador. A vazão de alimentação de sólidos permaneceu constante durante a execução dos experimentos, uma vez que o seu controle é realizado por uma válvula rotativa do tipo carambola que dosa o material de acordo com a sua velocidade de rotação. Na saída do forno, a massa de material é pesada e quantificada por unidade de tempo, assim determinava-se a vazão de sólidos na saída. Quando as vazões na entrada e saída do forno apresentavam-se constantes, conclui-se que o forno opera em regime permanente, em relação à taxa de material. No momento que o sólido entra no forno, sua temperatura se eleva devido à troca de calor por convecção, condução e radiação, provocando sua desidratação. O regime permanente é atingido quando a temperatura, a vazão de saída e o grau de hidratação do sólido na saída do forno tornam-se constantes.

Durante a execução dos experimentos o cilindro do forno permaneceu inclinado com ângulo constante de 1° em relação à horizontal, e o combustível utilizado no forno foi o gás natural com excesso de ar em 20%.

Foram coletadas amostras do sólido na saída do forno, logo após o equipamento atingir o regime permanente. As retiradas foram feitas em intervalos de 5 minutos, onde cada amostra possuía 5kg de sólido desidratado. Em seguida, as amostras foram identificadas e armazenadas, para posteriormente realizar os ensaios de caracterização.

Antes de realizar os ensaios de caracterização de suas propriedades físicas e mecânicas, as amostras passaram por um processo de redução de sua granulometria através de peneiradas de abertura igual a 10 mesh (aproximadamente 2,0 mm).

Com auxílio de um *software* supervisor foi possível controlar o forno que foi conectado a um sistema de instrumentação para monitoramento e controle de variáveis durante a operação da planta. Através de um computador foi possível acionar os principais motores envolvidos na operação, controlar variáveis como: velocidade de rotação do cilindro e a taxa de alimentação

de sólidos. Utilizando o mesmo sistema, foi possível monitorar a vazões de combustível e comburente, assim como a temperatura dos gases oriundos da combustão, através de cinco termopares distribuídos ao longo do forno.

A Figura 3.21 apresenta a tela de controle e de monitoramento das medições executadas pelo software supervisor sobre o sistema.

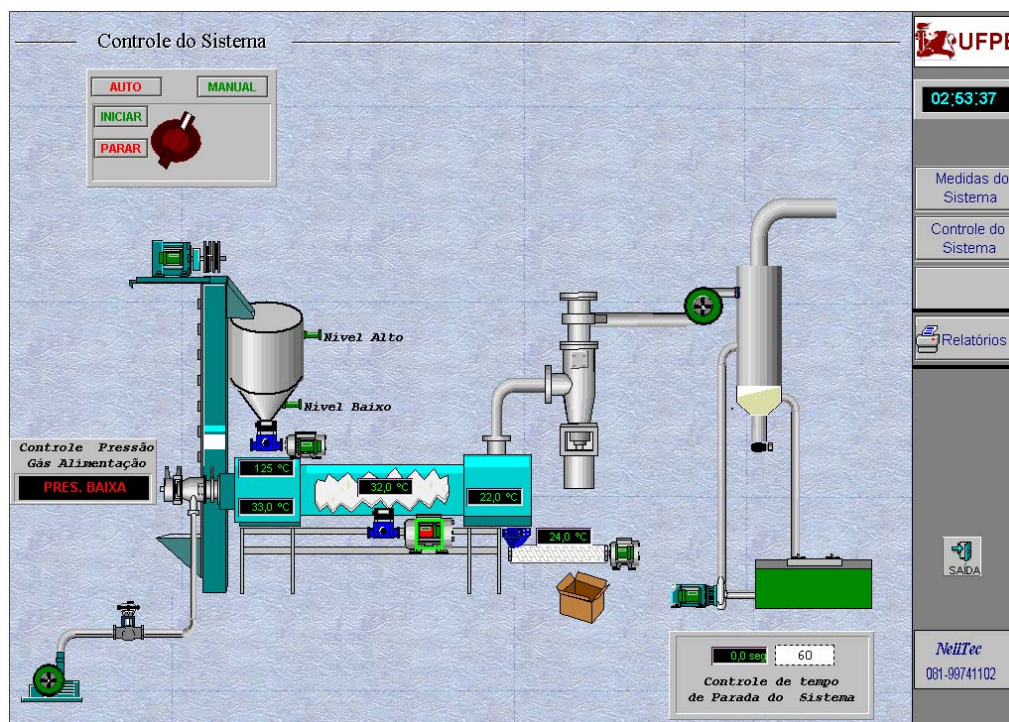


Figura 3.21 – Sistema de controle do forno através software de supervisor

3.6 Caracterização do Material e dos Corpos de Prova

3.6.1 Determinação da Umidade e do Grau de hidratação

Após a calcinação, a conversão da reação no interior do forno é determinada através do teor da água de desidratação do material retirado do mesmo. Para isso utiliza-se uma balança térmica que usa a técnica de infravermelho modelo **GEHAKA IV 200** conforme figura 3.22 com esse equipamento é possível determinar a umidade e o grau de hidratação contidos no hemidrato, para quantificar a umidade, colocou-se aproximadamente 10g do material na

bandeja contida no interior do equipamento e para isso utilizou uma temperatura constante de 50°C, por um período de 30 minutos, esse tempo pode ser reduzido se a massa permanecer constante, e em seguida realizou-se a leitura no equipamento. Na determinação do grau de hidratação (água livre), o procedimento é o mesmo utilizado para a umidade, porém a temperatura é ajustada para 200°C. Para cada determinação foram feitas cinco repetições e foi considerado o valor médio representativo para umidade e água de cristalização. O Grau de Hidratação é calculado com o auxílio da seguinte equação:

$$U (\%) = [(M_i - M_l) / M_i] \times 100 \quad (05)$$

$$G.H (\%) = [(M_l - M_F) / M_l] \times 100 \quad (06)$$

Sendo:

U (%) = Teor de umidade;

G.H (%) = Grau de hidratação;

M_i = Massa do sólido inicial (g);

M_l = Massa do sólido seco após secagem à 40°C (g);

M_F = Massa do sólido após desidratação térmica à 195°C (g);



Figura 3.22– Analisador de umidade modelo GEHAKA IV 200

A determinação do tamanho das partículas e suas respectivas porcentagens de ocorrência permitem obter a função distribuição de partículas, que é denominada de distribuição granulométrica. Para realização do ensaio de determinação da distribuição granulométrica do material sólido, foi adotado o procedimento descrito na norma NBR 12127 e EB – 22.

No presente trabalho, o diâmetro médio das partículas foi estimado através do diâmetro médio aritmético (\bar{D}_a), obtido pela multiplicação do diâmetro desta partícula pelo número total de partículas, obtendo-se o somatório de todos os diâmetros da amostra. Sejam $N_1, N_2, N_3, \dots, N_n$, os números de partículas presentes nas diversas frações recolhidas durante a análise de determinação da granulometria, de tamanhos, $\bar{D}_1, \bar{D}_2, \bar{D}_3, \dots, \bar{D}_n$, respectivamente. Assim, a diâmetro médio aritmético será dado pela equação (07):

$$(07) \quad \bar{D}_a = \frac{\sum_1^n \frac{M \Delta \varphi_i}{b \bar{D}_i^3} \bar{D}_i}{\sum_1^n \frac{M \Delta \varphi_i}{b \bar{D}_i^3 \rho}} = \frac{\sum_1^n \frac{\Delta \varphi_i}{\bar{D}_i^2}}{\sum_1^n \frac{\Delta \varphi_i}{\bar{D}_i^3}}$$

Sendo:

\bar{D}_a = Diâmetro médio aritmético (mm);

\bar{D}_i = Diâmetro médio das partículas (mm);

n = Número de frações obtidas (desde a primeira peneira até a panela);

φ = Fração acumulada da massa da amostra que fica retida na peneira;

M = Massa do gesso (g);

ρ = Densidade das partículas (g/cm^3);

b = Fator de esfericidade da partícula ($\pi/6$);

3.6.2 Massa Unitária

O ensaio de quantificação da massa unitária do gesso na forma de pó foi adotado o procedimento descrito na norma NBR 12127 e EB – 22. Utilizou-se uma quantidade de amostra necessária à determinação das propriedades físicas, passando-a através da peneira de 2,0 mm com auxílio de um pincel. As impurezas e os torrões que não foram desfeitos com o pincel foram pesados, identificados e descartados, fazendo-se constar estas informações nos relatórios de ensaios. Em seguida, tarou-se o recipiente de medida e colocou-se sob o funil, de forma que os eixos verticais coincidam (centralizado). Adicionou-se cerca de 100 g de gesso no funil, sobre a peneira, e com a ajuda de uma espátula fez-se passar o material. Com a ajuda de uma espátula rasou-se a superfície do recipiente de medida (sem compactar o gesso nele contido), e pesou-se em seguida. O recipiente de medida confeccionado de material não corrosivo e com capacidade de $(1000 \pm 20) \text{ cm}^3$ ou um litro. A Figura 3.23 apresenta o aparelho utilizado para determinar a massa unitária.



Figura 3.23 – Aparelho para determinação da massa unitária.

Foi considerado o valor médio de três determinações como o valor representativo da massa unitária. Calcula-se a massa unitária aplicando a seguinte equação:

$$MU = M / V \quad (08)$$

Sendo:

MU = massa unitária (g/cm³);

M = massa do gesso (g);

V = Volume do recipiente (cm³);

3.6.3 Consistência

A consistência normal é a razão expressa pela massa de água sobre a massa de gesso, utilizada no preparo das pastas de gesso, na qual se obtém uma fluidez adequada à

manipulação. Para a determinação da consistência normal, foi adotado o procedimento descrito pela norma NBR 12128 e EB – 22, que utiliza o aparelho de Vicat modificado (Figura 3.24), e o citrato de sódio como retardante. Inicialmente, pesou-se uma determinada quantidade da amostra de gesso, e outra de água destilada. A massa da amostra de gesso pesada foi polvilhada, no período de 1 minuto, sobre a água contendo retardador. A mistura ficou em repouso por um período de dois minutos, para que hidratação do gesso pudesse ocorrer. Misturou-se a pasta por um minuto (em torno de um movimento circular por segundo), a fim de se obter uma pasta uniforme. A quantidade de água necessária para a hidratação do gesso irá depender do seu grau de desidratação. O excesso de água adicionada durante a preparação da pasta será eliminado através de secagem, após a reidratação completa e solidificação (BENACHOUR, PERES e SANTOS, 2008).



Figura 3.24– Aparelho de Vicat modificado

3.6.4 Tempo de Pega (Inicial e Final)

A pega ou endurecimento ocorre quando se misturam o gesso com a água, dando origem a uma pasta. Esta combinação é acompanhada da elevação da temperatura, de pequena expansão do seu volume, e da passagem do estado pastoso para o sólido, caracterizando o final da pega. Para a determinação dos tempos de início e fim de pega, foi adotado o procedimento descrito pela norma NBR 12128 e EB – 22. Inicialmente tomaram-se quantidades de água e de gesso de acordo com a relação determinada no ensaio de consistência normal, sem adição de retardador. Em seguida, a massa da amostra de gesso foi polvilhada, no período de 1 minuto sobre a água. A mistura ficou em repouso por um período de 2 minutos para a hidratação. O cronômetro foi acionado no momento em que a amostra de gesso entrou em contato com a água. O marcador foi ajustado, e deixou-se a agulha penetrar na pasta lentamente. Após cada penetração, limpou-se a agulha, e movimentou-se a base ligeiramente, perfurando a massa com uma distância mínima de 5 milímetros de um furo para o outro, e a 10 milímetros do contorno da face exterior. O tempo de início de pega é caracterizado pelo tempo decorrido a partir do momento em que o gesso tomou contato com a água, até o instante em que a agulha do aparelho de Vicat (Figura 3.25) não penetrar mais no fundo da pasta, isto é, aproximadamente a 1 milímetro da base. O tempo de fim de pega é caracterizado pelo tempo decorrido a partir do momento em que o gesso tomou contato com a água, até o instante em que a agulha do aparelho de Vicat não mais deixar impressão na superfície da pasta. Foram considerados os valores médios de três determinações como o valor representativo dos tempos de início e fim de pega.

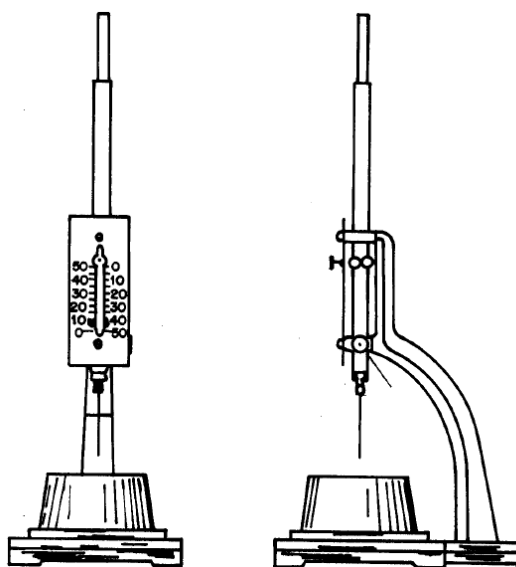


Figura 3.25 – Aparelho de Vicat

A densidade dos corpos de prova (cúbicos) foi determinada utilizando-se o método a relação entre sua massa e seu respectivo volume. Nesta metodologia os corpos de prova têm seus pesos medidos secos, após secagem por um período de 48 horas, a uma temperatura de 45°C, até a massa constante. Em seguida, os corpos foram colocados em um dessecador por um período de 24 horas, e só foram retirados imediatamente antes dos ensaios. Foram selecionadas duas faces laterais (não opostas) para cada corpo de prova, e com o auxílio de um paquímetro, foram realizadas as medidas do comprimento, da largura e da altura. Em seguida, pesou-se em uma balança semi-analítica, a massa referente a cada corpo de prova. Desta forma, a massa específica aparente foi calculada pela seguinte expressão:

$$ME_A = [Mb / (C \cdot L \cdot H)] \quad (09)$$

Sendo:

ME_A = Massa específica aparente do bloco de gesso (g/cm³);

Mb = Massa do bloco de gesso (g);

C = Comprimento da face lateral do bloco (cm);

L = Largura da face lateral do bloco (cm);

H = Altura da face lateral do bloco (cm);

3.6.5 Resistência à compressão

A resistência mecânica à compressão é um parâmetro calculado em função da carga de ruptura aplicada em corpos de prova. Para a realização dos ensaios de compressão, foram adotados os procedimentos descritos na norma NBR 12129 (MB-3470) e EB – 22. A preparação dos corpos de prova foi feita em moldes de aço inox (Figura 3.26), e a prensa (Figura 3.27) utilizada para execução do ensaio encontra-se conforme os padrões mínimos estabelecidos pela norma supracitada. Posicionou-se uma das faces, que não a superior, no centro da placa de ensaio, e aplicou-se uma carga continuamente, numa razão de 250 a 750 Newtons por superfície, até a ruptura dos corpos. O valor da resistência a compressão (RM), em mega pascal (MPa) é dado pela fórmula abaixo:

$$RM = P / S \quad (10)$$

Sendo:

RM = Resistência mecânica à compressão (MPa);

P = Carga de ruptura para os corpos de prova (Newtons);

S = Seção transversal de aplicação da carga (mm²);

A resistência média dos três corpos de prova é considerada o valor da resistência a compressão, desde que o resultado individual não ultrapasse o valor da média em 15%.



Figura 3.26 – Moldes cúbicos para confecção de corpos de prova (aresta 50 mm)



Figura 3.27 – Prensa hidráulica

3.6.6 Análise da microestrutura do gesso

Com intuito de avaliar o tamanho e morfologia dos cristais de gesso formulados, amostras desses foram depositadas sobre uma fita adesiva de carbono fixada em uma porta-amostra. Após sofrer deposição de uma fina camada de ouro, os materiais foram analisados por microscopia eletrônica de varredura empregando-se um aparelho da Jeol modelo *JSM 5600 LV* (Figura 3.28). As micrografias foram obtidas com ampliações variando com fator de ampliação de 3700 vezes. Esta análise foi realizada no Núcleo de Pesquisa em Ciências Ambientais – NPCiamb da Universidade Católica de Pernambuco.



Figura 3.28 – Microscópio eletrônico de varredura modelo: *JSM 5600 LV JEOL*

3.6.7 Avaliação da Dureza (D)

Para este ensaio foi utilizado um durômetro *GS709 Shore C (Woltest)* (Figura 3.29). Nesse ensaio, o bloco deve estar apoiado em uma superfície plana imprimindo a base de apoio perpendicularmente à face do bloco por 3 segundos, através de um medidor analógico é dado o resultado em N/mm².

Foi realizado para cada bloco três medidas por face em locais alternados, sendo este ensaio feito em doze corpos de prova para cada idade de ensaio, sendo um total de 36.

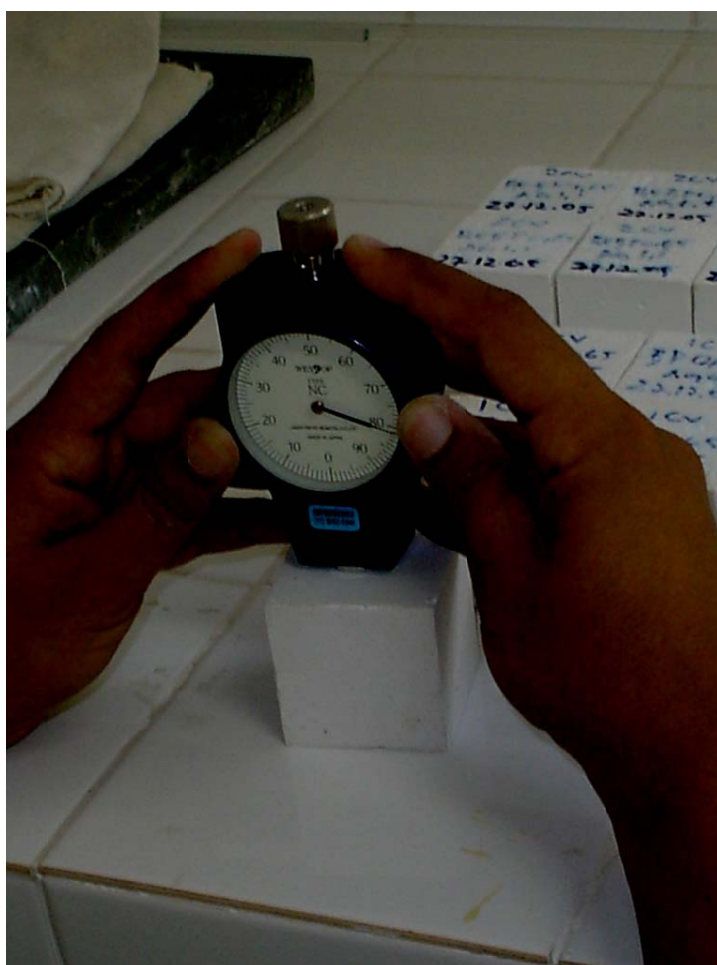


Figura 3.29 - Durômetro

3.6.8 Determinação de Módulo de Resistência à Flexão (RF)

A resistência ou tensão de ruptura à flexão representa a tensão máxima desenvolvida na superfície de uma barra quando sujeita a dobramento, e aplica-se aos materiais rígidos, ou seja, àqueles que não vergam excessivamente sob ação de uma carga. No teste de uma barra de dimensões padrões é apoiada pelas extremidades e no centro (Figura 3.30). A seguir o apoio central aumenta de peso e a força correspondente a uma dada deflexão é aplicada. Se o corpo de prova quebra, a força de deflexão na ruptura é então a registrada.

A resistência à tração na flexão das pastas foi determinada de acordo com a ISO 3051 (1974), por não existir norma brasileira para este ensaio. Neste ensaio, um carregamento central (P, em N) é aplicado ao corpo-de-prova prismático de 10 x 20 x 120 mm, que é posto sobre dois apoios com 100 mm de vão entre eles.

$$R_f = \frac{3PL}{2BH^2} \quad (12)$$

onde:

R_f = resistência à tração na flexão (MPa);

P = Carga de ruptura (N);

L = Distância entre eixos dos cutelos inferiores (mm);

B = Espessura dos corpos de prova (mm);

H = Altura dos corpos de prova (mm).

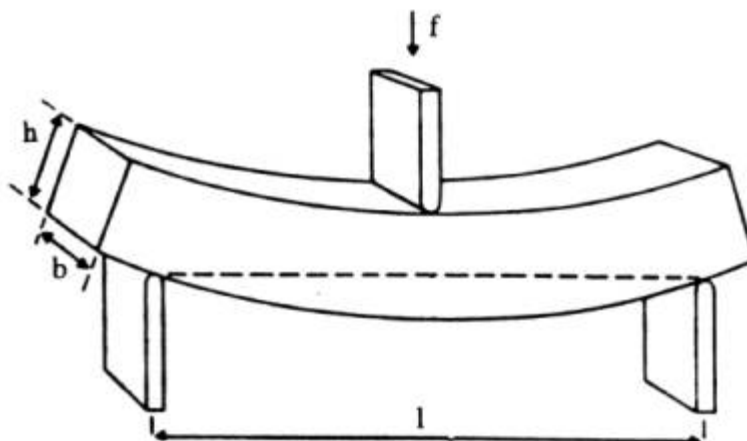


Figura 3.30 - Esquema adotado pelo método para medir a resistência à flexão de uma barra

3.6.9 Análise de Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros na região do infravermelho médio foram registrados utilizando o espectrofotômetro NIR/MID spectrum400 da marca Perkin Elmer (mostrado na Figura 3.31) e o acessório de reflectância total atenuada UATR. Para o registro dos espectros utilizou-se resolução 8 cm^{-1} e foram utilizadas 16 varreduras (SCANS).



