



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

MARIA ANTONIETA CAVALCANTI DE OLIVEIRA

**ESTUDO DE CARACTERIZAÇÃO DO GESSO-ALFA CONTENDO
NANOPARTICULADOS PRODUZIDOS A PARTIR DA GIPSITA NATURAL PELO
PROCESSO HIDROTÉRMICO INDUSTRIAL NO
POLO GESSEIRO DO ARARIPE**

Recife

2019

MARIA ANTONIETA CAVALCANTI DE OLIVEIRA

**ESTUDO DE CARACTERIZAÇÃO DO GESSO-ALFA CONTENDO
NANOPARTICULADOS PRODUZIDOS A PARTIR DA GIPSITA NATURAL PELO
PROCESSO HIDROTÉRMICO INDUSTRIAL NO POLO GESSEIRO DO ARARIPE**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Armando Hideki Shinohara.

Recife
2019

Catálogo na fonte
Bibliotecária: Neide Mesquita Gonçalves Luz / CRB4-1361 (BCTG)

O48e Oliveira, Maria Antonieta Cavalcanti de.

Estudo de caracterização do gesso-alfa contendo nanoparticulados produzidos a partir da gipsita natural pelo processo hidrotérmico industrial no polo gesso do Araripe / Maria Antonieta Cavalcanti de Oliveira. – Recife, 2019.

167f., il., figs., gráfs., tabs., abrevs. e sigls.

Orientador: Prof. Dr. Armando Hideki Shinohara.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-graduação Engenharia Mecânica, 2019.

Inclui Referências e Anexo.

1. Engenharia Mecânica. 2. Gesso-alfa. 3. Gipsita. 4. Síntese Hidrotérmica. 5. Nanoparticulados. I. Shinohara, Armando Hideki (Orientador). II. Título.

MARIA ANTONIETA CAVALCANTI DE OLIVEIRA

**ESTUDO DE CARACTERIZAÇÃO DO GESSO-ALFA CONTENDO
NANOPARTICULADOS PRODUZIDOS A PARTIR DA GIPSITA NATURAL PELO
PROCESSO HIDROTÉRMICO INDUSTRIAL NO POLO GESSEIRO DO ARARIPE**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Materiais

Aprovada em: 28/02/2019.

BANCA EXAMINADORA

Prof.Dr. Armando Hideki Shinohara (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof.Dr. Kleber Gonçalves Bezerra Alves (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof.Dr. Cezar Henrique Gonzalez (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki (Examinador Externo)
Unicamp

Prof.Dr. Arnaldo Manoel Carneiro (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Profa. Dra. Raquel Franco de Souza (Examinadora Externa)
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Este trabalho é dedicado a Salma, minha mãe, Salma, minha filha, Arthur e Daniel meus netos, razões de minha vida e que me ensinam a cada dia o que é amar e ser amado.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me ter dado forças, fé, coragem e resiliência para não desistir de realizar meus sonhos.

Aos meus amantíssimos pais Jorge Cavalcanti de Oliveira (in memoriam) e Salma Pimentel de Oliveira por terem me legado o maior de todos os bens: a educação e o acesso ao conhecimento. Sem o exemplo deles jamais teria chegado aonde cheguei. **“O tolo pensa que sempre está certo, mas os sábios aceitam conselhos”.** (Pv 12:15)

A minha amada filha Salma, que durante todos os anos em que me dediquei ao doutorado, jamais deixou de me incentivar, de estar ao meu lado com amor, carinho e imensa ternura, jamais reclamando das minhas prioridades profissionais, muito pelo contrário, me fazendo ver que sem perseverar não se consegue obter a vitória. **“Os filhos são herança do Senhor, uma recompensa que ele dá.”** Salmos 127:3

Aos meus netos Arthur e Daniel que, como água no deserto, vieram refrescar minha árida caminhada e me trazer um amor incondicional e indescritível. **“Os filhos dos filhos são uma coroa para os idosos, e os pais são o orgulho dos seus filhos.”** Pv 17:6

A minha amada e inesquecível irmã Valéria Cavalcanti de Oliveira (in memoriam) que partiu durante este período de trabalhos, mas que deixou para mim um exemplo de coragem, de força inigualável na luta pela vida, de persistência ímpar, de resiliência, alegria, esperança imortal e amor infinito. **“A alegria faz bem à saúde; estar sempre triste é morrer aos poucos”.** (Pv 17:22)

Ao meu orientador, Professor Dr. Armando Hideki Shinohara, minha gratidão. **“As pessoas aprendem umas com as outras, assim como o ferro afia o próprio ferro”.** (Pv 27:17)

Aos queridíssimos amigos Josias Inojosa de Oliveira Filho e Ana Carolina Inojosa por terem me apoiado de forma significativa, fornecendo todos os dados necessários

sobre a fabricação do gesso alfa em sua empresa IGE – Indústria de Gessos Especiais, em Araripina, enriquecendo de forma expressiva meu trabalho. **“Assim como os perfumes alegram a vida, a amizade sincera dá ânimo para viver”.** (Pv 27:9)

Ao meu inesquecível amigo Josias Inojosa de Oliveira (in memoriam) que me ensinou o amor pelo gesso. **“Bem-aventurado o homem que acha sabedoria, e o homem que adquire conhecimento”.** (Pv 3:13)

A todos os meus queridos alunos e ex-alunos da Escola de Engenharia/UFPE por me inspirarem com o sopro da sua juventude e alegria. **“Alegre-se, jovem, na sua mocidade! Seja feliz o seu coração nos dias da sua juventude!”** Ecl 11:9

Aos prezados colegas Prof. Dr. Arnaldo Manoel Pereira Carneiro e Prof. Dr. Kleber Gonçalves Bezerra Alves, membros da Comissão de Acompanhamento pelo apoio e incentivo.

Ao amigo Rafael Padilha do Laboratório de Microscopia Eletrônica do LIKA – Laboratório de Imunopatologia Keiso Azami da UFPE, pelas análises no MEV e pela sua franca torcida pelo meu sucesso. **“O amigo ama em todos os momentos; é um irmão na adversidade”.** (Pv 17:17)

Ao querido Yuri Albuquerque do Departamento de Química Fundamental-Laboratório BSTR - UFPE, pela Análise Térmica e por todo tempo que me dedicou com tanta paciência.

Ao atencioso Marcelo Khan do LTM – Laboratório de Tecnologia Mineral do Departamento de Engenharia de Minas da UFPE, pela Análise Granulométrica.

À colega Dra. Karina Saraiva do Centro de Pesquisas Aggeu Magalhães (CPqAM), localizado no Campus da UFPE, pela agilidade na Análise do MET.

Ao colega Prof. Dr. Luciano Almeida do Laboratório de Processos Catalíticos – DEQ/UFPE pela análise de BET.

Ao colega Professor Olávio Campos Júnior pelas medições das partículas das amostras na MET e por todo seu otimismo e positividade.

Ao amigo atencioso João Rangel, do Laboratório de Combustíveis-LAC- Departamento de Engenharia Química da UFPE, pelas análises de Espectroscopia de Infravermelho.

À colega Prof.^a. Dr.^a Valdevez Ferreira do NEG -LABISE do Departamento de Geologia da UFPE pela sua ajuda na Análise Química de Fluorescência de Raios-X.

Ao colega Eng.^o Walter Leandro Cordeiro da Silva Filho, do COMPOLAB - Laboratório de Materiais Compósitos e Integridade Estrutural do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPE, pela ajuda na análise de Difração de Raios-X.

A todos que direta ou indiretamente estiveram ao meu lado, ajudando e apoiando para o sucesso deste trabalho, minha eterna gratidão.

***Anda com os sábios
e serás sábio***
Pv 13:20

RESUMO

Embora o gesso seja conhecido há milhares de anos como material de construção civil, na atualidade, o gesso-alfa ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) é produzido através de dois processos em escala industrial no Polo Gesseiro do Araripe, a partir de gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) natural, extraída das jazidas locais para aplicação em odontologia e ortopedia. O gesso-alfa sintetizado pelo processo hidrotérmico é o gesso de maior valor agregado. Por outro lado, com advento da nanociência e nanotecnologia, a síntese de particulados em escala nanométrica mostrou ser bastante interessante, principalmente do aumento substancial da área superficial específica em função da diminuição da dimensão abaixo de 100 nm. Pesquisa realizada em instituição renomada da Suíça mostrou que a síntese de nanoparticulados de anidrita (CaSO_4) e com adição de água de hidratação produziu gipsita com estrutura nano-acicular apresentando dureza duas a três vezes superior. Na atualidade, sabe-se que dentre vários processos de síntese de nanoparticulados, o processo de síntese hidrotérmico é utilizado por melhor controle de nucleação e crescimento de cristais. Assim sendo, visando produzir nanoparticulados de gesso-alfa em escala industrial no Polo Gesseiro do Araripe através do processo de síntese hidrotérmico atualmente em operação, um estudo de caracterização minucioso foi realizado na menor dimensão de pó de gesso-alfa, atualmente descartado juntamente com efluente após a separação por centrífuga. De acordo com a pesquisa de literaturas, este tipo de material nunca foi estudado até a presente data. Na presente tese, estudos foram conduzidos utilizando as técnicas avançadas de caracterização para estudo de nanoparticulados, tais como difração de raios X, fluorescência de raios X, espectroscopia de infravermelho, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), análise granulométrica por espalhamento a laser, método de adsorção de nitrogênio BET e análise térmica TG/DTA. Como resultado deste estudo, embora o volume de nanoparticulados menores de 100 nm seja pequeno, cálcio e enxofre foram detectados por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, indicando com forte evidência de serem nanoparticulados de gesso-alfa e nanoparticulados de gipsita. Particulados maiores, através de estudos por XRF e XRD, mostraram que, em função do processo de obtenção de pó a partir da solução, pode ser gesso-alfa ou gipsita. Por outro lado, fazendo ajuste das condições de crescimento hidrotérmico do processo já existente em escala industrial no Polo Gesseiro do Araripe, através dos estudos realizados, mostra-se uma potencialidade de produzir nanoparticulados de gesso-alfa em escala industrial.

Palavras-chave: Gesso-alfa. Gipsita. Síntese hidrotérmica. Nanoparticulados.

ABSTRACT

Although gypsum has been known for thousands of years as a building material, alpha hemihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) is produced by two processes on an industrial scale in the Araripe Gossip's Pole from natural gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) extracted from the local deposits for application in dentistry and orthopedics. The alpha hemihydrate synthesized by the hydrothermal process is the highest added value gypsum. On the other hand, with the advent of nanoscience and nanotechnology, the synthesis of nanoscale particulates has shown to be quite interesting, mainly in the substantial increase of the specific surface area due to the decrease of the dimension below 100 nm, for example, a certain research carried out in a renowned Swiss institution showed that the synthesis of anhydrite nano particulates (CaSO_4) with addition of water produced gypsum with a nano-acicular structure showing a hardness two to three times higher than the conventional one. At present, it is known that among several processes of synthesis of nano particulate, the process of hydrothermal synthesis is used. Thus, in order to produce nano particulate of hemihydrate alpha on an industrial scale in the Araripe Gossip's Pole through the hydrothermal synthesis process currently in operation, a detailed characterization study was carried out on the smallest dimension of alpha hemihydrate powder, currently discarded together with effluent after separation by centrifuge. According to literature research, this type of material has never been studied to date and in the present thesis, studies have been conducted using advanced characterization techniques for the study of nano particulates, such as X-ray diffraction, X-ray fluorescence, infrared spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), particle size analysis by laser scattering, BET nitrogen adsorption method and TG / DTA thermal analysis. As a result of this study, although the volume of nanoparticles less than 100 nm was small, calcium and sulfur were detected by Scanning and Transmission Electron Microscopy, indicating strong evidence of being nano particulates of alpha hemihydrate and gypsum. Larger particles through XRF and XRD studies have shown that, depending on the process of obtaining powder from the solution, it may be alpha hemihydrate or gypsum. On the other hand, through the studies carried out, the potentiality of producing alpha hemihydrate nano particulates is shown, adjusting the hydrothermal growth conditions of the already existing industrial-scale process in the Araripe Gossip's Pole.