Figura 3.31 - Espectrofotômetro NIR/MID spectrum 400 da marca Perkin Elmer

3.6.10 Determinação da Área Superficial e Tamanho de Poros

A técnica consiste em promover a adsorção do gás (nitrogênio) ao material pulverizado e previamente tratado em estação a vácuo. A adsorção é feita em seguida por inserção do gás sob pressão controlada para a estação de análise, à baixa temperatura. A área superficial e as características dos poros (tamanho e distribuição) são determinadas a partir da relação da quantidade de gás adsorvido/dessorvido e a pressão do gás (isoterma).

O equipamento utilizado é o Analisador de superfície e de tamanho de poros *Micromeritics ASAP 2420* (Figura 3.32). O modelo é equipado com 12 estações independentes de tratamento de amostras e 6 estações de análises que funcionam simultaneamente. Entre as técnicas disponíveis estão área de superfície BET (Brunauer, Emmet e Teller), isothermas de adsorção e dessorção, área de superfície de Langmuir, volume total de poros, área e volume de mesoporos BJH (Barrett, Joyner e Halenda).



Figura 3.32 - Analisador de Área Superficial e Tamanho de Poros da *Micromeritics*, modelo: ASAP 2420

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise granulométrica

A gipsita utilizada no presente trabalho foi proveniente do Pólo Gesso do Araripe (PGA), britada e moída pelos técnicos da SUPERGESSO S/A. A Figura 4.1 mostra os resultados das análises granulométricas das três cargas de gesso utilizadas neste trabalho cujos diâmetros médios estão apresentados abaixo foram determinados pelo modelo de *Sauter*.

$$D_{\text{médio}} (\text{carga 1}) = 240,4 \pm 2,91 \text{ } \mu\text{m};$$

$$D_{\text{médio}} (\text{carga 2}) = 223,6 \pm 3,01 \text{ } \mu\text{m};$$

$$D_{\text{médio}} (\text{carga 3}) = 215,9 \pm 3,20 \text{ } \mu\text{m}.$$

Os valores médios dos diâmetros representativos das cargas foram considerados estatisticamente semelhantes.

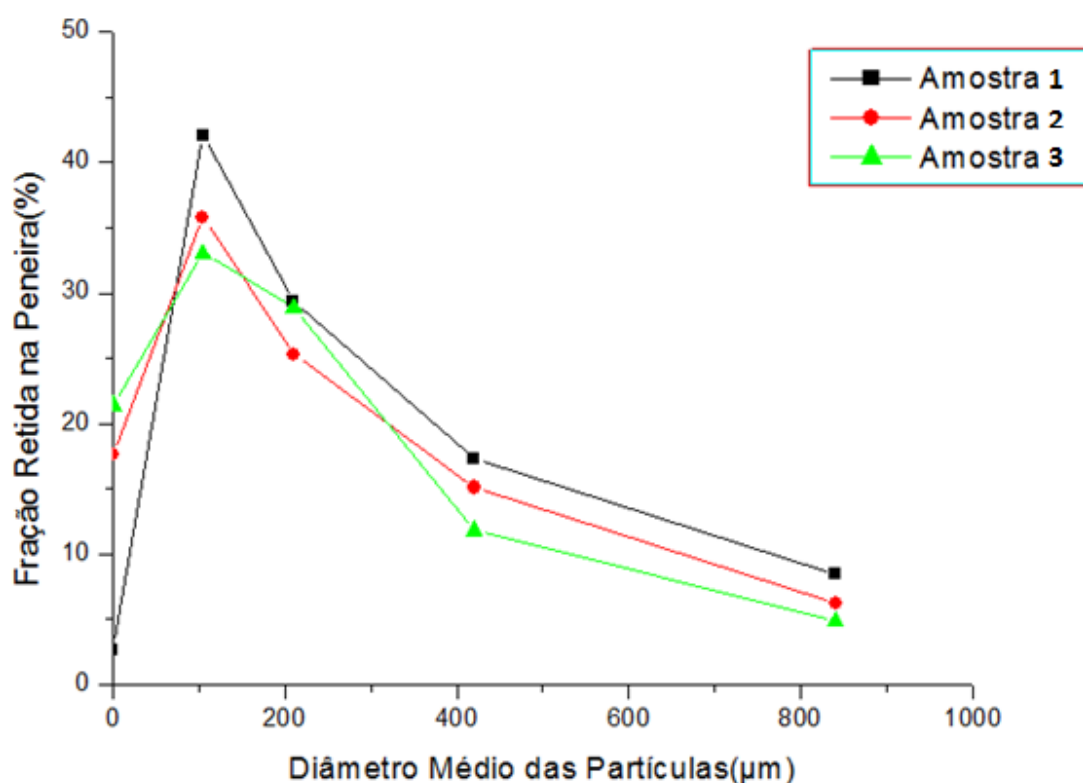


Figura 4.1 – Análise Granulométrica das cargas de gipsita (amostra 1), mistura gipsita/resíduo (amostra 2) e resíduos de gesso (amostra 3)

Os resultados a seguir serão apresentados em duas etapas: a primeira referente à determinação do melhor teor de umidificação dos gases de combustão, que foi responsável pela pressão de vapor d'água no interior do forno, fazendo com que a desidratação dos cristais de gipsita ocorra de forma mais branda. Foram utilizadas umidificações (percentagem de massa de água/massa de sólido) de 5%, 7%, 9% e 11% . A segunda fase foi referente à caracterização do gesso com o melhor teor de umidificação em relação a outros tipos de gesso comerciais.

4.2 Definição do Melhor Teor de Umidificação

Para a definição do melhor teor de umidificação foi utilizado o minério da gipsita (carga A) como matéria-prima para a produção de gesso, alterando-se os percentuais de umidificação. Após essa definição foi utilizada para alimentação do forno rotativo piloto a mistura gipsita/resíduo (carga B) e resíduos de gesso oriundos da construção civil (carga C).

Foram realizados estudos com os seguintes percentuais de água (percentagem de massa de água/massa de sólido): 5%, 7%, 9% e 11%. Esses percentuais para umidificação da carga foram adicionados para manter as condições de desidratação sob pressão acima da atmosférica. Num forno projetado para este fim, esse percentual de adição de água seria substituído pela retenção da água liberada pela reação no ambiente de reação, provavelmente com auxílio de uma válvula de alívio de pressão (MONÇÃO JÚNIOR, 2008).

4.3 Tratamento Estatístico da Primeira Etapa

As análises estatísticas exploratórias dos dados das Tabelas A1 a A6, contidas nos apêndice I deste trabalho, foram realizadas inicialmente com o auxílio dos gráficos do tipo dispersão mostrados pelas Figuras 4.2 a 4.7. Para isso, utilizou-se o software STATISTICA da StatSoftware, Versão 6.0 em todo o percurso das referidas análises (OLIGARI; PACHECO, 2004).

As Figuras 4.2 e 4.3 mostram que a umidade (limite máximo estabelecido pela NBR 13207 de 1,3%) e o grau de hidratação de gesso na saída do forno são respectivamente proporcionais aos teores de umidificação da carga. Já as Figuras 4.4 e 4.7 apresentam decréscimos da massa unitária e da resistência mecânica de compressão, respectivamente, em função do teor de umidificação da carga.

As Figuras 4.5 e 4.6 evidenciam que existe uma redução do tempo de trabalhabilidade, ou seja, diferença entre os tempos de pega final e inicial, do teor de umidificação de 5% (24

minutos) a 7% (quinze minutos), mantendo-se praticamente constante até 9% e posteriormente torna a crescer para um teor de 11% (22 minutos).

Observando-se as normas correspondentes, todas as propriedades estudadas anteriormente ficaram acima dos limites mínimos requeridos (indicados em linha vermelha).

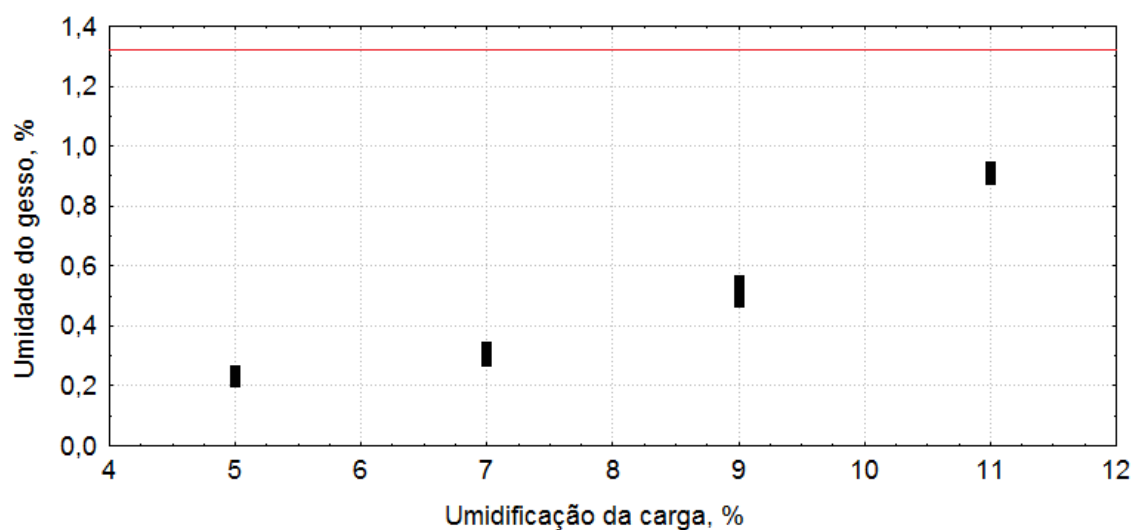


Figura 4.2 – Gráfico da Umidade do gesso em função da umidificação

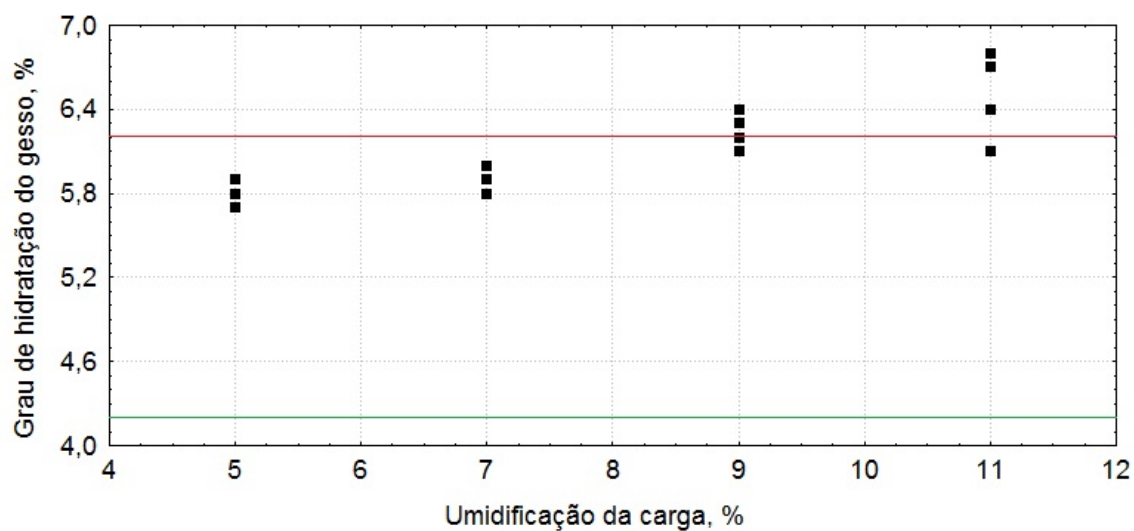


Figura 4.3 – Gráfico do Grau de Hidratação do gesso em função da umidificação

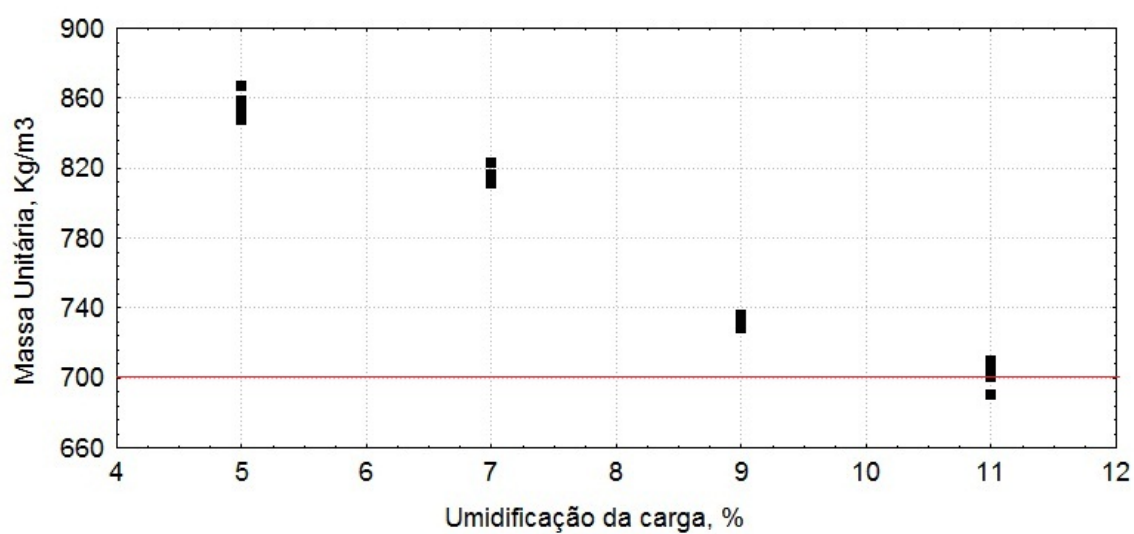


Figura 4.4 – Gráfico da Massa Unitária do gesso em função da umidificação

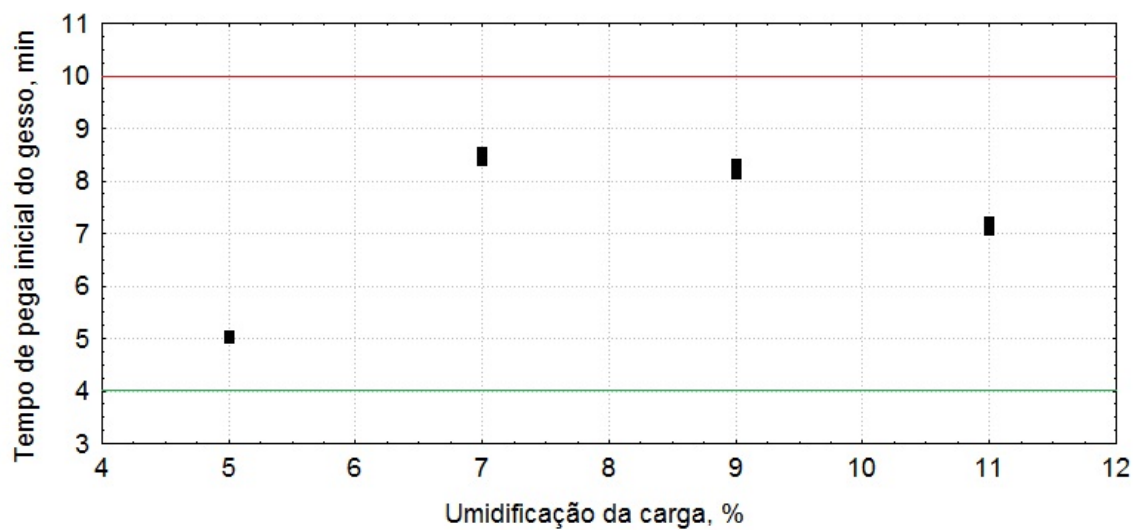


Figura 4.5 – Gráfico do Tempo de Pega Inicial do gesso em função da umidificação

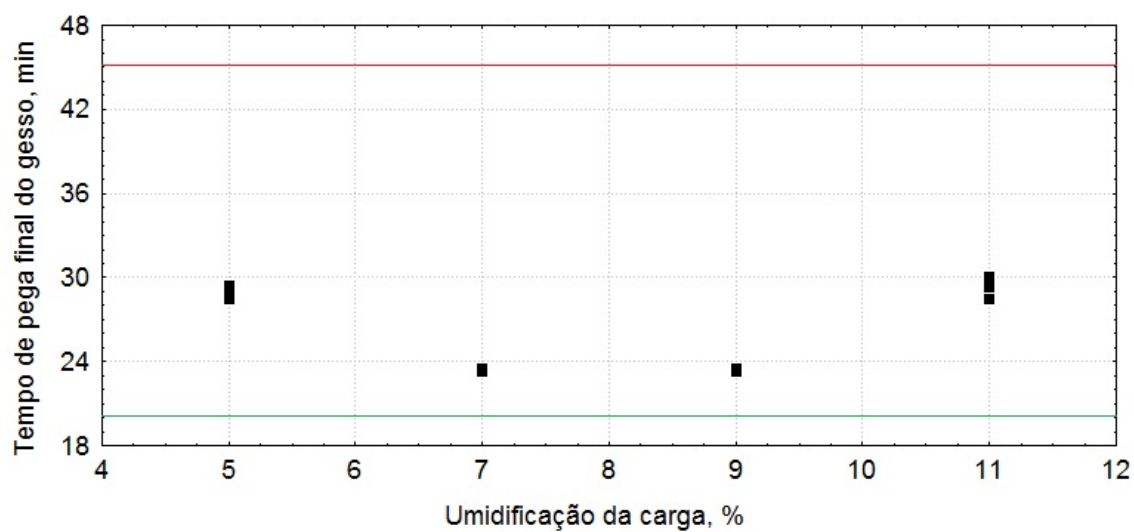


Figura 4.6 – Gráfico do Tempo de Pega Final do gesso em função da umidificação

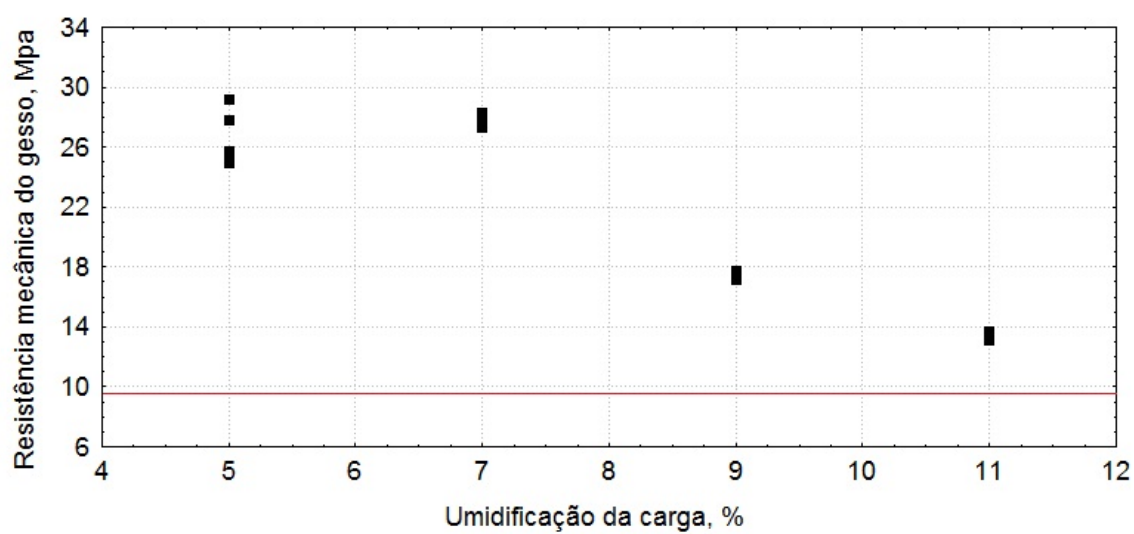


Figura 4.7 – Gráfico da Resistência Mecânica do gesso em função da umidificação

As Figuras de 4.8 a 4.13 ilustram através de gráficos do tipo caixa (*Box-Plot*) se os valores obtidos para os tratamentos podem ser considerados pertencentes a grupos distintos de dados. Os desvios representados por barras adicionadas aos primeiro e terceiro quartis indicam aparentemente a existência de grupos distintos compostos por cada tratamento. A Tabela 4.1 foi confeccionada para resumir a desigualdade e igualdade entre os tratamentos vistos pelos gráficos do tipo *Box-Plot*.