Keywords: Alpha hemihydrate. Gypsum. Hydrothermal process. Nano particulates.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) em pastas de alfa-hemidrato.....	27
Figura 2 -	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) em pastas de beta-hemidrato.....	27
Figura 3 -	Desidratação da Gipsita.....	28
Figura 4 -	Estudo da hidratação do alfa e beta hemidrato, com variação da temperatura ao longo do tempo: razão água/gesso=0,6.....	31
Figura 5 -	Fenômenos envolvidos no processo de hidratação do gesso.....	33
Figura 6 -	Etapas da reação de hidratação através da calorimetria adiabática e tempo útil estimado.....	34
Figura 7 -	Fenômeno da retração/expansão do gesso durante a hidratação....	36
Figura 8 -	Condições possíveis de fabricação do gesso alfa e beta.....	37
Figura 9 -	Variedades de gipsita utilizadas na fabricação dos diferentes tipos de gesso: a) cocadinha; b) Johnson ou pedra branca; c) Rapadura; d) Alabastro.....	45
Figura 10 -	Célula cristalina do mineral gipsita.....	47
Figura 11 -	(a) Partículas e aglomerados, (b) nanofibras 1D, fios e hastes, (c) filmes 2D, placas e redes, (d) nanomateriais 3D.....	49
Figura 12 -	Esquema da fonte FSP (Flame Spray Pyrolysis).....	53
Figura 13 -	Comparação de alabastro (à esquerda como pó e no centro após o endurecimento, relação água/pó : 0,22) e nanopartículas de CaSO ₄ , anidrita após preparação (à direita).....	54
Figura 14 -	MEV da nano- gipsita depois de definido. O endurecimento da nano anidrita resulta na formação de nano-agulhas de sulfato de cálcio.....	54
Figura 15 -	Dureza Vickers de nano - gipsita e do alabastro de referência.....	55
Figura 16 -	Diagrama de fases da água.....	58
Figura 17 -	Desidratação da gipsita (3mm) a 125 °C e Crescimento dos cristais.....	66
Figura 18 -	Desidratação da gipsita (100µm) a 125 °C e Crescimento dos cristais.....	66

Figura 19 - Processo Hidrotérmico no Polo Gesseiro do Araripe.....	69
Figura 20 - Fluxograma do Processo Hidrotérmico do Polo Gesseiro do Araripe.....	70
Figura 21 - Micrografias das amostras de gesso formuladas em laboratório com os aditivos a) Ácido Maléico, b) Ácido Succínico, c) Sulfato de Sódio, d) Succinato de Sódio, e) Cloreto de Cálcio e f) Citrato de Potássio.	72
Figura 22 - Fluxograma explicativo do processo de obtenção das Amostras 1 e 2.....	75
Figura 23 - Líquido coletado da Amostra 1 na etapa pós-centrífuga e pó obtido por evaporação.....	76
Figura 24 - Balança de precisão usada para pesar as amostras no Laboratório de desenvolvimento de material do INTM – UFPE.....	77
Figura 25 - Líquido coletado para obtenção da Amostra 2 (a), o liofilizador (b) e o pó obtido (c)	78
Figura 26 - AMOSTRA 1 de gesso alfa após hidratação.....	78
Figura 27 - Microscópio do LIKA – Laboratório de Imunopatologia Keiso Azami da UFPE.....	80
Figura 28 - (a)Microscópio do Laboratório de Microscopia Eletrônica do INTM/UFPE (b) câmara das amostras.....	81
Figura 29 - Difratorômetro Shimadzu XRD 7000.....	82
Figura 30 - Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier.....	85
Figura 31 - Equipamento de medição de Fluorescência de Raios X.....	86
Figura 32 - Aparelho para Análise Térmica.....	89
Figura 33 - (a) Dispersão de luz de pequenas e grandes partículas; (b) Representação da difração a laser ocorrida durante a análise do tamanho de partículas.....	91
Figura 34 - Analisador de Tamanho de Partículas.....	91
Figura 35 - MET do Centro de Pesquisas Aggeu Magalhães (CPqAM) (a e b) e Amostras 1 e 2 apoiada em uma "grelha" (malha) preparada com Formvar para análise do MET.....	93
Figura 36 - Grelha onde a amostra é colocada para análise do MET.....	94
Figura 37 - Tipos de isoterma de adsorção física.....	95

Figura 38 - Equipamento BET.....	96
Figura 39 - Imagens obtidas por MEV da Amostra 1: 1010X (a), 1530X, 5100X (c) e 1980X(d).....	97
Figura 40 - Espectro 1 (a) e espectro 7 (b) da Amostra 1.....	99
Figura 41 - Imagens obtidas por MEV da Amostra 1.....	101
Figura 42 - Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) com Elementos Químicos encontrados para a Amostra 1.....	102
Figura 43 - Imagens obtidas por MEV da Amostra 2: 497X(a), 5.100X(b) e (c)	104
Figura 44 - Espectro 1 (a) e espectro 14 (b) da Amostra 2.....	106
Figura 45 - Imagens obtidas por MEV da Amostra 2.....	107
Figura 46 - Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) com Elementos Químicos Encontrados para a Amostra 2.....	108
Figura 47 - Difratoograma da Amostra 1 produzida por processo hidrotérmico, mostrando picos característicos de bassanita.....	111
Figura 48 - Difratoograma da amostra de gesso ALFA 1 , comparado ao banco de dados JCPDS 41-0225 (CaSO ₄ 0,62H ₂ O) e JCPDS 41-0224 (CaSO ₄ 0,5H ₂ O)	112
Figura 49 - Difratoograma da Amostra 2 produzida por processo hidrotérmico mostrando os picos de sulfato de cálcio dihidratado	113
Figura 50 - Difratoograma da Gipsita Johnson do Araripe	113
Figura 51 - Sobreposição dos difratogramas das Amostras 1 e 2 de Gesso Alfa etapa após centrífuga, mostrando Amostra 1 com picos de difração mais intensos	114
Figura 52 - Espectro de IV da Amostra 1 da amostra de pó de gesso-alfa secado somente à luz do sol (a), com as bandas de absorção na região de deformação vibracional (1500 a 1800 cm ⁻¹) (b), estiramento vibracional do grupo OH (2500 a 4500 cm ⁻¹) (c) e deformação vibracional do SO ₄ (500 a 1200 cm ⁻¹) (d)	115
Figura 53 - (a) Sobreposição dos espectros de IV da Amostra 1 sem secagem em estufa(laranja) e com secagem em estufa (azul). (b) Sobreposição dos espectros de infravermelho das Amostras 1 e 2. (c) Espectro de IV da Amostra 1 após secagem em estufa. (d) Espectro de IV da Amostra 2.....	117

Figura 54 - Espectro de infravermelho das Amostras 1 e 2, mostrando as bandas de absorção do grupo OH da amostra de pó de gesso-alfa, na região de deformação vibracional	119
Figura 55 - Espectro de infravermelho mostrando as bandas de absorção das amostras de Gesso-alfa 1 e 2 e gipsita na região de deformação vibracional por flexão.....	121
Figura 56 - Espectro de infravermelho, mostrando as bandas de absorção de estiramento do grupo OH na faixa de 4500 cm ⁻¹ a 2500 cm ⁻¹ para amostras de gesso-alfa e gipsita.....	122
Figura 57 - Espectro de infravermelho das Amostras 1(a) e 2 (b), mostrando as bandas de absorção de estiramento vibracional do grupo OH na faixa de 2500 cm ⁻¹ a 4000 cm ⁻¹ para o gesso-alfa pós centrífuga....	122
Figura 58 - Espectro de infravermelho mostrando as bandas de absorção do sulfato na faixa de 900 cm ⁻¹ a 400 cm ⁻¹ para amostras de gesso-alfa 1, gesso-alfa 2 e gipsita.....	125
Figura 59 - Espectro de infravermelho mostrando as bandas de absorção do sulfato na faixa de 1150 cm ⁻¹ a 950 cm ⁻¹ para amostras de gesso-alfa 1, gesso-alfa 2 e gipsita.....	125
Figura 60 - Espectro de infravermelho mostrando as bandas de absorção do sulfato para as Amostras 1 e 2 , na faixa de 500 cm ⁻¹ a 1500 cm ⁻¹ ..	126
Figura 61 - Curva de análise termo-gravimétrica e termodiferencial da gipsita...	131
Figura 62 - Curva de análise termo-gravimétrica e termodiferencial da selenita.	132
Figura 63 - Curva de análise termogravimétrica e termo diferencial do Gesso Alfa 1.....	133
Figura 64 - Termograma TG-DTA da Amostra 1	134
Figura 65 - (a) curva TG da perda de massa; (b) ensaio DSC e (c) curva DTG para a Amostra 1.....	134
Figura 66 - (a) curva TG da perda de massa; (b) ensaio DSC e (c) curva DTG para a Amostra 2	137
Figura 67 - Termograma TG-DTA da Amostra 2	138
Figura 68 - Curva de Distribuição Granulométrica para a Amostra 1 (Solução)..	139
Figura 69 - Curva de Distribuição Granulométrica para a Amostra 1 (Solução) com obscurecimento de 64,45%.....	140

Figura 70 - Curva de Distribuição Granulométrica para a Amostra 1 (Solução) com Dispersante (Silicato de Sódio).....	141
Figura 71 - Curva de Distribuição Granulométrica para a Amostra 2 (Suspensão).....	142
Figura 72 - Resultados da Análise da TEM para a Amostra 1.....	143
Figura 73 - Resultados da Análise da TEM para a Amostra 2.....	146
Figura 74 - Isotermas das Amostras 1 e 2.....	149

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Percentual de distribuição da gipsita encontrada na Região do Araripe.....	46
Tabela 2 -	Percentual da composição química média para o depósito de gipsita do Araripe.....	46
Tabela 3 -	Propriedades físicas do mineral gipsita.....	46
Tabela 4 -	Sistemas cristalinos da gipsita de acordo com seu beneficiamento.....	47
Tabela 5 -	Área da superfície específica e diâmetro médio da partícula.....	53
Tabela 6 -	Diferentes tipos de gipsita.....	55
Tabela 7 -	Quantidade de líquido coletado x quantidade resultante de pó....	77
Tabela 8 -	Hipótese simplificada para determinação dos compostos constituintes do gesso por meio do teor de água de cristalização.....	88
Tabela 9 -	Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) com Elementos Químicos Encontrados para a Amostra 1.....	100
Tabela 10 -	Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) com Elementos Químicos Encontrados para a Amostra 2.....	105
Tabela 11 -	Cálculo do tamanho do Cristalito para a Amostra 1.....	110
Tabela 12 -	Cálculo do tamanho do Cristalito para a Amostra 2.....	110
Tabela 13 -	Comparação entre os valores das bandas das Amostras 1, sem secagem na estufa e Amostra 2.....	119
Tabela 14 -	Posicionamento das bandas de absorção do infravermelho para as amostras 1 e 2, Alfa 1 e Gipsita.....	128
Tabela 15 -	Análises químicas semi-quantitativas por fluorescência de raios-X (XRF) e por EDS-MEV das Amostra-1 e Amostra-2.....	129
Tabela 16 -	Composição química teórica do mineral gipsita.....	130
Tabela 17 -	Resultados da Análise de BET.....	150
Tabela 18 -	Classificação dos Poros segundo seu diâmetro.....	150

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
NBR	Normas Brasileiras
PGA	Polo Gesseiro do Araripe
APL	Arranjo Produtivo Local do Gesso
CONDEPE/FIDEM	Agência Estadual de Planejamento e Pesquisas de Pernambuco
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
SINDUSGESSO	Sindicato da Indústria do Gesso do Estado de Pernambuco
BPF	Óleo Combustível derivado do petróleo
IGE	Indústria de Gessos Especiais
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
IBAMA	Instituto Brasileiro de meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
ATR-FTIR	Reflexão Total Atenuada - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
DNIT	Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes
ITEP	Instituto de Tecnologia de Pernambuco
FRX	Análise por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X
DTA	Análise Termo-Diferencial

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	20
1.1	OBJETIVO GERAL.....	23
1.2	OBJETIVO ESPECÍFICO.....	23
1.3	ESTRUTURAÇÃO DA TESE.....	24
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	26
2.1	DIFERENCIAÇÃO ENTRE O GESSO ALFA E O GESSO BETA.....	26
2.2	DESIDRATAÇÃO DA GIPSITA.....	28
2.3	HIDRATAÇÃO DO GESSO.....	31
2.4	GIPSITA – MATÉRIA-PRIMA PARA PRODUÇÃO DE GESSO.....	41
2.5	FUNDAMENTOS DA NANOCIÊNCIA E NANOTECNOLOGIA.....	48
2.5.1	Nanopartículas.....	48
2.5.2	Classificação das nano partículas e suas propriedades.....	48
2.5.3	Síntese de Nanoparticulados de Gipsita, Gesso e Anidrita.....	50
2.6	PROCESSO HIDROTÉRMICO PARA SÍNTESE DE NANOPARTICULADOS.....	57
2.7	ELEMENTOS SOBRE A CRISTALIZAÇÃO EM SOLUÇÃO.....	60
2.8	ASPECTOS CINÉTICOS.....	60
2.9	NUCLEAÇÃO DOS CRISTAIS.....	62
2.10	CRESCIMENTO DOS CRISTAIS.....	63
2.11	CRESCIMENTO DE GESSO-ALFA PELO PROCESSO HIDROTÉRMICO.....	65
3	MATERIAIS E METODOLOGIAS.....	75
3.1	MATERIAIS DE ANÁLISE – COLETAS E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	75
3.2	MÉTODOS.....	79
3.2.1	MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura com EDS.....	79
3.2.1.1	Preparação das Amostras para Análise.....	81
3.2.2	Difração de Raios-X para determinação do tamanho dos Cristalitos.....	81
3.2.2.1	Preparação das Amostras para Análise.....	83
3.2.3	Espectroscopia de Infravermelho com ATR.....	83