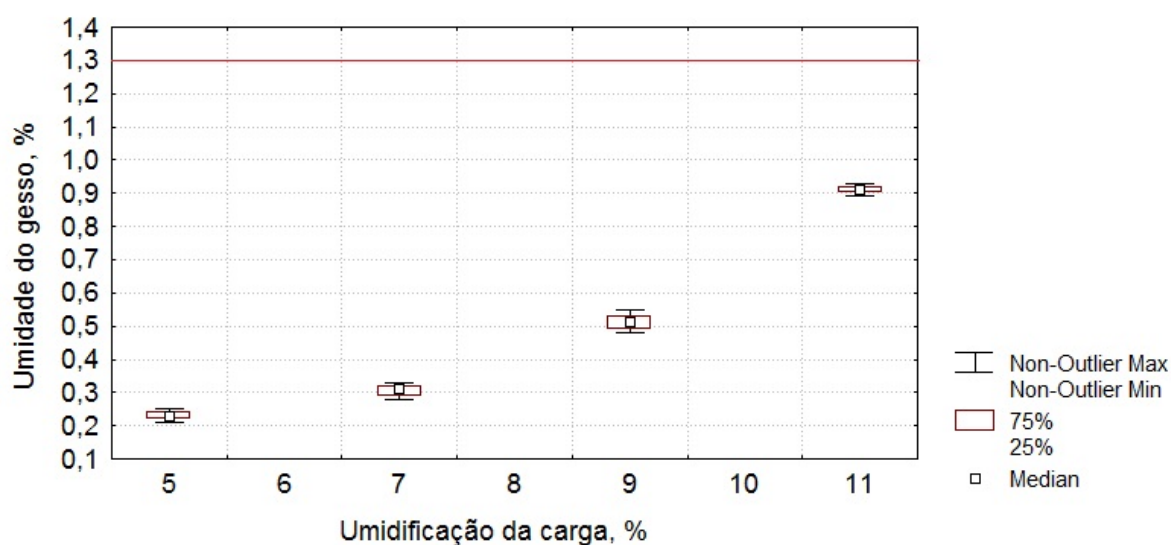


Figura 4.8 – Umididade do gesso na saída do forno em função da umidificação da carga em gráfico do tipo *Box-Plot*

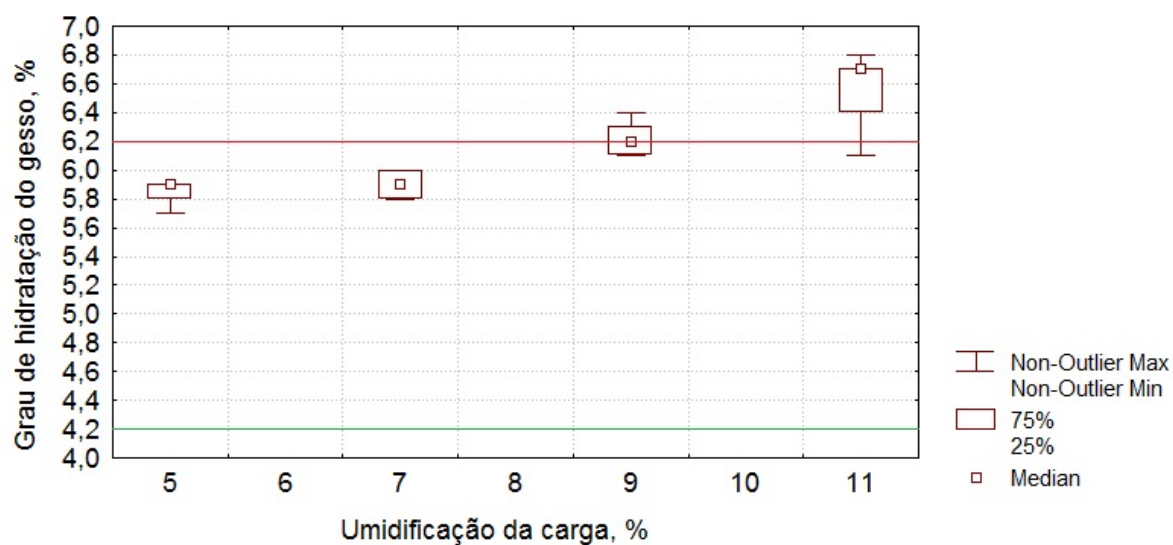


Figura 4.9 – Grau de Hidratação do gesso na saída do forno em função da umidificação da carga em gráfico do tipo *Box-Plot*

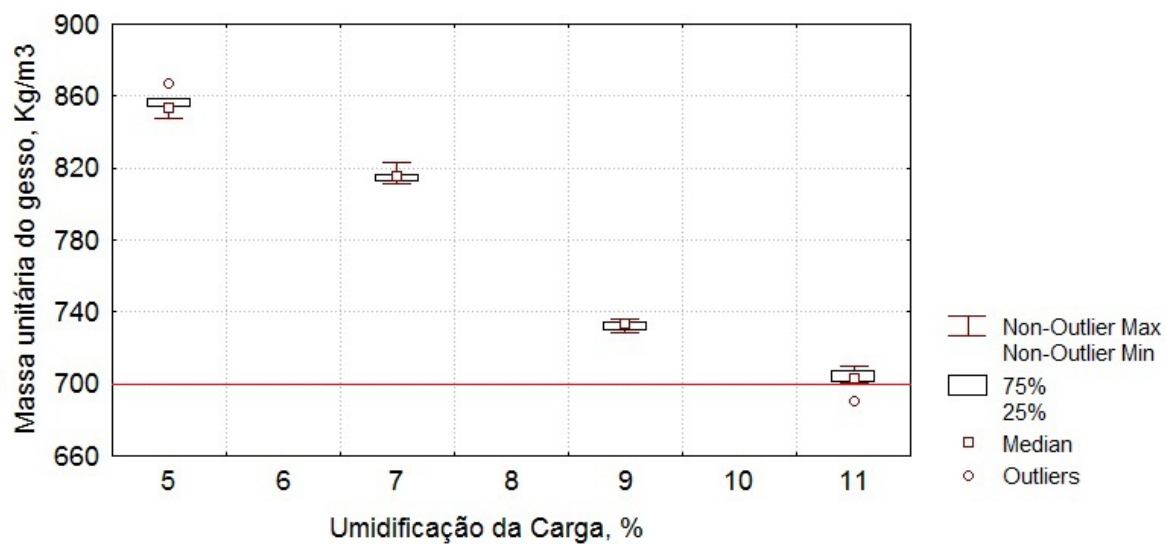


Figura 4.10 – Massa Unitária do gesso na saída do forno em função da umidificação da carga em gráfico do tipo *Box-Plot*

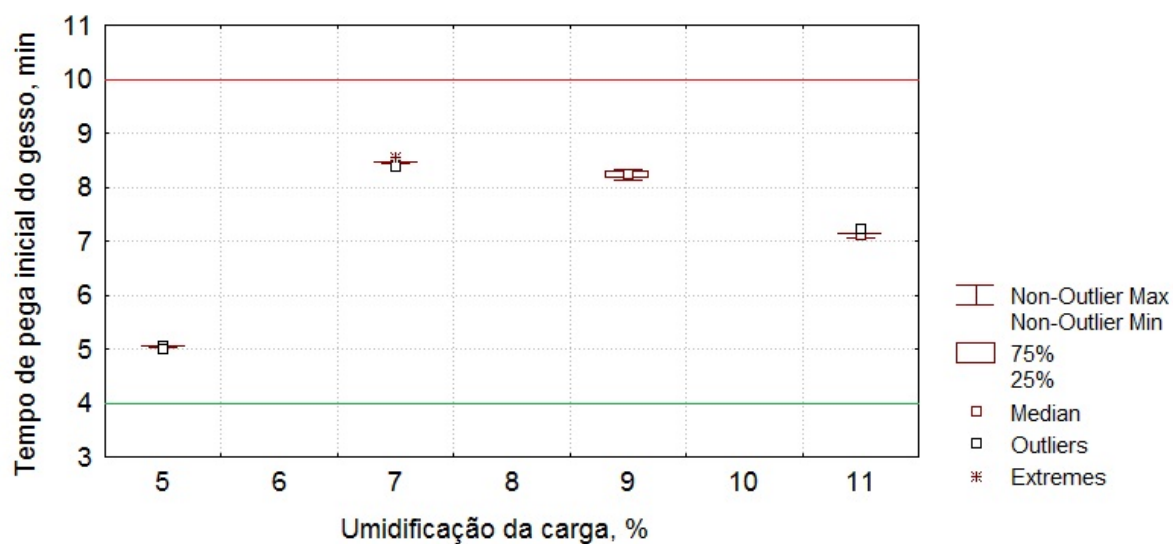


Figura 4.11 – Tempo de Pega Inicial do gesso na saída do forno em função da umidificação da carga em gráfico do tipo *Box-Plot*

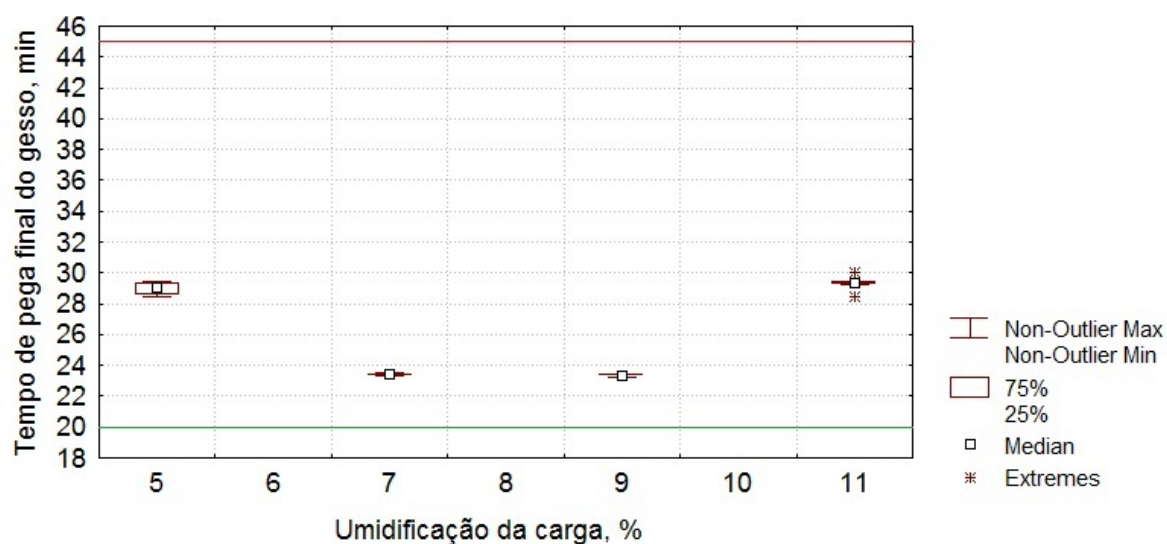


Figura 4.12 – Tempo de Pega Final do gesso na saída do forno em função da umidificação da carga em gráfico do tipo *Box-Plot*

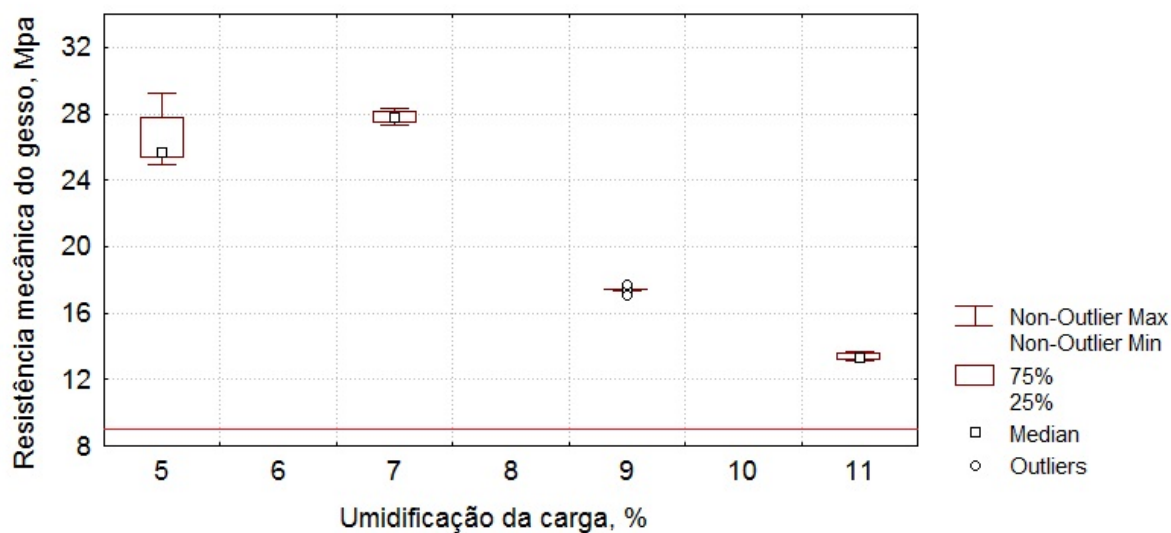


Figura 4.13 – Resistência Mecânica de Compressão do gesso na saída do forno em função da umidificação da carga em gráfico do tipo *Box-Plot*

Tabela 4.1 – Igualdades dos tratamentos por propriedade

Propriedade	5%	7%	9%	11%
Umidade	-	-	-	-
Grau de hidratação	7%	5%	11%	9%
Tempo de pega inicial	-	-	-	-
Tempo de pega final	11%	9%	7%	5%
Resistência à compressão	7%	5%		

Para pesquisar sobre a existência de diferenças significativas entre as médias dos tratamentos para as diferentes propriedades foram realizadas análises de variâncias. A Tabela de ANOVA (Tabela 4.2) resume essas diferenças nas diferentes propriedades do gesso na saída do forno. Os critérios utilizados foram os dos valores de p e da constante de Fisher-Snadecor (BOX, 1973).

Tabela 4.2 – Análise de variância (ANOVA) para os diferentes tratamentos

Caracterização	F	p-valor
Umidade	1060,34	0,000000
Grau de hidratação	1060,34	0,000000
Massa unitária	710,680	0,000000
Tempo de pega inicial	3406,61	0,000000
Tempo de pega final	409,86	0,000000
Resistência à compressão	266,73	0,000000

Foi visto que o teste com as médias dos quatro tratamentos mostrou existir diferença entre os mesmos para as diferentes propriedades. Porém, não se sabe ainda se a média do tratamento 1 é igual ou diferente do 2, do 3, ou do 4, ou seja, se existem diferenças, mas não se pode dizer entre quais médias. O teste de Tukey aplicado aos referidos dados para indicar essas diferenças, caso existam, completando a análise, comparando e mostrando então, o resultado de todas as combinações de pares de médias (Tabela 4.3).

O teste de Tukey faz a comparação entre as médias do tratamento ao nível de 5% ($p < 0,05$). Observando então esse tipo de critério na Tabela 4.3, para cada propriedade do gesso nos tratamentos de 5%, 7%, 9% e 11%, pode-se alcançar os seguintes resultados:

- as médias de umidade obtidas pelos diferentes tratamentos são todas diferentes;
- as médias de grau de hidratação somente a obtida por tratamento de 11% difere das demais;
- as médias de massa unitária pelos diferentes tratamentos são todas diferentes;
- as médias de tempo de pega inicial são todas diferentes para os diferentes tratamentos;
- as médias de tempo de pega final só a de tratamento de 11% é diferente das demais e;

- as médias de resistência à compressão são iguais para os tratamentos de 5% e 7%, sendo que as de 9% e 11% são diferentes entre si e para as demais.

Sendo um dos objetivos principais deste trabalho a produção de gesso de melhor qualidade, com resistência mecânica superior ao gesso beta convencionalmente produzido no Pólo Gesseiro do Araripe, atribuiu-se ao critério de melhor resistência mecânica um maior peso para a escolha de um melhor teor de umidificação da carga. Dessa forma uma umidificação de cerca de 7% promove um gesso de melhor resistência e diferenciada dos demais.

Tabela 4.3 – Teste de Tukey dos resultados da caracterização do gesso

Probabilities for Post Hoc Tests MAIN EFFECT: UMIDIF					
Umidade	Umificação (%)	{1}	{2}	{3}	{4}
		0,2300000	0,3060000	0,5120000	0,9100000
	5 {1}		0,000333	0,000185	0,000185
	7 {2}	0,000333		0,000185	0,000185
	9 {3}	0,000185	0,000185		0,000185
	11 {4}	0,000185	0,000185	0,000185	
Grau de hidratação	Umificação (%)	{1}	{2}	{3}	{4}
		5,840000	5,900000	6,220000	6,540000
	5 {1}		0,944629	0,014287	0,000216
	7 {2}	0,944629		0,042555	0,000219
	9 {3}	0,014287	0,042555		0,042555
	11 {4}	0,000216	0,000290	0,042555	
Massa unitária	Umificação (%)	{1}	{2}	{3}	{4}
		856,1200	815,7200	732,3400	702,2400
	5 {1}		0,000185	0,000185	0,000185
	7 {2}	0,000185		0,000185	0,000185
	9 {3}	0,000185	0,000185		0,000186
	11 {4}	0,000185	0,000185	0,000186	
Tempo de pega inicial	Umificação (%)	{1}	{2}	{3}	{4}
		5,034000	8,450000	8,232000	7,136000
	5 {1}		0,000185	0,000185	0,000185
	7 {2}	0,000185		0,000322	0,000185
	9 {3}	0,000185	0,000322		0,000185
	11 {4}	0,000185	0,000185	0,000185	
Tempo de pega final	Umificação (%)	{1}	{2}	{3}	{4}
		28,98600	23,41600	23,37200	29,31200
	5 {1}		0,000185	0,000185	0,515292
	7 {2}	0,000185		0,997545	0,000185
	9 {3}	0,000185	0,997545		0,000185
	11 {4}	0,515292	0,000185	0,000185	
Resistência mecânica	Umificação (%)	{1}	{2}	{3}	{4}
		26,58000	27,78000	17,36000	13,36000
	5 {1}		0,239854	0,000185	0,000185
	7 {2}	0,239854		0,000185	0,000185
	9 {3}	0,000185	0,000185		0,000209
	11 {4}	0,000185	0,000185	0,000209	

4.4 Caracterização do Gesso com Melhor Teor de Umidificação

Para uma caracterização e comparação de gessos com umidificação da carga de 7%, condição escolhida no item anterior, com gessos comerciais foram atribuídas as seguintes denominações:

Amostra 1: gesso alfa comercial

Amostra 2: gesso oriundo de 100% gipsita e 7% de umidificação

Amostra 3: gesso oriundo de 88% gipsita e 7% de umidificação

Amostra 4: gesso oriundo de 100% resíduo e 7 % de umidificação

Amostra 5: gesso beta comercial

Todas as análises seguintes foram feitas em triplicatas.

As análises estatísticas exploratórias dos dados das Tabelas contidas nos apêndice II deste trabalho (A7 a A12) foram realizadas inicialmente com o auxílio dos diagramas de dispersão mostrados pelas Figuras 4.14 a 4.19. Para isso, utilizou-se o software STATISTICA da StatSoftware, Versão 6.0 em todo o percurso das referidas análises (OLIGARI; PACHECO, 2004).

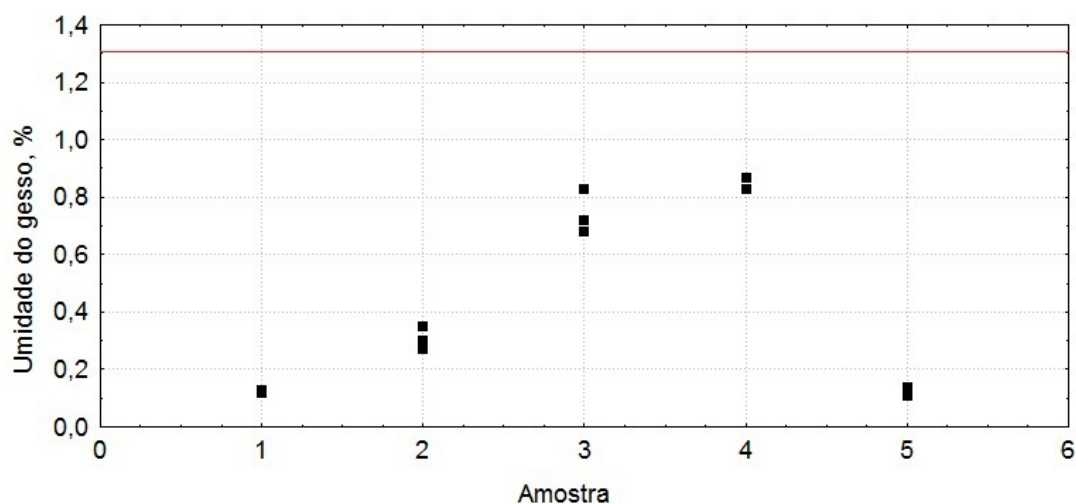


Figura 4.14 – Gráfico da Umidade do gesso *versus* amostra

A Figura 4.14 mostra uma proporcionalidade bem definida entre a umidade do gesso produzido e as amostras de gesso. Dessa forma o limite máximo especificado pela norma sobre

gesso deverá ser um parâmetro responsável para indicar os melhores resultados. Como o valor máximo é de 1,3 % (linha vermelha), todos os valores encontram-se na faixa desejada.