3.2.3.1	Preparação das Amostras para Análise.....	85
3.2.4	Análise Química por Fluorescência de Raios X.....	85
3.2.4.1	Preparação das Amostras para Análise.....	87
3.2.5	Análise Térmica TG/DTA.....	87
3.2.5.1	Preparação das Amostras para Análise.....	88
3.2.6	Análise Granulométrica - Método de Dispersão por Laser.....	89
3.2.6.1	Preparação das Amostras para Análise.....	92
3.2.7	MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	92
3.2.7.1	Preparação das Amostras para Análise.....	93
3.2.8	Método de BET (Brunauer, Emmett e Teller)	94
3.2.8.1	Preparação das Amostras para Análise.....	96
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	97
4.1	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ANÁLISE QUÍMICA POR ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA.....	97
4.2	ANÁLISE DA FASE CRISTALINA E DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DOS CRISTALINOS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	110
4.3	ANÁLISE DE GESSO-ALFA E GIPSITA POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM ATR-FTIR.....	114
4.3.1	Bandas de Absorção relacionadas à Água.....	119
4.3.2	Bandas de Estiramento do Grupo OH no intervalo de 2500 a 4000 cm⁻¹.....	121
4.3.3	Bandas de Absorção do SO₄²⁻	123
4.4	ANÁLISE QUÍMICA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA.....	129
4.5	ANÁLISE TÉRMICA POR TG/DTA E TG/DSC.....	130
4.6	ANÁLISE GRANULOMÉTRICA - MÉTODO DE DISPERSÃO POR LASER.....	138
4.7	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO.....	143
4.8	MÉTODO DE BET (BRUNAUER, EMMET E TELLER)	148
4.8.1	Cálculo do Diâmetro da Partícula para as duas Amostras.....	151
5	CONCLUSÕES.....	153
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	156
	REFERÊNCIAS.....	157

ANEXO A - BANCO DE DADOS DO COMPOLAB DEMEC/CTG/UFPE.....	167
---	------------

1 INTRODUÇÃO

O gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) é um dos mais antigos materiais de construção civil e revestimento fabricados pelo homem, e conhecido internacionalmente como “stucco”, “plaster de Paris”, o qual era obtido a partir da rocha com alto teor de gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Basicamente, o processo de obtenção de gesso consiste no aquecimento da gipsita em torno de $160\text{ }^\circ\text{C}$ por um determinado tempo à pressão atmosférica até a completa retirada de 1,5 moléculas de H_2O de cristalização e uma posterior redução a pó. Por outro lado, quando a água é adicionada ao gesso, através do processo denominado de hidratação, inicialmente, forma-se uma pasta de gesso, o processo é exotérmico e volta a ser gipsita, mas, com resistência mecânica inferior em comparação com a da rocha de gipsita original devido formação de porosidade na estrutura.

A Chapada do Araripe, localizada a 700 km do Recife, é conhecida por possuir o principal polo industrial de gesso do País, denominado de Polo Gesseiro do Araripe. O Polo Gesseiro do Araripe concentra 40% das reservas de gipsita do mundo estimadas em 1,2 bilhões de toneladas (5º volume do mundo), atendendo a 90% da demanda de gesso do mercado nacional. No Brasil, o Estado pioneiro na produção de gipsita e gesso foi o Rio Grande do Norte (1938), mantendo-se como maior produtor nacional por cerca de 20 anos. A partir do final da década de 60, o Estado de Pernambuco passou a dominar a produção nacional. Isto pode ser explicado pelo fato das suas minas apresentarem melhores condições de lavra (menor razão estéril/minério, benéfica à sua mineração e maior pureza do minério); mais adequada infraestrutura (fácil acesso, vias de escoamento asfaltadas e disponibilidade de energia elétrica); e ainda, uma maior proximidade do mercado consumidor do que as da maioria dos outros estados produtores (DNPM, 2018).

Segundo o Sindicato da Indústria do Gesso do Estado de Pernambuco – SINDUSGESSO (2017), o Polo Gesseiro do Araripe, que engloba as cidades de Araripina, Trindade, Ouricuri, Ipubi e Bodocó, todas pertencentes ao Estado De Pernambuco, é responsável por 84,3 % da produção de gesso do país, que gera cerca de 13.900 empregos diretos e 69.000 indiretos, com 42 minas de gipsita, 174

indústrias de calcinação e cerca de 750 indústrias de pré-moldados que geram um faturamento anual na ordem de R\$ 1,4 bilhão por ano. A pureza do minério varia de 88% e 98%. A região do Araripe produz 84,3% do gesso consumido no país. (SINDUSGESSO, 2017)

O Arranjo Produtivo Local (APL) do Gesso do Araripe-PE para a produção de gesso e seus derivados no País, alcançou um reconhecimento internacional em relação à qualidade de seus produtos o que tem justificado a introdução dos produtos do Araripe na Pauta de Importações da AGEX/PROJEX. Todavia, algumas observações importantes justificam o desenvolvimento e adequação desses produtos no mercado interno e externo como, por exemplo:

- as empresas no Brasil que fabricam gesso-alfa são poucas e a Indústria de Gessos Especiais - IGE (Araripina-PE) é a única empresa no Brasil com equipamentos de alta tecnologia (alemã) para a produção de gesso-alfa por via úmida, processo considerado mais promissor visto que o gesso-alfa resultante é de melhor qualidade, com a produção e produtividade maiores que daqueles obtidos por via seca.
- a tecnologia de produção do gesso-alfa é mais sofisticada em comparação com o processo de obtenção de “plaster de Paris”.
- a natureza de adição de aditivos, incorpora a melhoria nas propriedades mecânicas do gesso-alfa; entretanto, o mecanismo de ação deles no processo reacional de cristalização da gipsita são de pouca divulgação visto os óbvios impactos econômicos envolvidos na comercialização deste material, de aplicação mais nobre, em especial na área de odontologia e ortopedia (MELO, RAFAEL AUGUSTO DOMINGOS PESSOA DE, 2013)

Com o desenvolvimento de cristais de gesso-alfa, que confere ao gesso dental uma característica de boa fluidez, baixa expansão e alta resistência mecânica, sem a utilização de fluidificantes e aditivos que encarecem o produto, consegue-se fabricar um gesso-alfa especial, de menor custo, maior competitividade e qualidade no mercado. Estudos dos fenômenos de aditivação em processo de produção do gesso-alfa por via úmida, tornam-se imprescindíveis no alcance dessa tecnologia que, hoje, é do domínio de um círculo reduzido de países.

A dependência tecnológica dos países da Europa e do Centro-Sul do País é um fator importante para o Polo Gesseiro do Araripe, principalmente com a Europa, por causa da modernização do processo de produção. Deve ser destacado, que nos últimos anos, grandes empresas daquele continente têm entrado na disputa do mercado nacional com os grupos locais, adquirindo minas e calcinadoras no Polo Gesseiro do Araripe e em outros locais do Brasil, pois, a região do Nordeste brasileiro exhibe vantagem em relação as demais regiões do país por apresentar abundância e qualidade da matéria prima para produção de gesso, especialmente, no Polo Gesseiro do Araripe, o que incentiva o emprego desse material.