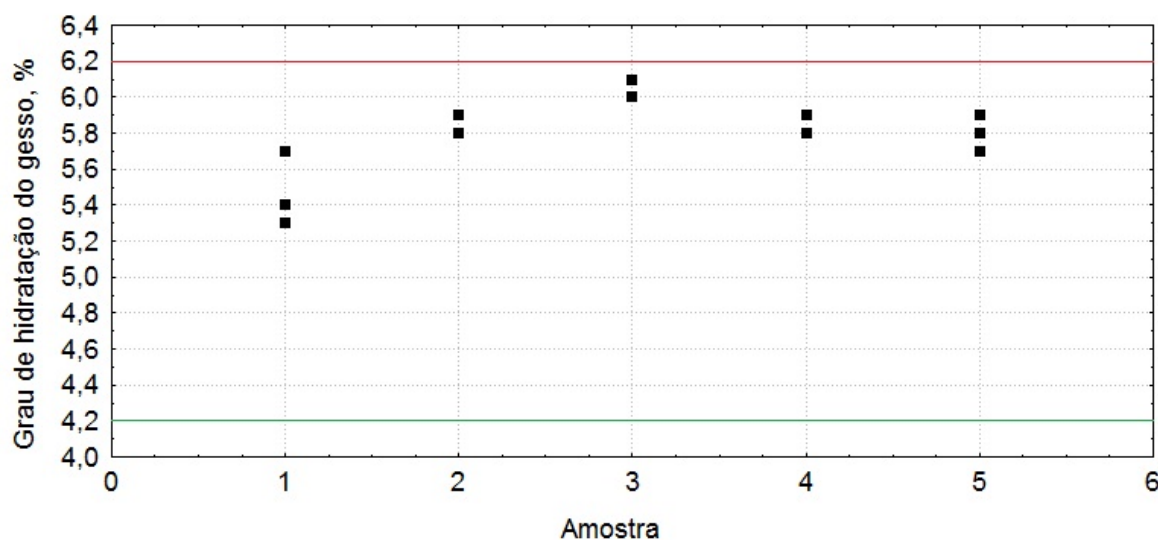


Figura 4.15 – Gráfico do Grau de Hidratação do gesso *versus* amostra

A Figura 4.15 mostra uma proporcionalidade bem definida entre o grau de hidratação do gesso produzido e as amostras de gesso. Podemos observar que todas as amostras encontraram-se dentro do limite máximo e mínimo da norma NBR 13207, cujos valores máximos e mínimos são, respectivamente, 4,2 (linha verde) e 6,2% (linha vermelha), onde observamos que todos os resultados encontram-se dentro desses limites.

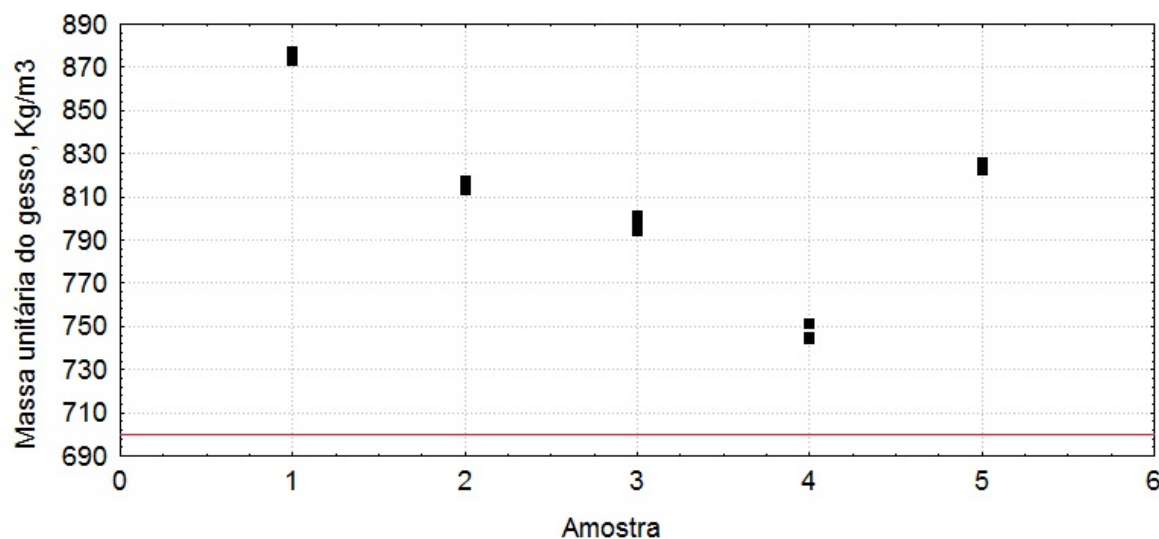


Figura 4.16 – Gráfico da Massa Unitária do gesso *versus* amostra

A Figura 4.16 ilustra os resultados da massa unitária das amostras de gesso, cujo limite mínimo estabelecido pela norma NBR 13207 é de 700 kg/m^3 (linha vermelha). Podemos observar que todas as amostras encontram com níveis superiores aos estabelecidos pela referida norma.

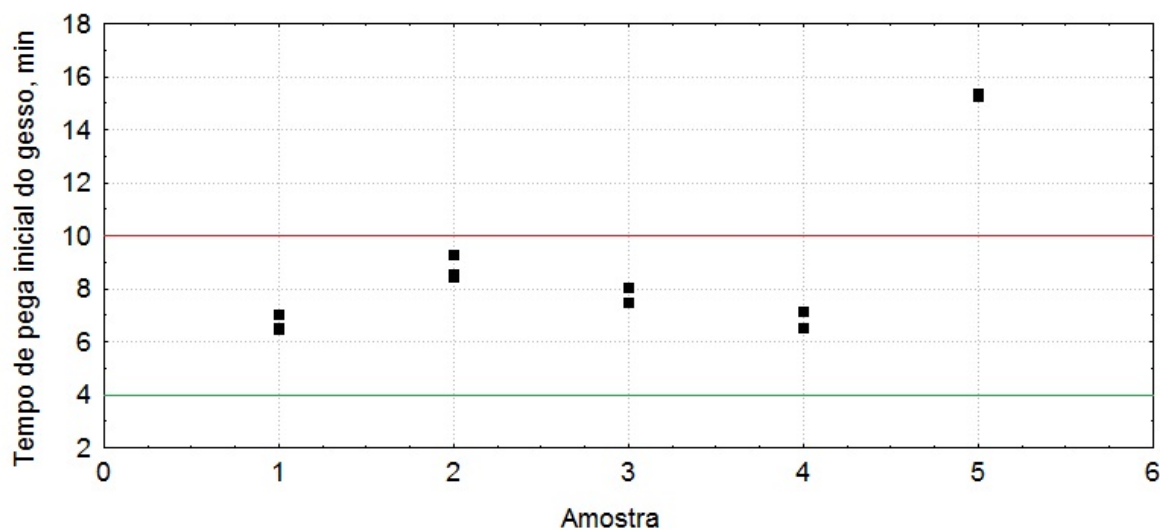


Figura 4.17 – Gráfico do Tempo de Pega Inicial do gesso versus amostra

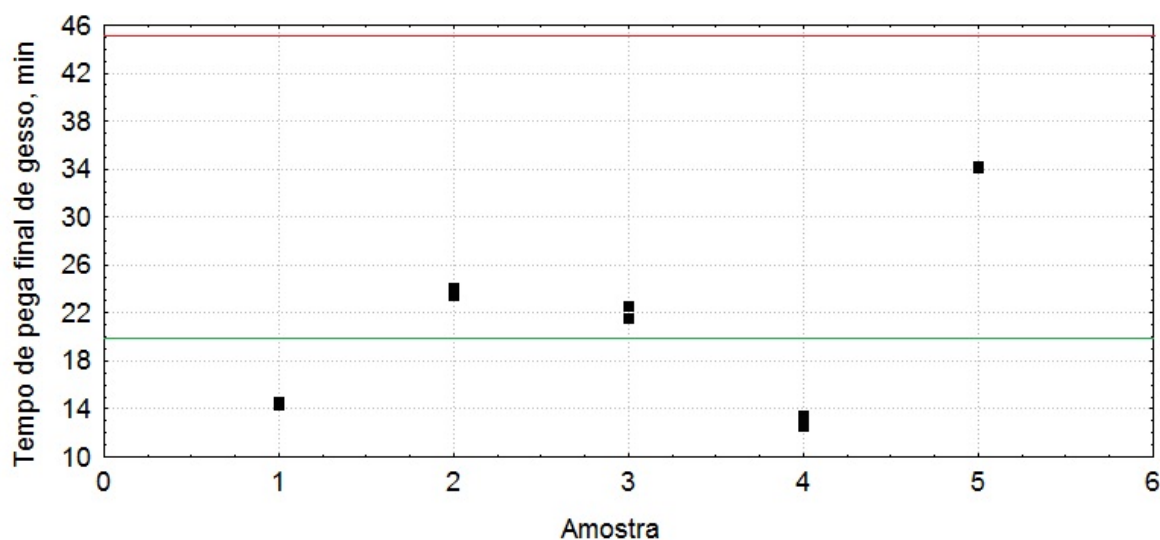


Figura 4.18 – Gráfico do Tempo de Pega Final do gesso *versus* amostra

As Figuras 4.17 a 4.18 mostram que existe uma redução do tempo de trabalhabilidade, ou seja, diferença entre os tempos de pega final e inicial, do teor de umidificação de 5% (24 minutos) a 7% (15 minutos), mantendo-se praticamente constante até 9% e posteriormente torna a crescer para um teor de 11% (22 minutos).

Observando-se as normas correspondentes, todas as propriedades estudadas anteriormente ficaram acima dos limites mínimos requeridos.

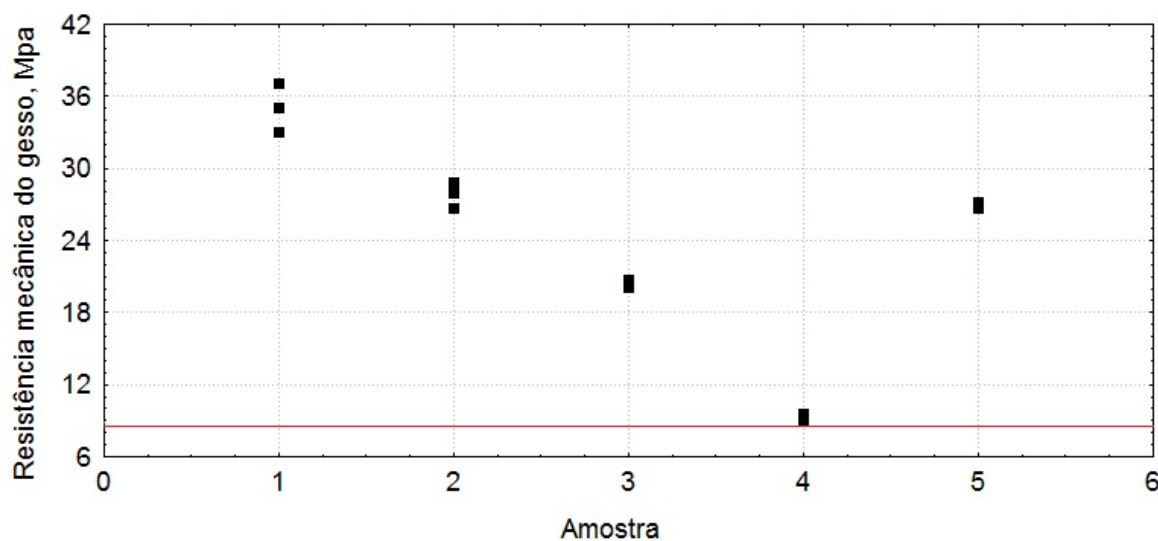


Figura 4.19 – Gráfico da Resistência Mecânica do gesso *versus* amostra

A Figura 4.19 mostra que todos os valores encontram-se superiores aos valores mínimos (8,4 Mpa) na norma NBR 13207.

As Figuras 4.20 a 4.25 ilustram o posicionamento dos 4 tipos de tratamento dentro de cada grupo. Apesar de diferenças nessas tendências, os desvios representados por barras adicionadas aos primeiro e terceiro quartis indicam aparentemente a existência de grupos distintos compostos por cada tratamento.

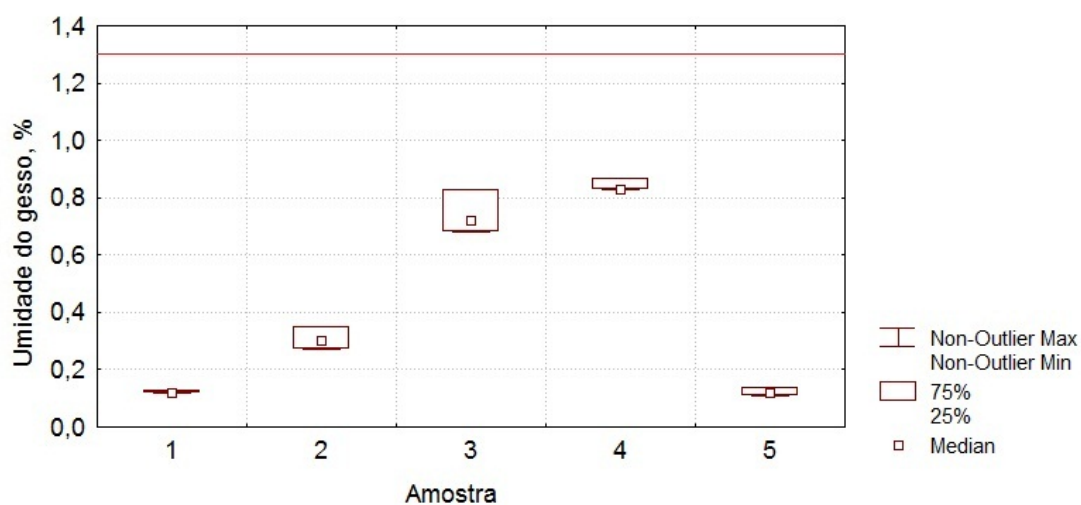


Figura 4.20 – Umidade do gesso na saída do forno *versus* amostra em gráfico do tipo *Box-Plot*

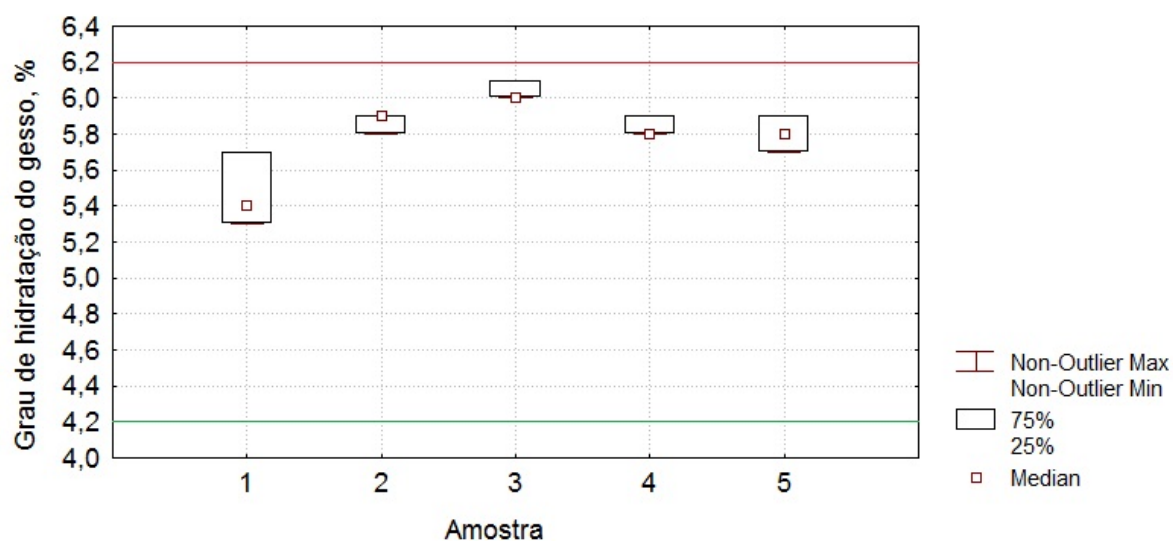


Figura 4.21 – Grau de Hidratação do gesso na saída do forno *versus* amostra em gráfico do tipo *Box-Plot*

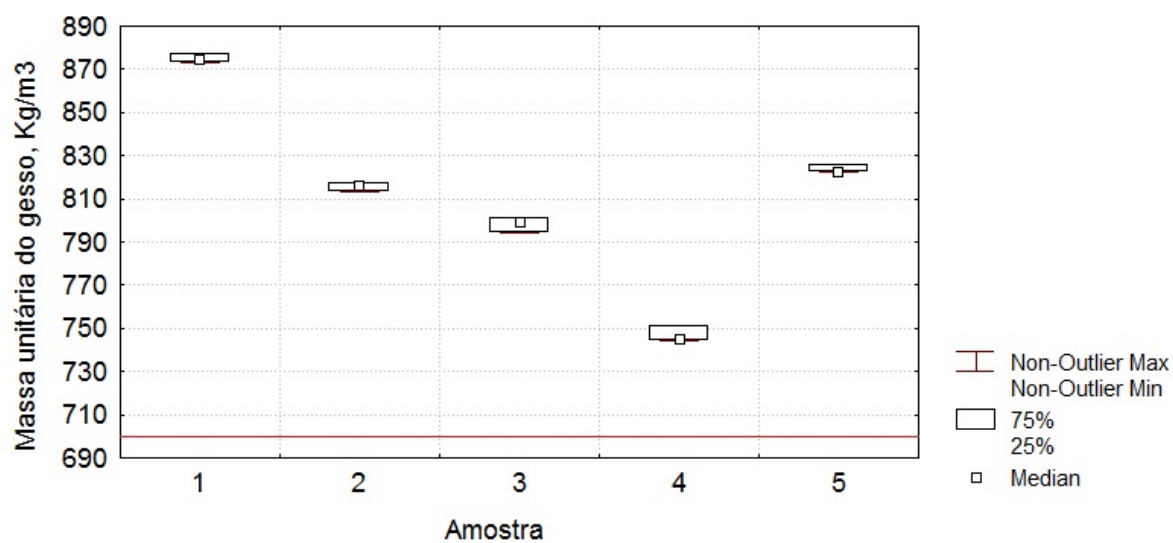


Figura 4.22 – Massa Unitária do gesso na saída do forno *versus* amostra em gráfico do tipo *Box-Plot*

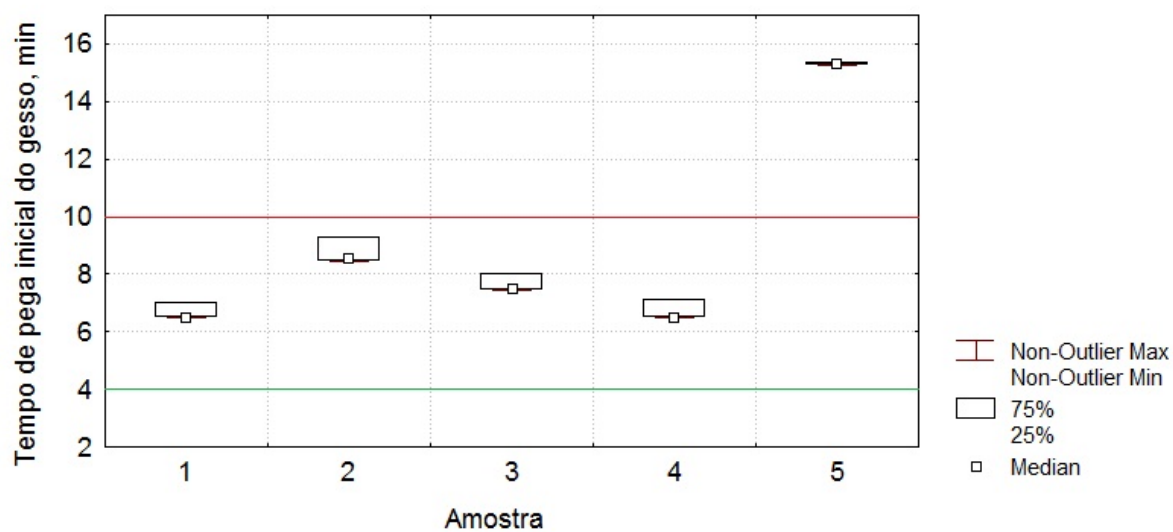


Figura 4.23 – Tempo de Pega Inicial do gesso na saída do forno *versus* amostra em gráfico do tipo *Box-Plot*