Salienta-se também, que a mineração de gipsita tem ligação direta com a indústria cimenteira, sofrendo, assim, as mesmas intervenções e oscilações de mercado que se dão naquele setor, pois ainda é grande fornecedora do mineral para a fabricação do cimento. O crescimento do Polo Gesseiro do Araripe trouxe a possibilidade de instalação de empresas do ramo de metalurgia, que constroem fornos na própria região, podendo ser considerado um fator positivo no desenvolvimento econômico regional (DE ARAÚJO, 2004)

Em processos de produção via “úmida”, com variação de temperatura entre 120 °C e 160 °C e altas pressões de vapor de água, a gipsita é desidratada formando hemidrato-alfa ou gesso-alfa. Quimicamente, não há diferenças entre a forma alfa e beta do gesso, mas em virtude da conformação e do tamanho dos cristais a superfície específica apresentada pelo hemidrato-alfa é menor que do hemidrato-beta. Ainda com relação ao gesso-beta, o gesso-alfa adquire uma consistência com uma quantidade de água de mistura substancialmente menor e produz peças de maior densidade (menor porosidade) e de maiores resistências mecânicas à compressão e à flexão. Industrialmente, o gesso-alfa é empregado em confecção de moldes para utilizar na indústria cerâmica, carga para papel convencional e reciclado, moldes para proteção de peças de museu, molduras, ataduras cirúrgicas e moldes odontológicos. Todavia, essas aplicações são relativamente novas o que explicaria a restrita literatura consagrada aos processos reacionais de produção de gesso-alfa comparado ao do gesso-beta cujas aplicações são bem antigas, particularmente na área da construção civil. A procura do gesso-alfa vem crescendo nestas últimas décadas devido às propriedades tecnológicas

que ele apresenta, principalmente, sua facilidade para ser trabalhado e as suas altas resistências mecânicas.

Estudos de literaturas mostram que derivados de gipsita em escala nanométrica apresentam substancial melhoria das suas propriedades físicas e mecânicas (OSTERWALDER *et al.*, 2007). Neste contexto, esta tese foi elaborada buscando realizar caracterização detalhada do gesso-alfa de menor dimensão produzido pelo processo hidrotérmico no Polo Gesseiro do Araripe, com o intuito de conhecer as características microestruturais do gesso-alfa, por ser de maior valor agregado produzido no Polo Gesseiro do Araripe e na expectativa de encontrar nanoparticulados de gesso-alfa. Os particulados de menor dimensão foram coletados do efluente após a separação do gesso-alfa da solução por centrifugação. Atualmente, o efluente líquido do processo de separação é descartado. Outro fator motivador do presente estudo é que o gesso-alfa já é produzido no Polo Gesseiro do Araripe pelo processo hidrotérmico, pela Indústria de Gessos Especiais - IGE (Araripina-PE), única empresa no Brasil com equipamentos de alta tecnologia alemã.

1.1 OBJETIVO GERAL

O presente estudo tem por objetivo geral o de caracterizar as partículas de gesso-alfa de menor dimensão, produzidas a partir de gipsita natural pelo processo industrial hidrotérmico do Polo Gesseiro do Araripe, com técnicas avançadas de caracterização de materiais, com o intuito de verificar a síntese de nano particulados de gesso-alfa e avaliar a potencialidade de produzir o nano-gesso-alfa em escala industrial.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Como objetivos específicos, podem ser listados:

1. Coletar a solução considerada efluente do processo de produção hidrotérmico de gesso-alfa no Polo Gesseiro do Araripe, em Araripina-PE;
2. Avaliar o processo de separação líquido-sólido para obtenção de partículas sub-micrométricas, nanométricas;

3. Caracterizar o gesso-alfa de menor dimensão produzido pelo processo hidrotérmico industrial no Polo Gesseiro do Araripe-PE utilizando técnicas avançadas de caracterização de materiais, tais como Difração de Raio X, Fluorescência de Raio X, Espectroscopia de Infra Vermelho, Microscopia Eletrônica de Varredura e de Transmissão, Análise Granulométrica com Método de Dispersão por Laser, Análise Térmica TG/DTA e Método BET.
4. Compreender o processo hidrotérmico industrial de produção do gesso-alfa do Polo Gesseiro do Araripe para produção de gesso-alfa de dimensões controladas, identificar e desenvolver condições para a produção industrial do nano gesso-alfa analisando a importância da cinética de dissolução potencial que é frequentemente proporcional à área da superfície, nucleação e crescimento dos cristais, no intuito de fabricar o nano gesso-alfa através do processo hidrotérmico e de trazer uma contribuição ao processo industrial de produção de gesso-alfa.

A importância da escolha da área de estudo, o Polo Gesseiro do Araripe, tripé da economia pernambucana, reside em sua vocação como um polo econômico, indústria extrativa-mineral, processamento para produção de gesso-alfa e gesso-beta e produtos para construção civil, odontológico e ortopedia, seu crescimento como tal e sua pressão sobre o meio ambiente, gerando grandes transformações no mercado de gesso brasileiro.

1.3 ESTRUTURAÇÃO DA TESE

A presente tese está organizada em 7 capítulos e as referências bibliográficas. A seguir, além deste capítulo de introdução, uma descrição resumida de cada capítulo.

- ❖ Capítulo 2: apresenta uma revisão bibliográfica focando sobre processo de obtenção de gesso-alfa e gesso-beta além da descrição da matéria-prima natural gipsita. Aborda também sobre a produção de gesso-alfa no Polo Gesseiro do Araripe pelo Processo Hidrotérmico, incluindo os mecanismos de nucleação e crescimento do cristal de gesso-alfa a partir de dissolução da matéria-prima gipsita natural. Aborda os principais trabalhos relacionados a calcinação da gipsita, seu histórico e utilização, produção

de gesso no Brasil, produção de gesso alfa e a produção de nano particulados de gesso-alfa e gipsita, além de uma breve descrição dos fundamentos dos métodos de caracterização empregados no estudo de particulados de gesso: difração por raios X, espectroscopia de infravermelho usando o método ATR, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão, análise química por espectrometria de fluorescência de raios X, análise granulométrica por espalhamento de laser, análise térmica por TG/DTA e análise da área superficial específica pelo método de BET.

- ❖ Capítulo 3: Descreve a obtenção e preparo dos materiais para o presente estudo, sobre as técnicas de caracterização e cada método de caracterização de particulados de gesso-alfa utilizado no estudo.
- ❖ Capítulo 4: apresenta os resultados e discussões,
- ❖ Capítulo 5: apresenta as conclusões
- ❖ Capítulo 6: sugestões para trabalhos futuros
- ❖ Referências Bibliográficas.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Apresenta uma revisão bibliográfica focando sobre processo de obtenção de gesso-alfa e gesso-beta além da descrição da matéria-prima gipsita natural. Aborda também sobre a produção de gesso-alfa no Polo Gesseiro do Araripe pelo Processo Hidrotérmico, incluindo os mecanismos de nucleação e crescimento do cristal de gesso-alfa a partir de dissolução da matéria-prima gipsita natural. Há uma revisão sobre a importância de nanociência e nanotecnologia, síntese de nano particulados de gipsita, gesso e anidrita.

2.1 DIFERENCIAÇÃO ENTRE O GESSO ALFA E O GESSO BETA

Dependendo do processo de calcinação que é o processo térmico pelo qual a gipsita é desidratada numa faixa de temperatura de 120 °C a 160 °C, para que 75% da água de cristalização seja retirada da estrutura, pode-se obter dois tipos de hemidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$): alfa e beta. Normalmente, o hemidrato alfa é produzido por métodos úmidos, enquanto que o beta é produzido por via seca, utilizando-se o sulfato de cálcio dihidratado - Gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) como matéria prima (BENACHOUR et al., 2008)

Os hemidratos alfa e beta reagem de modos diferentes quando a água é adicionada, assim como os produtos obtidos a partir deles apresentam diferenças em relação as suas características mecânicas. Quando a mesma razão água/gesso é utilizada na hidratação dos hemidratos alfa e beta, os produtos obtidos a partir do hemidrato alfa irão apresentar maiores resistências. Segundo Singh e Middendorf (2007), a formação dos cristais dos dois hemidratos difere apenas no tamanho, e no arranjo dos cristais.

As Figuras 1 e 2 apresentam a microscopia eletrônica de varredura (MEV) realizada em pastas (alfa e beta), mostrando que o hemidrato alfa apresenta cristais com melhor formação (maiores, mais afiados e mais transparentes), absorvem menos água do que o hemidrato beta, pois possui menor área superficial. No hemidrato beta os cristais apresentam-se menores, com partículas semelhantes a escamas, sem hábito pré-definido, apresentando maior absorção de água para atingir uma pasta com consistência igual à do

hemidrato alfa, pois possui maior área superficial (SINGH E MIDDENDORF, 2007)

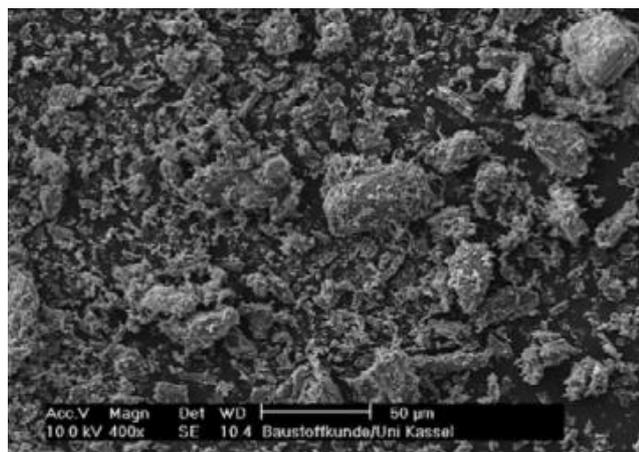
Como pode-se observar na Figura 1, as partículas de hemidrato alfa são nitidamente cristalinas e com textura lisa. Já as partículas de hemidrato beta são predominantemente sombrias, estriadas e preferencialmente arredondadas, Figura 2. As diferenças morfológicas exercem influência sobre as propriedades da pasta e do gesso endurecido (CINCOTTO et al, 1988).

Figura 1 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) em pastas de alfa-hemidrato.



Fonte: Singh e Middendorf (2007)

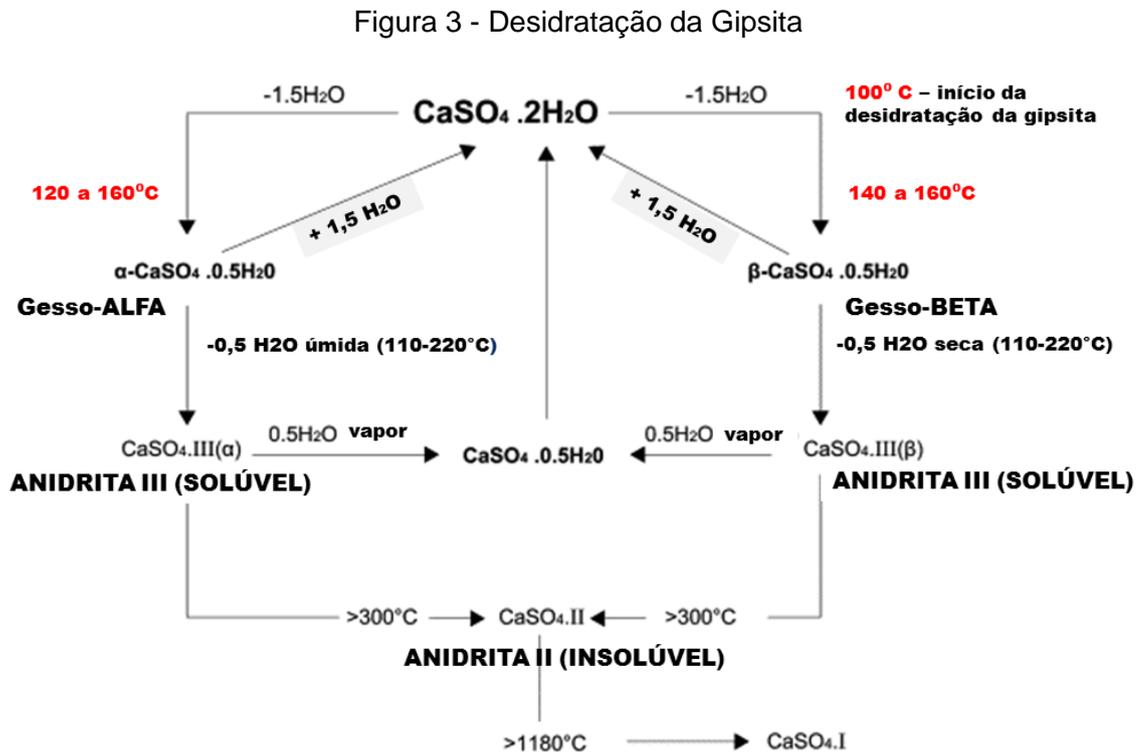
Figura 2 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) em pastas de beta-hemidrato.