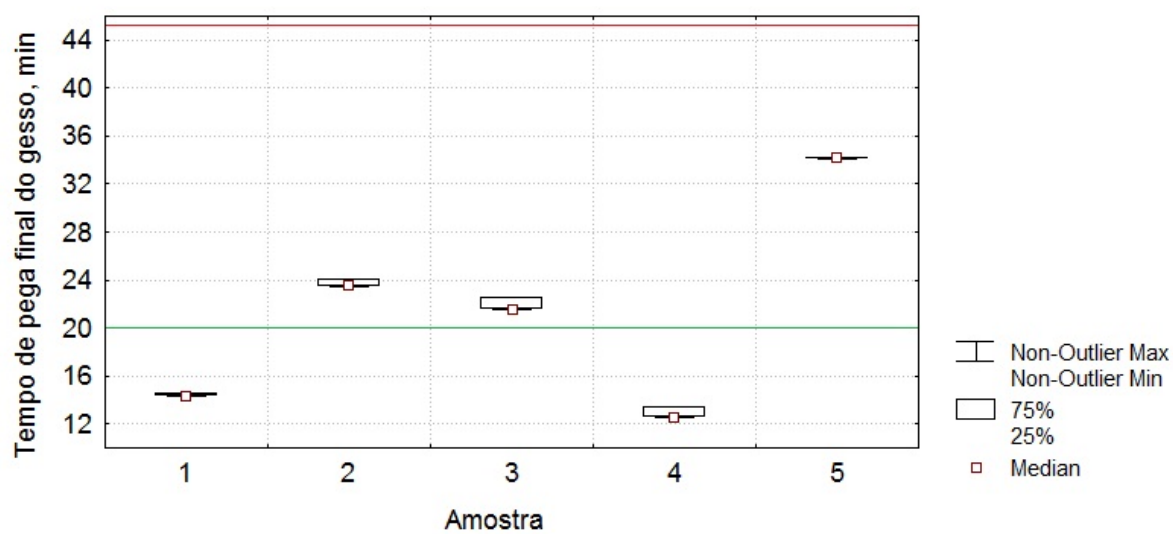


Figura 4.24 – Tempo de Pega Final do gesso na saída do forno *versus* amostra em gráfico do tipo *Box-Plot*

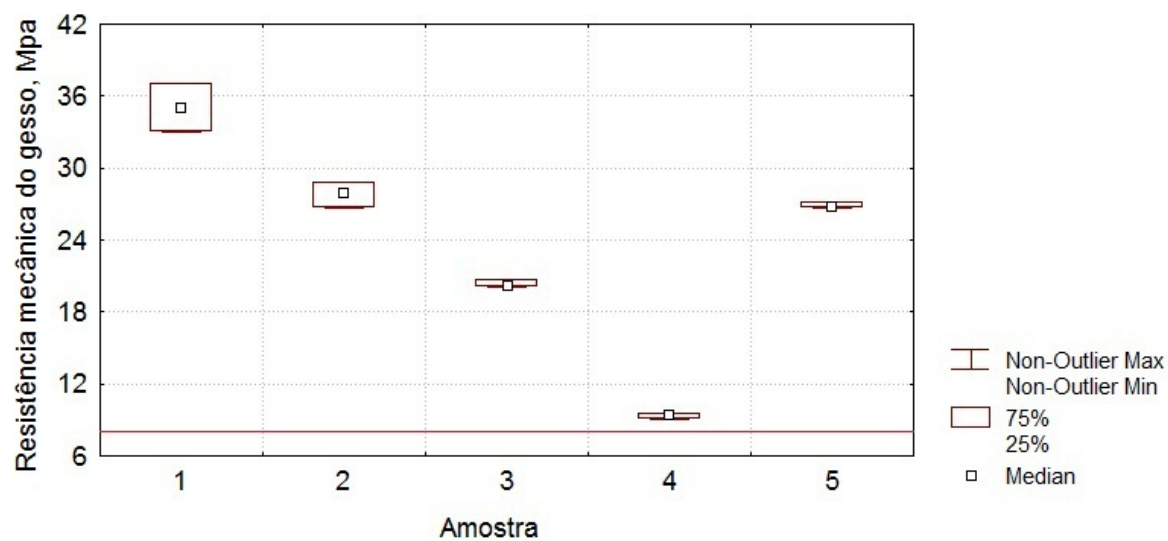


Figura 4.25 – Resistência Mecânica de compressão do gesso na saída do forno *versus* amostra em gráfico do tipo *Box-Plot*

4.4.1 Aplicação da ANOVA aos dados

Tabela 4.4 – Análise de variância (ANOVA) para os resultados da caracterização do gesso

<i>Caracterização</i>	<i>F</i>	<i>p-valor</i>
Umidade	209,1890	0,000000
Grau de hidratação	10,13158	0,001522
Massa unitária	797,8771	0,000000
Tempo de pega inicial	350,3125	0,000000
Tempo de pega final	409,8608	0,000000
Resistência mecânica	1627,405	0,000000

Os valores de F e p mostraram na Tabela de ANOVA (Tabela 4.4) para a umidade do gesso na saída do forno que existe diferença significativa entre as médias dos tratamentos ao nível de significância de 0,05.

O teste seguinte (Teste de Tukey) foi necessário para indicar a diferença, pois completa a análise, comparando e mostrando então, o resultado de todas as combinações de pares de médias.

Tabela 4.5 – Teste de Tukey dos resultados da caracterização do gesso

Probabilities for Post Hoc Tests MAIN EFFECT: UMIDIF						
Umidade	AMOSTRA	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}
		0,1233333	0,3060000	0,7433333	0,8433333	0,1233333
	1 {1}		0,002118	0,000176	0,000176	1,000000
	2 {2}	0,002118		0,000176	0,000176	0,002118
	3 {3}	0,000176	0,000176		0,081424	0,000176
	4 {4}	0,000176	0,000176	0,081424		0,000176
	5 {5}	1,000000	0,002118	0,000176	0,000176	
Grau de hidratação	AMOSTRA	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}
		5,466667	5,866667	6,03333	5,833333	5,800000
	1 {1}		0,009893	0,000895	0,017072	0,029773
	2 {2}	0,009893		0,417188	0,995713	0,945703
	3 {3}	0,000895	0,417188		0,262848	0,157279
	4 {4}	0,017072	0,995713	0,262848		0,995713
	5 {5}	0,029773	0,945703	0,157279	0,995713	
Massa unitária	AMOSTRA	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}
		875,1334	815,7333	798,2667	746,9000	823,667
	1 {1}		0,000176	0,000176	0,000176	0,000176
	2 {2}	0,000176		0,000285	0,000176	0,040729
	3 {3}	0,000176	0,000285		0,000176	0,000177
	4 {4}	0,000176	0,000176	0,000176		0,000176
	5 {5}	0,000176	0,040729	0,000177	0,000176	
Tempo de pega inicial	AMOSTRA	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}
		6,670000	8,710000	7,646667	6,700000	15,31667
	1 {1}		0,000299	0,032698	0,999963	0,000176
	2 {2}	0,000299		0,020087	0,000319	0,000176
	3 {3}	0,032698	0,020087		0,038740	0,000176
	4 {4}	0,999963	0,000319	0,038740		0,000176
	5 {5}	0,000176	0,000176	0,000176	0,000176	
Tempo de pega final	AMOSTRA	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}
		14,4233	23,68333	21,86333	12,82333	34,17000
	1 {1}		0,000176	0,000176	0,002419	0,000176
	2 {2}	0,000176		0,000986	0,000176	0,000176
	3 {3}	0,000176	0,000986		0,000176	0,000176
	4 {4}	0,002419	0,000176	0,000176		
	5 {5}	0,000176	0,000176	0,000176	0,000176	
Resistência mecânica	AMOSTRA	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}
		35,00000	27,80000	20,33333	9,333333	26,90000
	1 {1}		0,000203	0,000176	0,000176	0,000182
	2 {2}	0,000203		0,000193	0,000176	0,818545
	3 {3}	0,000176	0,000193		0,000176	0,000253
	4 {4}	0,000176	0,000176	0,000176		0,000176
	5 {5}	0,000182	0,818545	0,000253	0,000176	

O teste de Tukey faz a comparação entre as médias do tratamento ao nível de 5% ($p < 0,05$). Observando então esse tipo de critério na Tabela 4.5, para cada propriedade do gesso nos tratamentos das amostras de 1 a 5, pode-se alcançar os seguintes resultados:

- as médias de umidade são iguais para os tratamentos da amostra 1 com a amostra 5; da amostra 3 com a amostra 4;
- as médias de grau de hidratação somente a obtida por tratamento da amostra 1 difere das demais;
- as médias de massa unitária pelos diferentes tratamentos são todas diferentes;
- as médias de tempo de pega inicial só a de tratamento da amostra 1 é igual ao da amostra 4;
- as médias de tempo de pega final pelos diferentes tratamentos são todas diferentes;
- as médias de resistência à compressão são iguais para os tratamentos das amostras 2 e 5 e são diferentes entre si e para as demais.

4.4.2 Caracterizações Complementares das Amostras de Gesso

Os resultados das análises térmicas diferencial das amostras de gesso estão ilustrados na Figura 4.26, esses resultados correspondem a qualquer evento químico ou físico que absorva ou libere calor.

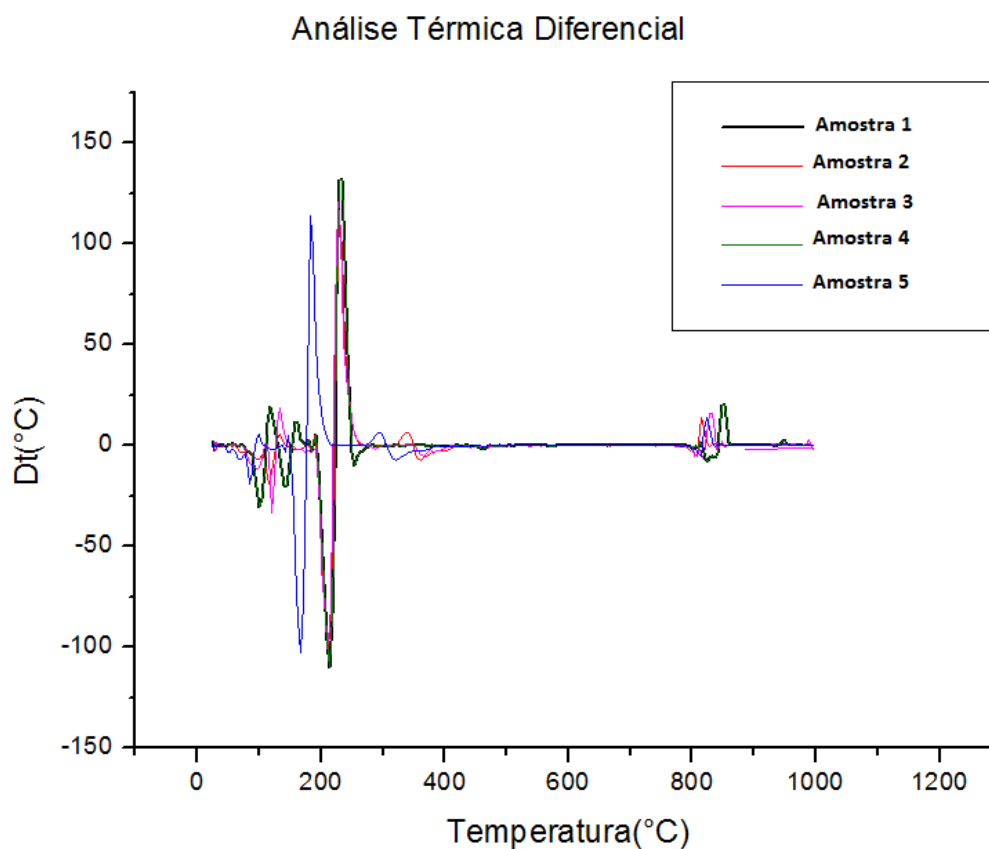


Figura 4.26 –Análise térmica diferencial das amostras de gesso

O primeiro pico representa a reação de formação da bassanita e anidrita III, esses picos também podem ser interpretados como sendo a modificação da estrutura cristalina do material que ocorre entre 100°C e 130°C, onde podemos observar a perda de água estrutural. O segundo pico refere-se à perda de água estrutural de forma mais expressiva.

Na Figura 4.27 podemos observar os resultados da análise termogravimétrica das amostras de gesso, nessa análise são quantificadas as perdas de massa existente nos processos exotérmicos.

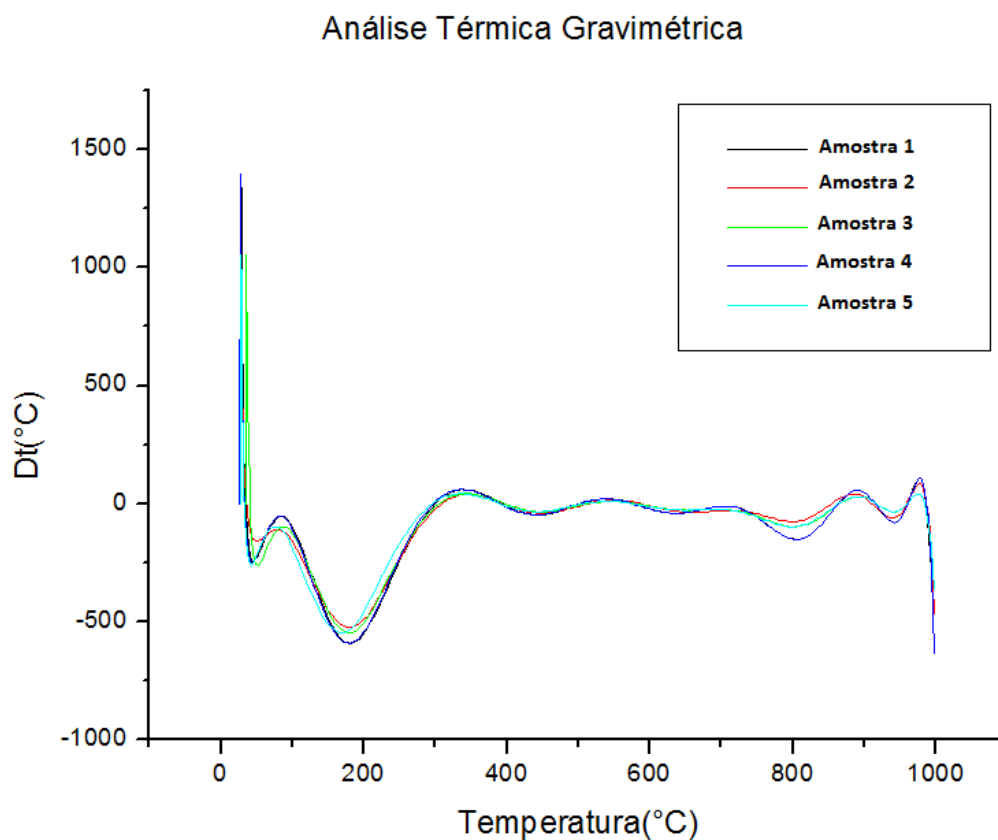


Figura 4.27 –Análise Termogravimétrica das amostras de gesso

Analisando os resultados pode-se observar uma perda de massa com pico próximos a 200°C. Essa perda de massa se dá devido à perda de água livre e estrutural e/ou algum componente volátil de massa da amostra, onde o processo exotérmico se dá devido à transformação da anidrita solúvel (anidrita III) em insolúvel (anidrita II).

A Figura 4.28 apresenta os resultados da espectrometria de infravermelho por transmitância das amostras de gesso, onde se evidencia que todas as amostras apresentaram as mesmas estruturas químicas com picos característicos dos grupos funcionais de sulfato e hidroxila.

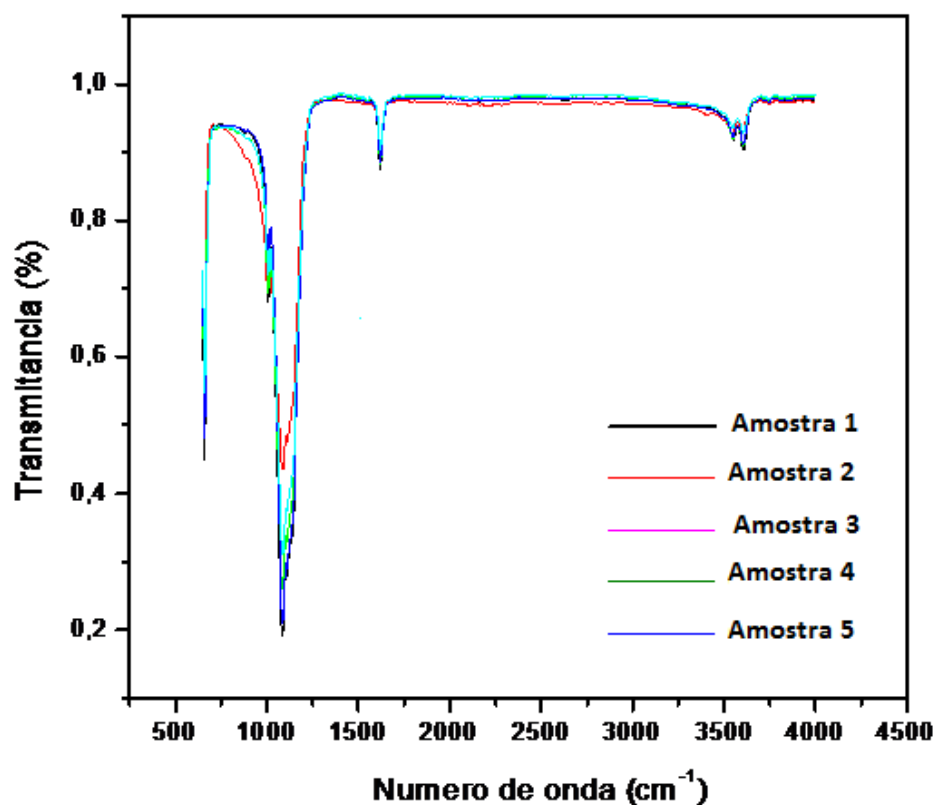


Figura 4.28 – Determinação do infravermelho das amostras de gesso alfa (amostra 1), gesso 100% gipsita (amostra 2), gesso 88% gipsita+12% resíduo (amostra 3) e gesso beta (amostra 4)

A análise de infravermelho apresentou para todas as amostras os mesmos picos vibracionais de estiramento e deformação. Encontramos uma sobreposição dos resultados das amostras com uma diferença imperceptível nas bandas de absorção de água do espectro de infravermelho. A presença de impurezas contidas nas amostras não foram observadas.

A Tabela 4.6 expressa os dados referentes à área superficial, área superficial dos poros, volume acumulado dos poros e diâmetro médio dos poros.

Tabela 4.6 - Resultados de área superficial e porosidade das amostras de gesso

	Gesso Alfa	Gesso 100% gipsita	Gesso 88% gipsita+12 %resíduo	Gesso 100% resíduo	Gesso Beta
Área superficial (BET) m ² /g	1,2770	4,1562	4,3942	5,6266	4,6712
Área superficial (Langmuir) m ² /g	1,9342	5,8094	6,2520	7,8779	6,3978
Área superficial de poros cumulativo (adsorção BJH) m ² /g	1,050	2,757	3,713	4,131	2,047
Área superficial de poros cumulativo (dessorção BJH) m ² /g	0,8528	2,8716	4,1432	4,6501	3,7241
Volume de poros cumulativo (adsorção BJH) cm ³ /g	0,003847	0,020191	0,022513	0,030138	0,023144
Volume de poros cumulativo (dessorção BJH) cm ³ /g	0,002905	0,023075	0,027958	0,037632	0,022473
Diâmetro médio de poro (adsorção BET) Å	101,7702	142,6449	154,6984	164,9066	149,2712
Diâmetro médio de poro (adsorção BJH) Å	146,588	292,908	242,549	291,846	437,019
Diâmetro médio de poro (dessorção BJH) Å	136,243	321,419	269,914	323,711	239,711

Na Figura 4.29, pode-se observar que a área superficial para os dois modelos matemáticos (BET e Langmuir) é menor para o gesso alfa e vai aumentando gradativamente até chegar ao resíduo de gesso, isso é totalmente explicado quando relacionamos com a resistência mecânica em que o gesso alfa possui uma maior resistência e os gessos oriundos de resíduos de gesso possuem uma menor resistência.

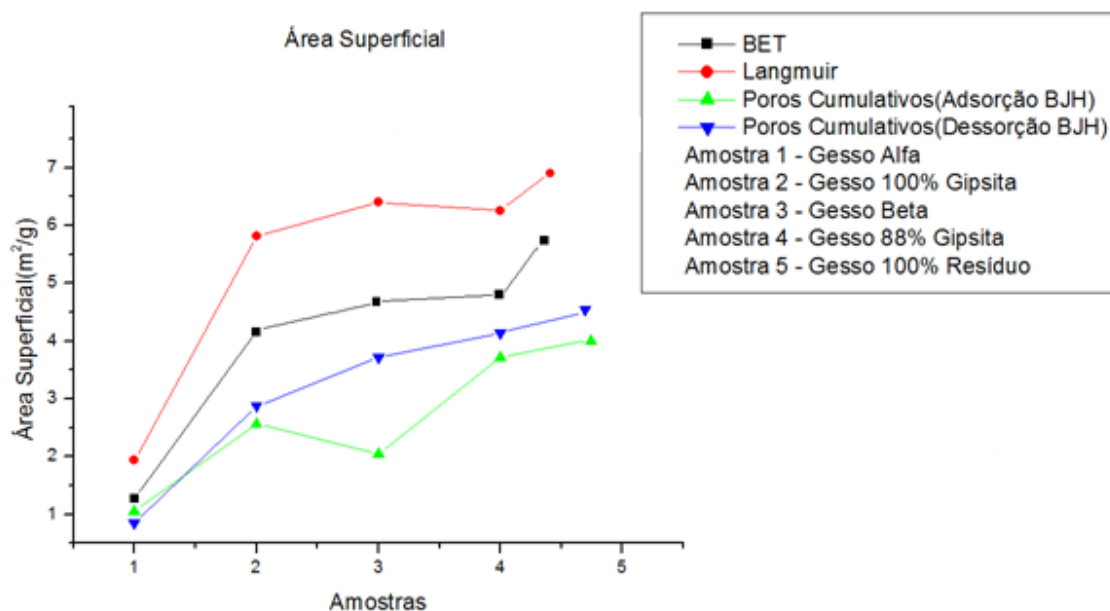
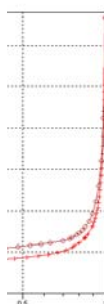


Figura 4.29 – Determinação da área superficial das amostras de gesso alfa (amostra 1), gesso 100% gipsita (amostra 2), gesso 88% gipsita+12% resíduo (amostra 3) e gesso beta (amostra 4)

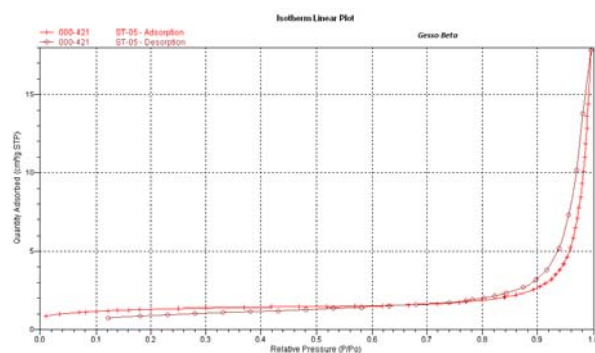
Na Figura 4.29, pode-se observar que a área superficial para os dois modelos matemáticos (BET e Langmuir) é menor para o gesso alfa e vai aumentando gradativamente até chegar ao resíduo de gesso, isso é totalmente explicado quando relacionamos com a resistência mecânica em que o gesso alfa possui uma maior resistência e os gessos oriundos de resíduos de gesso possuem uma menor resistência.

A Figura 4.30 ilustra as isotermas das amostras de gesso alfa, gesso beta, gesso 100% gipsita, gesso 88% gipsita e 100% resíduo. A análise dos resultados nela apresentados permite concluir que todas as amostras estudadas podem ser classificadas como sendo fundamentalmente do tipo II, característica de materiais de tamanho de poros de 2,5 a 100 nm (mesoporos).

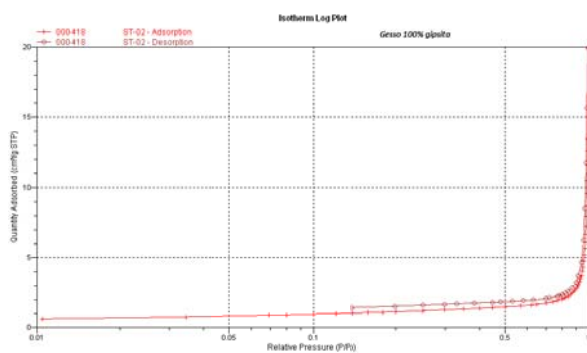
1



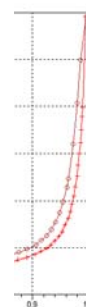
2



3



4



5

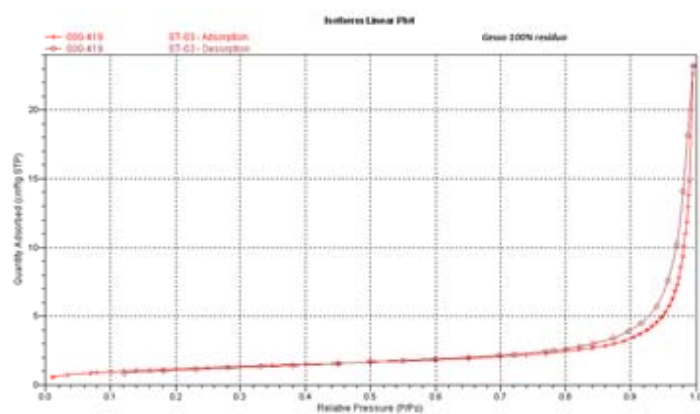


Figura 4.30 – Isotermas de adsorção/dessorção das composições do gesso alfa (1), beta (2), 100% gipsita (3), 88% gipsita (4) e 100% resíduo (5), respectivamente

As Figuras 4.31 e 4.32 ilustram o volume e o diâmetro médio do poro cumulativo das amostras de gesso.

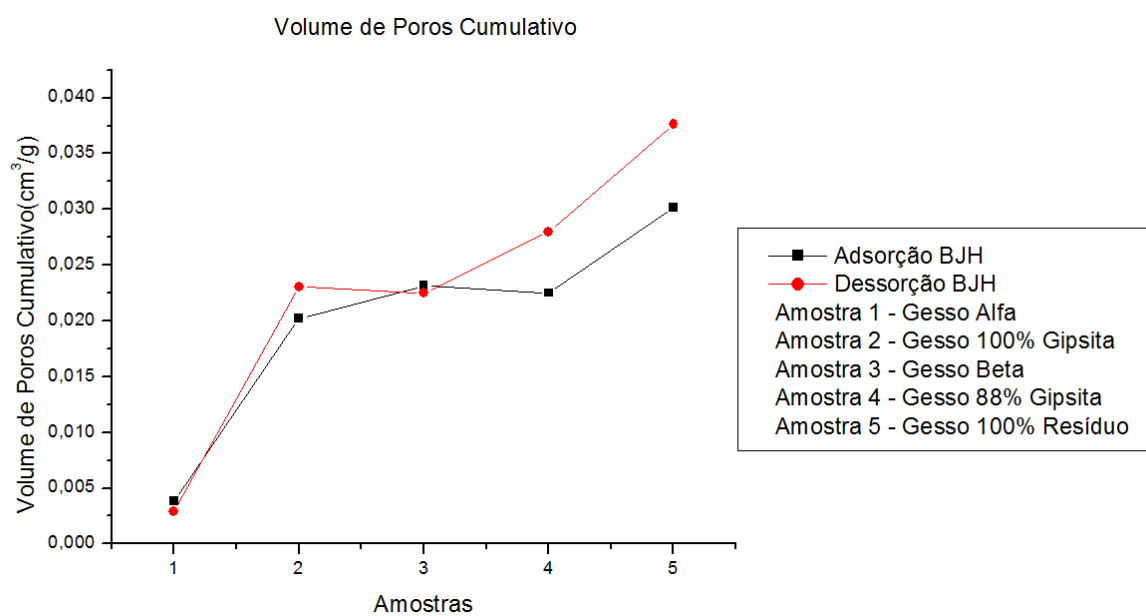


Figura 4.31 – Volume dos poros cumulativo das amostras de gesso

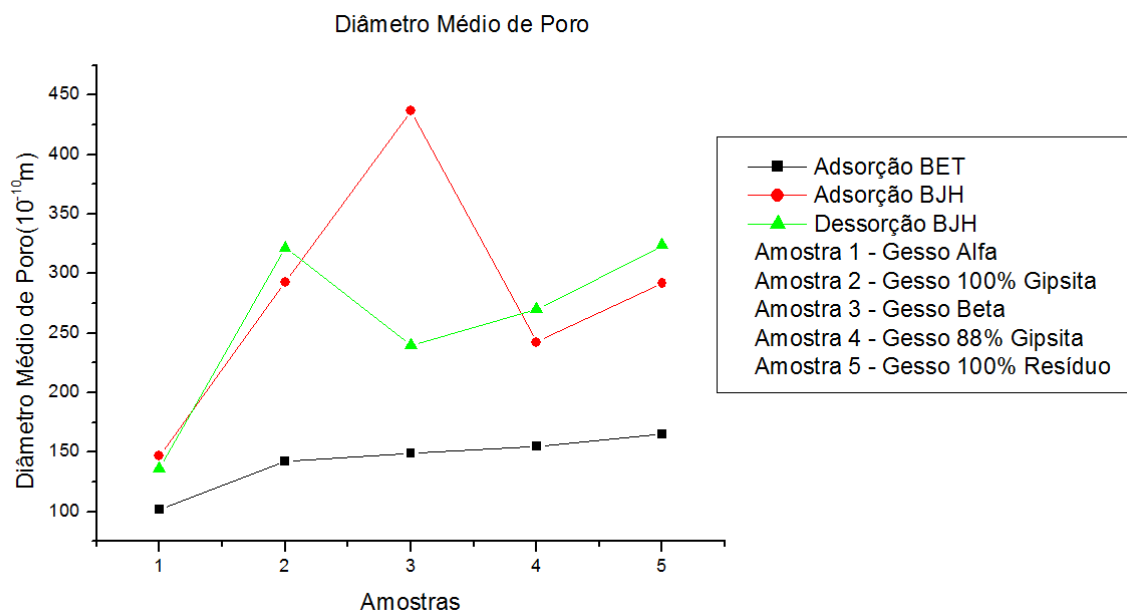


Figura 4.32 – Diâmetro dos poros cumulativo das amostras de gesso

Podemos observar que a amostra 100% resíduo apresentou um maior volume e maior diâmetro médio de poro, logo esse material absorverá mais água, já as demais amostras apresentaram um menor volume de poros cumulativos e consequentemente a absorção de água, também, será menor.

As Figuras 4.33 a 4.37 ilustram os resultados da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras de gesso alfa, gesso beta, gesso 100% gipsita umidificado, gesso 88% gipsita umidificado e gesso 100% resíduo umidificado, respectivamente.

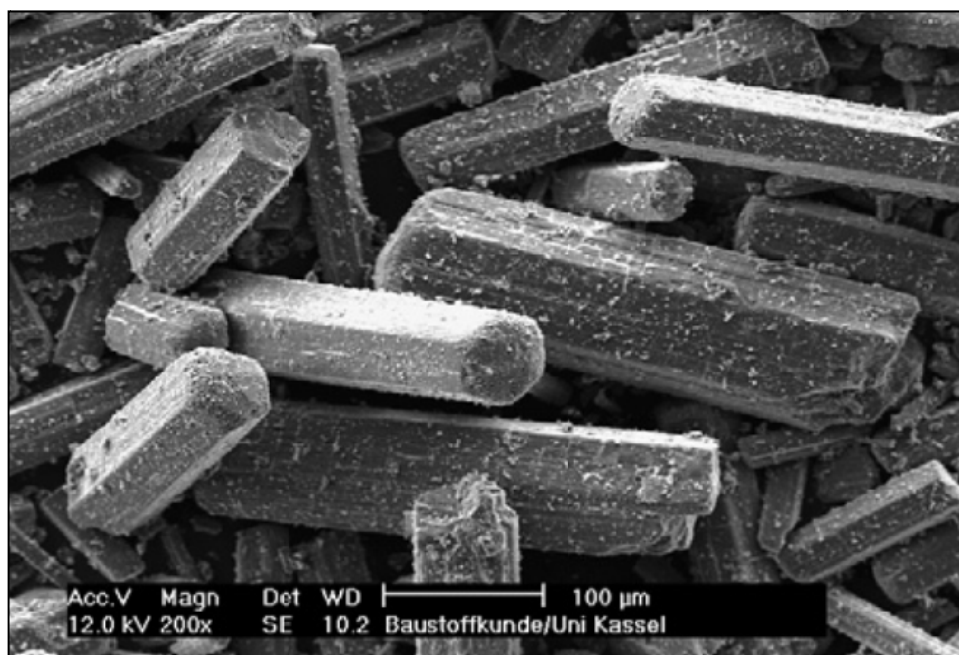


Figura 4.33 – Micrografia dos cristais de gesso alfa (amostra 1)

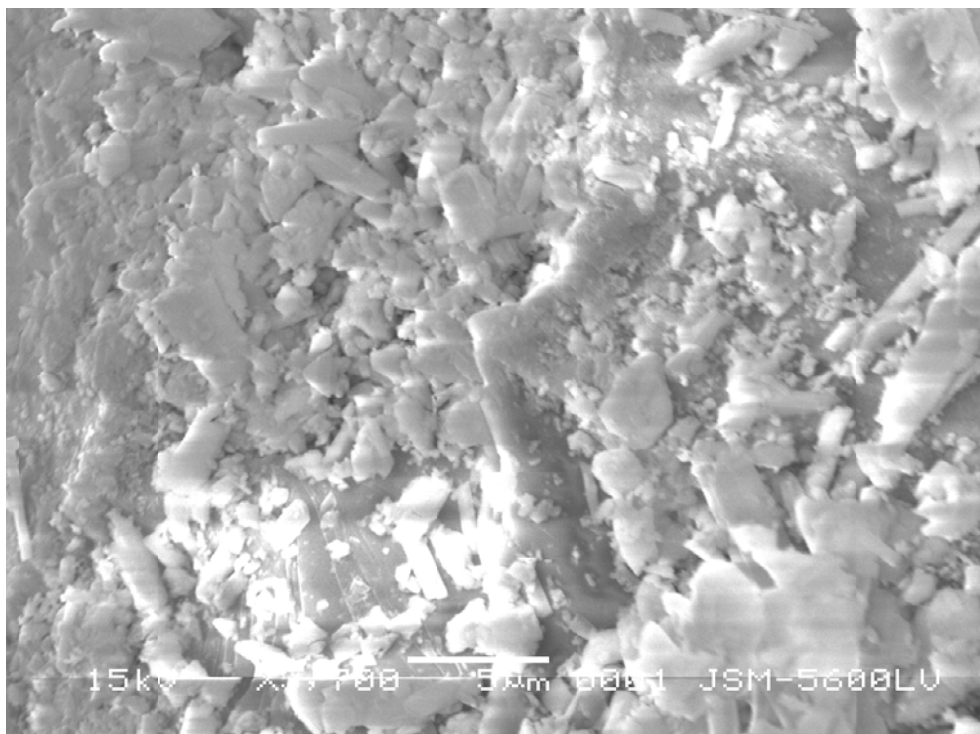


Figura 4.34 – Micrografia dos cristais de gesso beta (amostra 3)

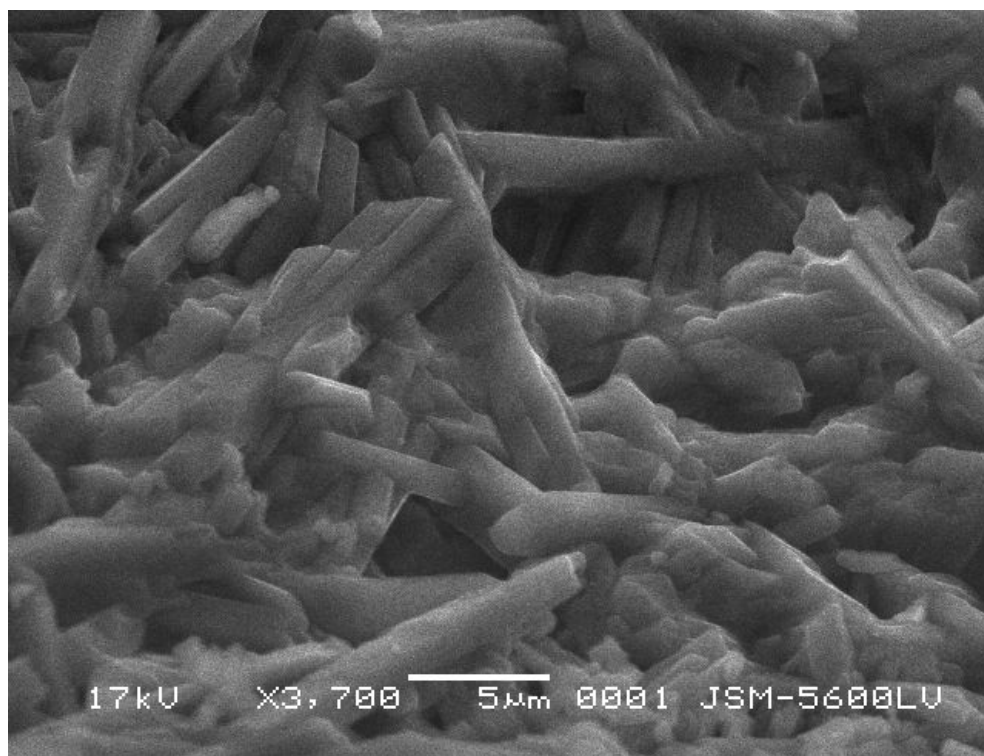


Figura 4.35 – Micrografia dos cristais de gesso 100% gipsita (amostra 2)

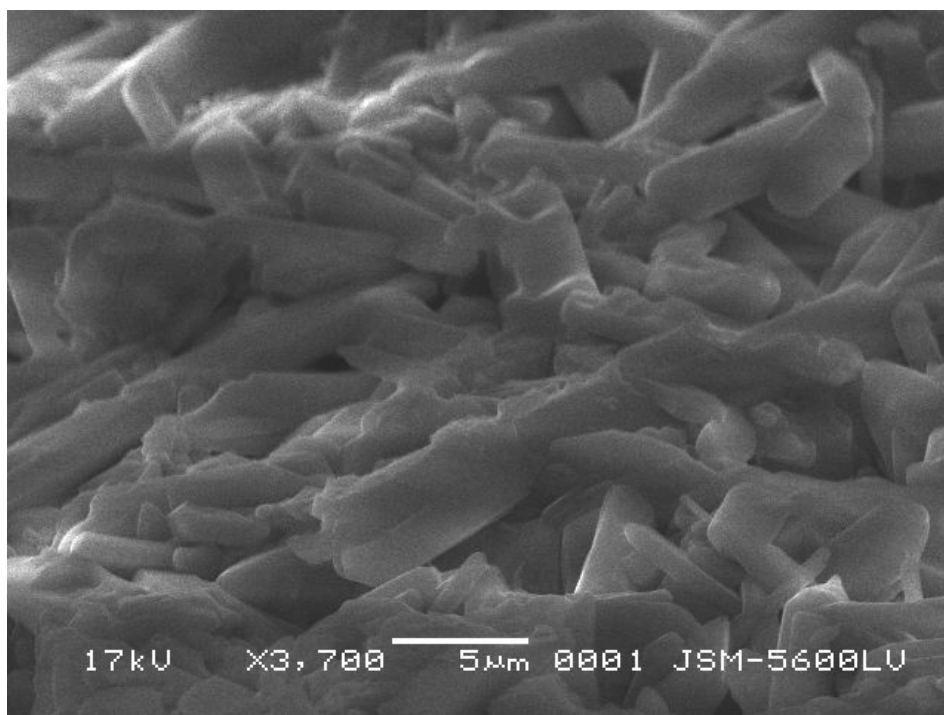


Figura 4.36 – Micrografia dos cristais de gesso 88% gipsita (amostra 4)



Figura 4.37 – Micrografia dos cristais de gesso 100% resíduo (amostra 5)

Com uso da microscopia eletrônica de varredura (MEV), com ampliação de 3700 vezes, foi observado na figura 4.35 que quando comparado ao gesso alfa e ao gesso beta, o gesso 100% gipsita calcinação sob umidificação de 7%, obteve uma característica de gesso intermediário, ou seja, o gesso formado nem é um gesso alfa, nem um gesso beta, tendo a sua microscopia mais próxima do alfa, onde podemos ver os cristais de gesso apresentaram-se na forma de agulhas e finas, conferindo assim a esse tipo de semi-hidrato um espaço intersticial entre cristais reduzido, com melhoria então da resistência mecânica do material produzido (Figura 4.19).

As microscopias dos gessos compostos por 88% gipsita (Figura 4.36) e 100% resíduo (Figura 4.37), também apresentaram resultados satisfatórios de um gesso intermediário, sendo esses com características microscópicas mais próximas de um gesso beta.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5.1 Conclusões

O rigor estatístico das análises de caracterização permitiram diferenciar as amostras utilizadas em cada etapa deste trabalho:

- A análise granulométrica, etapa primordial que antecede o processo de calcinação, mostrou que para todos os tipos de carga os diâmetros médios foram considerados estatisticamente semelhantes;
- foi possível identificar a condição de umidificação de 7% como o melhor tratamento para a carga na produção de um gesso beta reciclável;
- para as análises da umidade, grau de hidratação, massa unitária, tempo de pega final e resistência mecânica à compressão as amostras de 1 a 5 encontraram-se dentro dos limites mínimos e máximos estabelecidos pela norma NBR 13207;
- os resultados referentes a resistência mecânica à compressão de todas as amostras apresentaram valores superiores aos estabelecidos pela norma (NBR 13207);
- após as caracterizações podemos concluir que o gesso 100% gipsita 7% umidificado apresentou uma resistência mecânica superior as do gesso beta convencional, isso foi sugerido pela micrografia apresentada pela MEV e;
- os resultados médios do gesso obtido da proporção 88% gipsita 12% resíduo, assim como o 100% resíduo em alguns parâmetros se encontraram dentro da norma, permitindo a sua reciclagem/reutilização, reforçando a recente decisão do CONAMA.

5.2. Sugestões para trabalhos futuros

Dentro das sugestões para trabalhos futuros, pode-se citar:

- Estender a metodologia desenvolvida neste trabalho de pesquisa para outros tipos de resíduos de gesso;
- adaptar o forno rotativo piloto contínuo para reciclagem dos gases na saída para melhorar a pressão de vapor dentro do reator; e
- aplicar a Fluidodinâmica Computacional (CFD) para análise de escoamento bifásico gás/sólido no forno rotativo contínuo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOU-SHAABAN, R. R. A.; SIMONELLI, A. P., Thermal Analysis of reactions and transformations in the solid state, **Thermochimica Acta**, 26 67-88, 1978.

AGOPYAN, V. et al. **Alternativas para educação de desperdício de materiais nos canteiros de obras**. São Paulo: Escola Politécnica da USP, 1998.

ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O.; **Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de Raios X**. São Paulo, 2002.

ALVES, Carlos Eduardo T., QUELHAS, Osvaldo L. G., **A ecoeficiência e o ecodesign na indústria da construção civil. Uma abordagem a prática do desenvolvimento sustentável na gestão de resíduos com uma visão de negócios**. Latec/UFF, 2004.

ANTUNES, R. JOHN, V., **Conceito de tempo útil das pastas de gesso**. Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP, PCC, São Paulo, 2000.

ANTUNES, R. P. N.; **ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA CAL HIDRATADA NAS PASTAS DE GESSO**. São Paulo, 1999. Dissertação – Escola Politécnica- Departamento de Engenharia de Construção Civil – Universidade de São Paulo.

BALTAR, C. A. M.; BASTOS, F. F.; BORGES, L. E. P. Variedades Mineralógicas e Processos Utilizados na Produção dos Diferentes Tipos de Gesso. In.: Encontro nacional de tratamento de minérios e metalurgia extrativa. **Anais**: Florianópolis, 2004. 329 p.

BASTOS, F. F.; BALTAR, C. A. M., Avaliação dos processos de calcinação para produção de gesso Beta. In **XLIII Congresso Brasileiro de Química**. Anais do Congresso. Minas Gerais, 2003.

BENACHOUR, M.; PERES, L. S.; SANTOS, V. A. **Gesso: aplicação na construção civil**. Recife: Editora Bagaço, 2001. 135 p.

BERNSTEIN, H. Bridging the globe: creating an international climate and challenges of sustainable design and construction. **Industry and Environment**. Paris: UNEP IE, v. 29, n°2, 1996.

BOLDYREV, V. V., Reactivity of solids, **Journal of Thermal Analysis**, v. 40, p.1041-1062, 1993.

CAMPBELL, Steve **Lead by Example** Walls and Cieling.

www.wconline.com/CDA/ArticleInformation/features_BNP_featuresItem/03299,93761,00.htm
1. Acessado em 14/04/2007.

CAPONERO, J; TENÓRIO, J.A.S.; **Técnica de Análises Térmicas**. PMI-2201.

CARDIM, Arnaldo; OLIVEIR, Maria Antonieta. **Resíduo da construção e demolição**, Recife, 2003.

CARTER, R. E., Kinetic model for solid-state reactions, **J. Chem. Phys.**, v. 34, n°6, p. 2010-2015, 1961.

CARVALHO, Michele T. M., TUBINO Rejane M., **Estudo do reaproveitamento dos resíduos do gesso na confecção de tijolos e suas aplicações na construção civil do Estado de Goiás**, IBRACON, São Paulo, 2003.

CASPAR, J.; DANY, C.; AMATHIEU, L.; REINAUT, P.; FANTOZZI, G. **Influence of the Microstructure of set Plaster on its Mechanical Properties**. Versailles: Euro gypsum – XXI Congress, 1996.

CAVALCANTI, L. B., Condições Operacionais de Produção de um Gesso Beta Reciclável. **Dissertação de Mestrado**. Programa de Mestrado em Engenharia Civil da Universidade Católica de Pernambuco. 135 p. Abril de 2006.

CIWMB (California Integrated Waste Management Board) **Drywall Recycling**. <http://www.ciwmb.ca.gov/ConDemo/factsheets/Drywall.htm#Economics> – Acessado em: 21 de março de 2012.

CONAMA, (Conselho Nacional do Meio Ambiente), Resolução 307, 5 de Julho de 2002 **Diretrizes, critérios e procedimentos para a Gestão dos Resíduos da Construção Civil**.

DA LUZ, E.R.; **Predição de propriedades de gasolinas usando espectroscopia FTIR e regressão por mínimos quadrados parciais**. Rio de Janeiro, 2003. Dissertação - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RIO).

DEGANI, Clarice Menezes. **Estudo da Aplicabilidade de Sistema de Gestão Ambiental em Empresas Construtoras de Edifícios**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2002.

DE PAUW, C.; LAURITZEN, E.K. **Disaster planning, structural assessment, demolition and recycling**. Londres: E&FN Spon, 1994.

DAREN, J.; HARBER, J.; PAMPUCH, R., **Solid-state chemistry**, vol. II Crakow, 1972.

FERMINO, M.H.; **Métodos de Análise para Caracterização Física de Substratos para Plantas**. Porto Alegre, 2003. Tese – Faculdade de Agronomia-Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

FLORÊNCIO, R.V.S.; SELMO, S.M.S.; **ESTUDO COMPARATIVO DE GRANULOMETRIA A LASER PARA FINOS DA RECICLAGEM DE RESÍDUOS DE CONSTRUÇÃO E DEMOLIÇÃO**. Paraná, 2006. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, Brasil.

FOLLNER, S. et al., **The Settings Behavior of Beta- and Alpha-CaSO₄ x 0,5 H₂O as Function of Crystal Structure and Morphology**. Cryst. Res. Technol, Vol. 37, Nº 10, 10075-1087, 2002.

FREITAS, I.M.; OS **Resíduos de Construção Civil no Município de Araraquara / SP.**

Dissertação, Mestrado em Desenvolvimento Regional e Meio Ambiente. UNIARA-2009.

GINSTLING, A. M.; BROUNSHTEIN, B. I., Concerning the diffusion kinetics of reactions in spherical particles, **J. Appl. Chem. USSR**, 23 (12), 1227-1338, 1950.

GOMES, W., Definition of rate constant and activation energy in solid-state reaction, *Nature*, 192 (2), 865-866, dec. 1961.

GRIGOLI, Ademir Scobin. **Entulho de obra – reciclagem e consumo na própria obra que o gerou.** Paraná: PCC – USP, 2000.

GUINÉE, J.B; HAES, H.A.U.; HUPPES, G. **Quantitative life cycle assessment of products: goal definition and inventory.** *Journal of Cleaner Production*, 1993.

HOBBS, S. **Sustainable use of construction materials.** In: Sustainable use of construction materials. Proceedings. BRE, 1996.

HOLD, B. J.; CUTLER, I. B.; WADSWORTH, M. E., Rate of thermal dehydration of kaolinite in vacuum, **J. Am. Ceram. Soc.**, 45 (3), 133-136, 1962.

ITEC - INSTITUT DE TECNOLOGIA DE LA CONSTRUCCIÓ DE CATALUNYA. **Guía d'aplicación del Decreto 201/1994**, regulador deis henderos i altares residuos de la construcción. Departamento de Medi Ambienta, Junta de Resius. Março de 1995.

JANDER, W., Reactions in the solid state at high temperatures, **Z. Anorg. Allgem. Chem.**, 163 (1-2), 1-30, 1927.

JOHN, V. M. **Reciclagem de resíduos na construção civil**: Contribuição à metodologia de pesquisa e desenvolvimento. São Paulo: USP, Escola Politécnica, 2000. 102p

JOHN, V. M. **Desenvolvimento sustentável, construção civil, reciclagem e trabalho multidisciplinar**. Texto Técnico. Disponível em:

http://www.reciclagem.pcc.usp.br/des_sustentavel.htm. Acessado em 23 de março de 2012.

JOHN, V.M.; CAVALCANTE, J.R. Conclusões. In: **Workshop reciclagem de resíduos como materiais de construção civil**. São Paulo: ANTAC, 1996.

JOHN, V. M. Panorama sobre a reciclagem de resíduos na construção civil. In: **Seminário Desenvolvimento Sustentável e a Reciclagem na Construção Civil**, 2., São Paulo, 1999. **Anais**. São Paulo, IBRACON, 1999. p.44-55.

JOHN, V.M. **Reciclagem de resíduos na construção civil – contribuição à metodologia de pesquisa e desenvolvimento**. São Paulo, 2000. 102p. Tese (livre docência) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

KAHN, H; **Difração de Raios X**. PMI – 2201.

KAHN, H; **Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise Química**. PMI – 2201.

LEVENSPIEL, O., Engenharia das reações químicas, Tradução Editora Edgard Blücher Ltda., v. 1, São Paulo, 1974.

LEVY, S. M. **Reciclagem do entulho de construção civil, para utilização como agregado de argamassas e concretos**. São Paulo: USP, Escola Politécnica, 1997. 147p.

LEVY, S.M. **Reciclagem do entulho da construção civil, para utilização com agregados para argamassas e concretos**. São Paulo, 1997. 147p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

Leitão, Elenara. Equipamento móvel de recuperação urbana, Núcleo de Pesquisa em Meio Ambiente e Urbanismo Synapsis.

<http://www.vitruvius.com.br/arquitextos/arq000/bases/texto173.asp> 2004.

LIMA, José Antonio Ribeiro. **Proposição de Diretrizes para Produção e Normalização de Resíduo de Construção Reciclado e de suas Aplicações em Argamassas e Concretos.** São Carlos: Universidade de São Paulo, 1999.

LYRA, Antônio C., **O Mercado de Gipsita e Gesso no Brasil**, Prossiga, 2001.

MARVIN, Emma. **Gypsum Wallboard Recycling and Reuse Opportunities in State of Vermont.** Vermont Agency of Natural Resources. 2000.

MIRANDA, L.F.R.; **ESTUDO DE FATORES QUE INFLUEM NA FISSURAÇÃO DE REVESTIMENTOS DE ARGAMASSA COM ENTULHO RECICLADO.** São Paulo, 2000. Dissertação - Escola Politécnica- Departamento de Engenharia de Construção Civil – Universidade de São Paulo.

MORENO, H. O foco ambientalista da construção civil. **In: Seminário Materiais & Design – Interface no desenvolvimento do produto.** Anais. São Carlos, 1998. FIESP, UFSCAR, SEBRAE. 1998. p.174-182.

MUNHOZ,F.C; RENÓFIO,A; **Uso da Gipsita na Construção Civil e Adequação para a P+L.XIII SIMPEP;** Bauru- SP.2006.

NINAN, K. N., Kinetics of solid state-thermal decomposition reactions, **Journal of Thermal Analysis**, 35, 1267-1278, 1989.

PAPINI,C.J.;NETO,R.M.L.; **ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DE PÓS-METÁLICOS POR DIFRAÇÃO DE LASER VIA SECA.** Paraná, 2006. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, Brasil.

PERES, L.; BENACHOUR, M.; SANTOS, V.A. **O GESSO: Produção e Utilização na Construção Civil**. Recife: Bagaço, 2001.

PINHEIRO, M.D.B.; LIRA, W.M.P.; ZAMIAM, J.R.; COSTA, E.F.; FILHO, G.N.R.; **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS SIMPLES E MISTOS DE NÍQUEL E ZINCO**. Universidade Federal do Pará- Departamento de Química.

PINHEIRO, I.S.; **BENEFICIAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE RESÍDUOS GERADOS NA PRODUÇÃO DE BLOCOS CERÂMICOS VISANDO À APLICAÇÃO COMO ADIÇÃO POZOLÂNICA**. Belo Horizonte, 2008. Dissertação – Universidade Federal de Minas Gerais, 2008.

PINTO, T.P. **Metodologia para a Gestão Diferenciada de Resíduos Sólidos da Construção Urbana**. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 1999. 189p.

PINTO, T. P. **Entulho de construção: problema urbano que pode gerar soluções**. A Construção – São Paulo, n. ° 2325, 1992, p 11-12.

PINTO, T.P. **Reciclagem de resíduos da construção urbana no Brasil**. Situação atual. In: reciclagem e reutilização de resíduos como materiais de construção civil (Workshop), São Paulo. Anais. São Paulo, EPUSP/ANTAC, 1997. p.156-170.

RIBEIRO, A. S., Produção de Gesso Reciclado a Partir de Resíduos Oriundos da Construção Civil. **Dissertação de Mestrado**. Programa de Mestrado em Engenharia Urbana da Universidade Federal da Paraíba. 2006. 105 p.

ROSE, G. M., **Chemical reactor design in practice**, Elsevier Co., New York, 1981.

SANTOS, V. A., Análise cinética da reação de desidratação térmica da gipsita na obtenção do gesso beta. **Tese de Doutorado**. Departamento de Engenharia de Sistemas Químicos e Informática. Universidade Estadual de Campinas. Campinas: 1996. 170 p.

SANTOS, V. A., VASCONCELOS, E. C., PINTO, F. G., Determinação do Teor de Semi-hidrato em Gessos a partir de Variação na Temperatura de Re-hidratação In: IV Encontro Nacional de Gipsita, 1997, Recife. **IV Encontro Nacional de Gipsita**. Recife: Universitária - UFPE, 1997. v.1.55 – 60 p.

SANTOS, J.A.P. Cinética do processo de reforma catalítica do metano com dióxido de carbono. Aplicação à modelagem e simulação da operação em reator de leito fluidizado. **Dissertação de Mestrado/UFPE**, 2004.

SANTOS, Valdemir A, **Propriedades e características do gesso**. Recife, Apostilha de Tecnologia do Gesso UNICAP, 2003.

SCHMAL, M., **Cinética homogênea aplicada e cálculos de reatores**, Ed. Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1982.

SELMO, Silvia; GABAS, Sandra; TAKEASHI, Mário; AGOPYAN, Vahan; KAHN, Henrique; **Microestrutura de Pastas de Gesso de Construção – Efeito da Relação Água/gesso e de Alguns Aditivos, por microscopia Eletrônica de Varredura**. Olinda: Gypsum Fair 97 – Anais, 1997.

SHARP, J. H.; BRINDLEY, G. W.; ACHAR, B. N. N., Numerical data for some commonly used solid state reactions equations, **Journal of the American Ceramic Society**, 49 (7), 379-382, 1966.

SOLYMOSI, F., TOLMACSOV, P., ZAKAR, T.S. Dry reforming of propane over supported Re catalyst. **Journal of Catalysis** **233** (2005) 51-59.

SOLYMOSI, F., TOLMACSOV, P., KEDVES, K. CO₂ reforming of propane over supported Rh. **Journal of Catalysis** **216** (2003) 377-385.

SOLYMOSI, F., SZÖKE, A., OVÁRI, L. **Decomposition of Ethane and Its Reaction with CO₂ over Rh/ZSM-5 Catalyst.** *Journal of Catalysis* **186** (1999) 269-278.

SOUTO, R.T. Modelagem e validação experimental do processo de reforma do metano com dióxido de carbono em reator de leito fixo. **Dissertação de Mestrado/UFPE**, 2005.

SOUZA, U. E. L.; PALIARI, J. C.; ANDRADE, A.C.; AGOPYAN, V. **Perdas de materiais nos canteiros de obras. A queda do mito.** *Qualidade na Construção*, SindusCon/SP, ano II, nº 13, p.10-15, 1998.

SZEKELY, J.; EVANS, J. J.; SOHN, H. Y., **Gas-solid reactions**, Academic Press, New York, 1976.

TAKENAKA, S., OGIHARA, H., YAMANAKA, I., OTSUKAI, K. **Decomposition of methane over supported-Ni catalysts: effects of the supports on the catalytic lifetime.** *Applied Catalysis A: General* 217-(2001) 101-110.

TANIGUTI, E. **Vedação vertical interna de chapas de gesso acartonado: método construtivo.** São Paulo: EPUSP, 2000.

VALENSI, G., Analysis of the methods of interpreting reactions of a gas with a solid to form another solid, *J. Chim. Phys.*, 47, 487-505, 1950.

WANG, H.Y., RUCKENSTEIN, E. **Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported rhodium catalysts: the effect of support.** *Applied Catalysis A: General* 204 (2000) 143-152.

WENDLANDT, W. W., **Thermal Methods of Analysis**, 3rd ed., J. Wiley, N. York, 1986.

WENDHAUSEN, P.A.P.; RODRIGUES, G.V.; MARCHETTO, O.; **CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS III – Análises Térmicas.** Universidade Federal de Santa Catarina.

XENOPHON, E.V. Catalytic dry reforming of natural gas for the production of chemicals and hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy* **28** (2003) 1045-1063.

YAN, Q.G., WENG, W.Z., WAN, H.L., TOGHIANI, H., TOGHIANI, R.K., PITTMAN Jr., C. U. **Activation of methane to syngas over a Ni/TiO₂ catalyst.** Applied Catalysis A: General 239(2003) 43-58.

ZORDAN, S. E. **A utilização do entulho como agregado, na confecção do concreto.**, Campinas: Editora da UNICAMP, 1997. 140p.

ZORDAN, S. E.; PAULON, V. A. **A utilização do entulho como agregado para o concreto.** Texto técnico. Disponível em: < http://www.reciclagem.pcc.usp.br/a_utilizacao_entulho.htm > Acesso em 05 de maio de 2007.

ZORDAN, S. E. **Entulho da indústria da construção civil.** Texto técnico. Disponível em: < http://www.reciclagem.pcc.usp.br/entulho_ind_ccivil.htm > Acesso em 28 de maio de 2007.

ZANETTE,S.V.;SAMPAIO,S.C.;SILVESTRE,M.G.;BOAS,M.A.V.;URIBE-OPAZO,M.A.; QUEIROZ,M.M.F.; **Análise espacial da umidade do solo cultivado com soja sob dois sistemas de manejo.** Campina Grande, 2007. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental.

Apêndices

Apêndice I – Resultados das caracterizações da primeira etapa

Tabela A1 – Valores referentes à umidade do gesso na saída do forno em função do grau de umidificação

Corrida	Umidificação da carga (%)	Umidade do gesso na saída (%)
1	5	0,22
2	5	0,23
3	5	0,25
4	5	0,21
5	5	0,24
1	7	0,29
2	7	0,32
3	7	0,28
4	7	0,33
5	7	0,31
1	9	0,51
2	9	0,49
3	9	0,53
4	9	0,48
5	9	0,55
1	11	0,90
2	11	0,93
3	11	0,91
4	11	0,89
5	11	0,92

Tabela A2 – Valores referentes ao grau de hidratação do gesso na saída do forno em função do grau de umidificação

Corrida	Umidificação da carga (%)	Grau de hidratação do gesso na saída (%)
1	5	5,9
2	5	5,9
3	5	5,8
4	5	5,7
5	5	5,9
1	7	5,8
2	7	6,0
3	7	6,0
4	7	5,9
5	7	5,8
1	9	6,1
2	9	6,2
3	9	6,1
4	9	6,3
5	9	6,4
1	11	6,4
2	11	6,7
3	11	6,8
4	11	6,7
5	11	6,1

Tabela A3 – Valores referentes a massa unitária do gesso na saída do forno em função do grau de umidificação

Corrida	Umidificação da carga (%)	Massa unitária do gesso na saída (%)
1	5	853,7
2	5	847,5
3	5	858,7
4	5	867,1
5	5	853,6
1	7	816,8
2	7	812,2
3	7	823,1
4	7	815,2
5	7	811,3
1	9	733,2
2	9	729,4
3	9	734,5
4	9	735,9
5	9	728,7
1	11	700,7
2	11	703,3
3	11	707,2
4	11	690,1
5	11	709,9

Tabela A4 – Valores referentes ao tempo de pega inicial do gesso na saída do forno em função do grau de umidificação

Corrida	Umidificação da carga (%)	Tempo de pega inicial do gesso na saída
1	5	5,03
2	5	5,01
3	5	5,04
4	5	5,06
5	5	5,03
1	7	8,43
2	7	8,45
3	7	8,39
4	7	8,55
5	7	8,43
1	9	8,13
2	9	8,33
3	9	8,29
4	9	8,17
5	9	8,24
1	11	7,07
2	11	7,11
3	11	7,23
4	11	7,15
5	11	7,12

Tabela A5 – Valores referentes ao tempo de pega final do gesso na saída do forno em função do grau de umidificação

Corrida	Umidificação da carga (%)	Tempo de pega final do gesso na saída
1	5	29,45
2	5	28,55
3	5	29,37
4	5	28,49
5	5	29,07
1	7	23,45
2	7	23,37
3	7	23,46
4	7	23,29
5	7	23,51
1	9	23,35
2	9	23,27
3	9	23,45
4	9	23,36
5	9	23,43
1	11	29,29
2	11	29,37
3	11	29,45
4	11	30,02
5	11	28,43

Tabela A6 – Valores referentes a resistência mecânica do gesso na saída do forno em função do grau de umidificação

Corrida	Umidificação da carga (%)	Resistência mecânica do gesso na saída (%)
1	5	24,9
2	5	25,7
3	5	27,8
4	5	25,3
5	5	29,2
1	7	28,3
2	7	27,4
3	7	27,8
4	7	27,3
5	7	28,1
1	9	17,1
2	9	17,3
3	9	17,3
4	9	17,7
5	9	17,4
1	11	13,7
2	11	13,6
3	11	13,1
4	11	13,3
5	11	13,1

Apêndice II – Resultados das caracterizações da segunda etapa

Tabela A7 – Valores referentes à umidade na saída do forno
em função da amostra

Corrida	Amostra	Umidade do gesso
		na saída (%)
1	1	0,12
2	1	0,12
3	1	0,13
1	2	0,27
2	2	0,35
3	2	0,30
1	3	0,68
2	3	0,72
3	3	0,83
1	4	0,83
2	4	0,87
3	4	0,83
1	5	0,14
2	5	0,11
3	5	0,12

Tabela A8 – Valores referentes grau de hidratação na saída do forno
em função da amostra

Corrida	Amostra	Grau de hidratação do gesso na saída
		(%)
1	1	5,7
2	1	5,4
3	1	5,3
1	2	5,8
2	2	5,9
3	2	5,9
1	3	6,0
2	3	6,1
3	3	6,0
1	4	5,9
2	4	5,8
3	4	5,8
1	5	5,8
2	5	5,9
3	5	5,7

Tabela A9 – Valores referentes amassa unitária do forno
em função da amostra

Corrida	Amostra	Massa unitária do gesso na saída (%)
1	1	873,3
2	1	877,5
3	1	874,6
1	2	813,4
2	2	817,7
3	2	816,1
1	3	799,4
2	3	801,1
3	3	794,3
1	4	744,4
2	4	751,3
3	4	745,0
1	5	822,7
2	5	825,9
3	5	822,4

Tabela A10 – Valores referentes tempo de pega inicial do forno
em função da amostra

Corrida	Amostra	Tempo de pega
		inicial do gesso na saída (min)
1	1	7,03
2	1	6,47
3	1	6,51
1	2	8,42
2	2	8,55
3	2	9,27
1	3	7,44
2	3	7,49
3	3	8,01
1	4	6,50
2	4	7,11
3	4	6,49
1	5	15,25
2	5	15,33
3	5	15,37

Tabela A11 – Valores referentes ao tempo de pega final do forno
em função da amostra

Corrida	Amostra	Tempo de pega final do gesso na saída (min)
1	1	14,35
2	1	14,55
3	1	14,37
1	2	23,41
2	2	24,07
3	2	23,57
1	3	21,55
2	3	22,51
3	3	21,53
1	4	12,56
2	4	12,54
3	4	13,37
1	5	34,18
2	5	34,20
3	5	34,13

Tabela A12 – Valores referentes resistência mecânica do forno
em função da amostra

Corrida	Amostra	Resistência mecânica do gesso na saída (MPa)
1	1	33
2	1	35
3	1	37
1	2	27,9
2	2	28,8
3	2	26,7
1	3	20,1
2	3	20,7
3	3	20,2
1	4	9,5
2	4	9,1
3	4	9,4
1	5	26,8
2	5	26,7
3	5	27,2

Apêndice III – Resultados da análise da ANOVA da primeira etapa

Umidade

Summary of all Effects; design: (umid.sta)						
Continue...		1-UMIDIF				
Effect	df Effect	MS Effect	df Error	MS Error	F	p-level
1	3	.463898	16	.000438	1060.339	.000000

Grau de hidratação

Summary of all Effects; design: (new.sta)						
Continue...		1-VAR1				
Effect	df Effect	MS Effect	df Error	MS Error	F	p-level
1	3	.521833	16	.029500	17.68927	.000025

Massa Unitária

Summary of all Effects; design: (new.sta)						
Continue...		1-VAR1				
Effect	df Effect	MS Effect	df Error	MS Error	F	p-level
1	3	25570.27	16	35.98000	710.6801	.000000

Tempo de pega inicial

Summary of all Effects; design: (new.sta)						
Continue...		1-VAR1				
Effect	df Effect	MS Effect	df Error	MS Error	F	p-level
1	3	12.20417	16	.003582	3406.606	.000000

Tempo de pega final

Summary of all Effects; design: (new.sta)						
Continue...		1-VAR1				
Effect	df Effect	MS Effect	df Error	MS Error	F	p-level
1	3	55.29022	16	.134900	409.8608	.000000

Resistência mecânica

Summary of all Effects; design: (new.sta)						
Continue... 1-VAR1						
Effect	df Effect	MS Effect	df Error	MS Error	F	p-level
1	3	247,3873	16	,927500	266,7249	,000000

Apêndice IV – Resultados da análise do teste de Tukey da primeira etapa

Umidade

Unequal N HSD; variable UMID_SAI (umid.sta)					
Continue...		Probabilities for Post Hoc Tests			
		MAIN EFFECT: UMIDIF			
UMIDIF		{1}	{2}	{3}	{4}
		,2300000	,3060000	,5120000	,9100000
5	{1}		,000333	,000185	,000185
7	{2}	,000333		,000185	,000185
9	{3}	,000185	,000185		,000185
11	{4}	,000185	,000185	,000185	

Grau de hidratação

Unequal N HSD; variable VAR2 (new.sta)					
Continue...		Probabilities for Post Hoc Tests			
		MAIN EFFECT: VAR1			
VAR1		{1}	{2}	{3}	{4}
		5,8400000	5,9000000	6,2200000	6,5400000
5	{1}		,944629	,014287	,000216
7	{2}	,944629		,042555	,000290
9	{3}	,014287	,042555		,042555
11	{4}	,000216	,000290	,042555	

Massa unitária

Unequal N HSD; variable VAR2 (new.sta)					
GENERAL MANOVA		Probabilities for Post Hoc Tests			
		MAIN EFFECT: VAR1			
VAR1		{1}	{2}	{3}	{4}
		856,1200	815,7200	732,3400	702,2400
5	{1}		,000185	,000185	,000185
7	{2}	,000185		,000185	,000185
9	{3}	,000185	,000185		,000186
11	{4}	,000185	,000185	,000186	

Tempo de pega inicial

Unequal N HSD; variable VAR2 (new.sta)					
Continue...		Probabilities for Post Hoc Tests			
		MAIN EFFECT: VAR1			
VAR1		{1}	{2}	{3}	{4}
		5,034000	8,450000	8,232000	7,136000
5	{1}		,000185	,000185	,000185
7	{2}	,000185		,000322	,000185
9	{3}	,000185	,000322		,000185
11	{4}	,000185	,000185	,000185	

Tempo de pega final

Unequal N HSD; variable VAR2 (new.sta)					
GENERAL MANOVA		Probabilities for Post Hoc Tests			
		MAIN EFFECT: VAR1			
VAR1		{1}	{2}	{3}	{4}
		28,98600	23,41600	23,37200	29,31200
5	{1}		,000185	,000185	,515292
7	{2}	,000185		,997545	,000185
9	{3}	,000185	,997545		,000185
11	{4}	,515292	,000185	,000185	

Resistência mecânica

Unequal N HSD; variable VAR2 (new.sta)					
Continue...		Probabilities for Post Hoc Tests			
		MAIN EFFECT: VAR1			
VAR1		{1}	{2}	{3}	{4}
		26,58000	27,78000	17,36000	13,36000
5	{1}		,239854	,000185	,000185
7	{2}	,239854		,000185	,000185
9	{3}	,000185	,000185		,000209
11	{4}	,000185	,000185	,000209	

Apêndice V – Resultados da análise da ANOVA da segunda etapa

Umidade

Summary of all Effects; design: (new.sta)						
Continue... 1-VAR1						
Effect	df Effect	MS Effect	df Error	MS Error	F	p-level
1	4	,354227	10	,001693	209,1890	,000000

Grau de hidratação

Summary of all Effects; design: (new.sta)						
GENERAL MANOVA 1-VAR1						
Effect	df Effect	MS Effect	df Error	MS Error	F	p-level
1	4	,128333	10	,012667	10,13158	,001522

Massa Unitária

Summary of all Effects; design: (new.sta)						
Continue... 1-VAR1						
Effect	df Effect	MS Effect	df Error	MS Error	F	p-level
1	4	6421,847	10	8,048667	797,8771	,000000

Tempo de pega inicial

Summary of all Effects; design: (new.sta)						
Continue... 1-VAR1						
Effect	df Effect	MS Effect	df Error	MS Error	F	p-level
1	4	39,40081	10	,112473	350,3125	,000000

Tempo de pega final

Summary of all Effects; design: (new.sta)						
Continue... 1-VAR1						
Effect	df Effect	MS Effect	df Error	MS Error	F	p-level
1	4	218,0505	10	,133987	1627,405	,000000

Resistência mecânica

Summary of all Effects; design: (new.sta)						
Continue...		1-VAR1				
Effect	df Effect	MS Effect	df Error	MS Error	F	p-level
1	4	279,2440	10	1,065333	262,1189	,000000

Apêndice VI – Resultados da análise do teste de Tukey da segunda etapa

Umidade

Unequal N HSD; variable VAR2 (new.sta)						
Continue...		Probabilities for Post Hoc Tests				
		MAIN EFFECT: VAR1				
VAR1		{1}	{2}	{3}	{4}	{5}
		,1233333	,3066667	,7433333	,8433333	,1233333
1	{1}		,002118	,000176	,000176	1,000000
2	{2}	,002118		,000176	,000176	,002118
3	{3}	,000176	,000176		,081424	,000176
4	{4}	,000176	,000176	,081424		,000176
5	{5}	1,000000	,002118	,000176	,000176	

Grau de hidratação

Unequal N HSD; variable VAR2 (new.sta)						
Continue...		Probabilities for Post Hoc Tests				
		MAIN EFFECT: VAR1				
VAR1		{1}	{2}	{3}	{4}	{5}
		5,466667	5,866667	6,033333	5,833333	5,800000
1	{1}		,009893	,000895	,017072	,029773
2	{2}	,009893		,417188	,995713	,945703
3	{3}	,000895	,417188		,262848	,157279
4	{4}	,017072	,995713	,262848		,995713
5	{5}	,029773	,945703	,157279	,995713	

Massa unitária

Unequal N HSD; variable VAR2 (new.sta)						
Continue...		Probabilities for Post Hoc Tests				
		MAIN EFFECT: VAR1				
VAR1		{1}	{2}	{3}	{4}	{5}
		875,1334	815,7333	798,2667	746,9000	823,6667
1	{1}		,000176	,000176	,000176	,000176
2	{2}	,000176		,000285	,000176	,040729
3	{3}	,000176	,000285		,000176	,000177
4	{4}	,000176	,000176	,000176		,000176
5	{5}	,000176	,040729	,000177	,000176	

Tempo de pega inicial

Unequal N HSD; variable VAR2 (new.sta)						
Continue...		Probabilities for Post Hoc Tests				
		MAIN EFFECT: VAR1				
VAR1		{1}	{2}	{3}	{4}	{5}
1 {1}		6,670000	8,710000	7,646667	6,700000	15,31667
2 {2}			,000299	,032698	,999963	,000176
3 {3}				,020087	,000319	,000176
4 {4}					,038740	,000176
5 {5}						,000176

Tempo de pega final

Unequal N HSD; variable VAR2 (new.sta)						
Continue...		Probabilities for Post Hoc Tests				
		MAIN EFFECT: VAR1				
VAR1		{1}	{2}	{3}	{4}	{5}
1 {1}		14,42333	23,68333	21,86333	12,82333	34,17000
2 {2}			,000176	,000176	,002419	,000176
3 {3}				,000986	,000176	,000176
4 {4}					,000176	,000176
5 {5}						,000176

Resistência mecânica

Unequal N HSD; variable VAR2 (new.sta)						
Continue...		Probabilities for Post Hoc Tests				
		MAIN EFFECT: VAR1				
VAR1		{1}	{2}	{3}	{4}	{5}
1 {1}		35,00000	27,80000	20,33333	9,333333	26,90000
2 {2}			,000203	,000176	,000176	,000182
3 {3}				,000193	,000176	,818545
4 {4}					,000176	,000253
5 {5}						,000176

Apêndice VII - TESTE DE TUKEY APLICADO AOS DADOS SOBRE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

Considere o delineamento inteiramente casualizado da resistência à flexão para os cinco tipos de tratamentos da Tabela A6. Foram comparados 4 tratamentos.

Tabela A1 – Valores referentes à umidade do gesso na saída do forno em função da Umidificação na entrada

Tratamento	Repetições					Total
	1	2	3	4	5	
5 %	24,9	25,7	27,8	25,3	29,9	136,6
7 %	28,3	27,4	27,8	27,3	28,1	138,9
9 %	17,1	17,3	17,2	17,7	17,4	86,7
11 %	13,7	13,6	13,1	13,3	13,1	66,8
Total						426,0

Para este experimento, considerou-se o modelo:

$$y_{ij} = \mu + \tau_i + \varepsilon_{ij}$$

$i = 1, 2, \dots, 4$ tratamentos;

$j = 1, 2, \dots, 5$ repetições;

y_{ij} é a resistência à compressão em MPa, correspondente ao i -ésimo tratamento na j -ésima unidade experimental;

τ_i é o i-ésimo efeito do tratamento e;

ε_{ij} é o erro experimental associado ao i-ésimo tratamento e a j-ésima repetição.

As hipóteses testadas neste experimento foram:

$$H_0 : \tau_1 = \tau_2 = \tau_3 = \tau_4$$

$$H_1 : \tau_i \neq \tau_{i'} \text{ para pelo menos um par, com } i \neq i'$$

Tem-se que:

$$\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J y_{ij} = 24,9 + 25,7 + \dots + 13,1 = 426$$

$$\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J y_{ij}^2 = (24,9)^2 + (25,7)^2 + \dots + (13,1)^2 = 9843$$

$$\text{Graus de liberdade de tratamentos} = 4-1=3;$$

$$\text{Graus de liberdade do resíduo} = 4(J-1) = 4(5-1) = 16;$$

$$\text{Graus de liberdade total} = I \cdot J - 1 = 4 \cdot 5 - 1 = 19.$$

As somas dos quadrados são obtidas da seguinte forma:

$$SQ_{\text{Total}} = \sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J y_{ij}^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J y_{ij} \right)^2}{I \cdot J} = 9843,18 - \frac{(426)^2}{20} = 769$$

$$SQ_{\text{Trat}} = \frac{\sum_{i=1}^I y_i^2}{J} - \frac{\left(\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J y_{ij} \right)^2}{IJ} = \frac{(136,6)^2 + (138,9)^2 + (86,7)^2 + (66,8)^2}{5} - \frac{(426)^2}{4 \cdot 5} = 750$$

A soma de quadrado dos resíduos é obtida por diferença:

$$SQ_{\text{Res}} = SQ_{\text{Total}} - SQ_{\text{Trat}} = 769 - 750 = 18,92$$

Os quadrados médios são obtidos pela divisão da soma de quadrados pelos seus respectivos graus de liberdade. Assim:

$$QM_{Trat} = SQ_{Trat} / (I-1) = 769 / 3 = 256,46$$

e

$$QM_{Res} = SQ_{Res} / I(J-1) = 18,92 / 16 = 1,18$$

Aplicando o teste de Tukey às médias dos tratamentos e com auxílio da Tabela 7 (Anexo 1) de valores de amplitude total estudentizada (q):

$$\Delta(5\%) = q \sqrt{\frac{QM_{Res}}{r}} = 4,05 \sqrt{\frac{1,1825}{5}} = 1,96$$

Denomina-se com uma letra do alfabeto na primeira média (normalmente a letra 'a') e, em seguida, compara-se a diferença com as médias seguintes. Se a diferença for superior ao valor de $\Delta(5\%) = 1,96$, a diferença entre duas médias será considerada significativa.

G	26,72	a
C	27,78	a
L	17,34	b
A	13,36	c

Tabela 7: Valores da amplitude total estudentizada (q), para uso no teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade.

I=número de tratamentos, GLRES= número de graus de liberdade do resíduo.

GLRES\I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1	17,97	26,98	32,82	37,08	40,41	43,40	45,40	47,36	49,07	50,59	51,96	53,20	54,33	55,36	56,32	57,22	58,04	58,83	59,56
2	6,09	8,33	9,80	10,88	11,74	12,44	13,03	13,54	13,99	14,39	14,75	15,08	15,33	15,65	15,91	16,14	16,37	16,57	16,77
3	4,50	5,91	6,83	7,50	8,04	8,48	8,85	9,18	9,46	9,72	9,95	10,15	10,35	10,53	10,69	10,84	10,98	11,11	11,24
4	3,93	5,04	5,76	6,29	6,71	7,05	7,35	7,60	7,83	8,03	8,21	8,37	8,53	8,66	8,79	8,91	9,03	9,13	9,23
5	3,64	4,60	5,22	5,67	6,03	6,33	6,58	6,80	7,00	7,17	7,32	7,47	7,60	7,72	7,83	7,93	8,03	8,12	8,21
6	3,46	4,34	4,90	5,31	5,63	5,90	6,12	6,32	6,49	6,65	6,79	6,92	7,03	7,14	7,24	7,34	7,43	7,51	7,59
7	3,34	4,17	4,68	5,06	5,36	5,61	5,82	6,00	6,16	6,30	6,43	6,55	6,66	6,76	6,85	6,94	7,02	7,10	7,17
8	3,26	4,04	4,53	4,89	5,17	5,40	5,60	5,77	5,92	6,05	6,18	6,29	6,39	6,48	6,57	6,65	6,73	6,80	6,87
9	3,20	3,95	4,42	4,76	5,02	5,24	5,43	5,60	5,74	5,87	5,98	6,09	6,19	6,28	6,36	6,44	6,51	6,58	6,64
10	3,15	3,88	4,33	4,65	4,91	5,12	5,31	5,46	5,60	5,72	5,83	5,94	6,03	6,11	6,19	6,27	6,34	6,41	6,47
11	3,11	3,82	4,26	4,57	4,82	5,03	5,20	5,35	5,49	5,61	5,71	5,81	5,90	5,98	6,06	6,13	6,20	6,27	6,33
12	3,08	3,77	4,20	4,51	4,75	4,95	5,12	5,27	5,40	5,51	5,62	5,71	5,80	5,88	5,95	6,02	6,09	6,15	6,21
13	3,06	3,74	4,15	4,45	4,69	4,89	5,05	5,19	5,32	5,43	5,53	5,63	5,71	5,79	5,86	5,93	6,00	6,06	6,11
14	3,03	3,70	4,11	4,41	4,64	4,83	4,99	5,13	5,25	5,36	5,46	5,55	5,64	5,71	5,79	5,85	5,92	5,97	6,03
15	3,01	3,67	4,08	4,37	4,60	4,78	4,94	5,08	5,20	5,31	5,40	5,49	5,57	5,65	5,72	5,79	5,85	5,90	5,96
16	3,00	3,65	4,05	4,33	4,56	4,74	4,90	5,03	5,15	5,26	5,35	5,44	5,52	5,59	5,66	5,73	5,79	5,84	5,90
17	2,98	3,63	4,02	4,30	4,52	4,71	4,86	4,99	5,11	5,21	5,31	5,39	5,47	5,54	5,61	5,68	5,73	5,79	5,84
18	2,97	3,61	4,00	4,28	4,50	4,67	4,82	4,96	5,07	5,17	5,27	5,35	5,43	5,50	5,57	5,63	5,69	5,74	5,79
19	2,96	3,59	3,98	4,25	4,47	4,65	4,79	4,92	5,04	5,14	5,23	5,32	5,39	5,46	5,53	5,59	5,65	5,70	5,75
20	2,95	3,58	3,96	4,23	4,45	4,62	4,77	4,90	5,01	5,11	5,20	5,28	5,36	5,43	5,49	5,55	5,61	5,66	5,71
24	2,92	3,53	3,90	4,17	4,37	4,54	4,68	4,81	4,92	5,01	5,10	5,18	5,25	5,32	5,38	5,44	5,49	5,55	5,59
30	2,89	3,49	3,85	4,10	4,30	4,46	4,60	4,72	4,82	4,92	5,00	5,08	5,15	5,21	5,27	5,33	5,38	5,43	5,48
40	2,86	3,44	3,79	4,04	4,23	4,39	4,52	4,64	4,74	4,82	4,90	4,98	5,04	5,11	5,16	5,22	5,27	5,31	5,36
60	2,83	3,40	3,74	3,98	4,16	4,31	4,44	4,55	4,65	4,73	4,81	4,88	4,94	5,00	5,06	5,11	5,15	5,20	5,24
120	2,80	3,36	3,69	3,92	4,10	4,24	4,36	4,47	4,56	4,64	4,71	4,78	4,84	4,90	4,95	5,00	5,04	5,09	5,13
∞	2,77	3,31	3,63	3,86	4,03	4,17	4,29	4,39	4,47	4,55	4,62	4,69	4,74	4,80	4,85	4,89	4,93	4,97	5,01

Anexos