Fonte: Singh e Middendorf (2007)

2.2 DESIDRATAÇÃO DA GIPSITA

O esquema da desidratação da gipsita para formação dos hemidratos, alfa e beta e das anidritas III, II e I é mostrado na Figura 3.



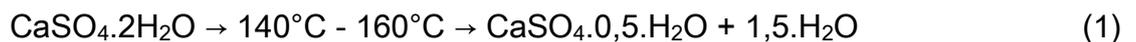
Fonte: Singh e Middendorf (2007)

Cinco tipos de gesso são obtidos em função da temperatura e pressão utilizadas no processo de desidratação, o que define, também, suas propriedades nos estados fresco e endurecido, incluindo o tempo de pega e a resistência mecânica (JOHN, CINCOTTO, 2007).

O primeiro tipo é o hemihidrato de cálcio α ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$), obtido a partir da pedra Johnson. Pastas com esse tipo de gesso apresentam grande fluidez, propriedade que permite a utilização em peças pré-moldadas com excelente desempenho mecânico (PERES, BENACHOUR, SANTOS, 2008). Após a mistura com água, obtém-se um produto com maior resistência mecânica e menor consistência. Essa última característica possibilita a trabalhabilidade da mistura com uma menor relação água/gesso (BALTAR, BASTOS, BORGES, 2004).

Os outros quatro tipos de gesso são calcinados a partir das variedades cocadinha, rapadura e estrelinha, em pressões próximas às atmosféricas e, a depender da faixa de temperatura de calcinação, são classificados, de acordo com John e Cincotto (2007), Monção Júnior (2008), Peres, Benachour, Santos (2008) e Cincotto, Agopyan, Florindo (1985), como sendo:

- Hemi-hidratos ou hemi-hidrato β ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$): Tipo mais comum de gesso para construção. A depender da temperatura e pressão, o número de moléculas de água de cristalização varia entre 0,15 e 0,66, com o valor típico de 0,5, de onde origina o nome hemi-hidrato. Para produzir esse tipo de gesso é necessária uma temperatura entre 140°C e 160°C . A temperatura de calcinação para a produção deste tipo de gesso, assim como sua reação química são apresentadas na Equação 1:



Observa-se que o hemi-hidrato tem uma composição formada por 93,79% de sulfato de cálcio e 6,21% de água de cristalização.

- Anidrita III ou anidrita solúvel ($\text{CaSO}_4 \cdot \varepsilon\text{H}_2\text{O}$): É uma fase intermediária entre o hemi-hidrato e a anidrita II insolúvel. É muito reativo, sendo usado amplamente como acelerador de pega do gesso, podendo se transformar em hemi-hidrato apenas na presença da umidade do ar. Sua fórmula pode conter um teor de água de cristalização ε de 0,06 a 0,11 moléculas e a temperatura de calcinação necessária à produção deste tipo de gesso varia entre 160°C e 190°C , conforme se observa na Equação 2:



A mistura da anidrita III com o hemi-hidrato β apresenta um tempo de pega bastante curto e variável. Pode ser utilizada, principalmente, em fábricas de pré-moldados como gesso de fundição.

- Anidrita II ou anidrita insolúvel (CaSO_4): Entre 220°C e 350°C é produzido esse tipo de anidrita, conforme Equação 3:



A mistura da anidrita II com o hemi-hidrato β normalmente é utilizada para gesso para revestimento e pode levar até 7 dias para se hidratar. A fração calcinada entre 700 e 800°C é denominada anidrita calcinada à morte e hidrata-se após alguns meses. O produto da hidratação da anidrita é caracterizado por possuir porosidade reduzida, alta capacidade de resistência mecânica e dureza elevada.

- Anidrita I ou anidrita- α (CaSO_4): Obtida quando a gipsita é calcinada em temperaturas que variam de 1100 e 1200°C. Esse tipo de gesso possui tempo de pega e endurecimento lentos e resulta em uma massa dura e tenaz. Essa fase pode conter óxidos de cálcio (cal livre), devido ao início do processo de dissociação térmica do CaSO_4 , possível já a partir de 800°C. Por isso, essa fase pode ser chamada de não pura. A 1350°C, ocorre a fusão, e acima de 1450°C, dissociação da anidrita em anidrido sulfúrico e em óxido de cálcio (JOHN, CINCOTTO, 2007).

No caso específico de desidratação para formação dos hemidratos, tem-se uma microestrutura que se distingue pelo grau de cristalização e pelo tamanho de cristais (TAYLOR, 1997). Os hemidratos alfa e beta possuem a mesma estrutura cristalina; entretanto, sua morfologia (tamanho e superfície do cristal) difere devido ao método de produção.

O gesso-alfa obtido com a calcinação em autoclave, passa por uma modificação na morfologia do gesso resultando em um produto mais homogêneo. Como consequência, após a mistura do hemidrato com água, obtém-se um produto com maior resistência mecânica e menor consistência. Esta última característica possibilita a trabalhabilidade da mistura com uma menor relação água/gesso. Pelo fato da resistência mecânica do gesso ser inversamente proporcional à relação água/gesso e, conseqüentemente, à porosidade, as pastas produzidas com o hemidrato alfa são mais resistentes que as produzidas com o beta (NOLHIER apud ANTUNES, 1999).

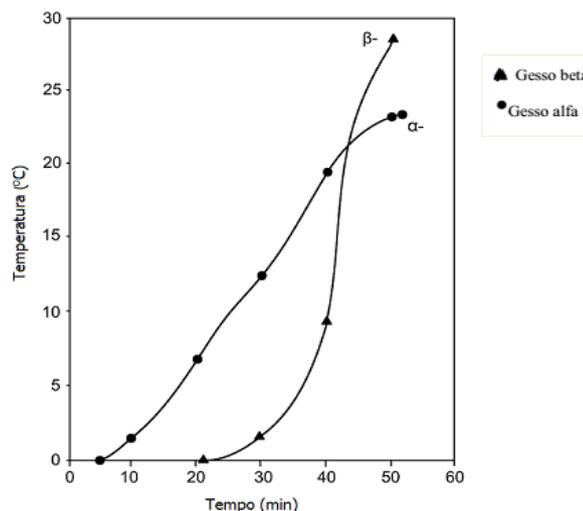
O gesso-alfa é caracterizado por apresentar cristais compactos, regulares e resistentes. Dentre as principais utilizações do gesso alfa estão: matrizes para indústria cerâmica; indústria de modelagem (usados por artistas plásticos); ortopedia; bandagens médicas; odontologia e na indústria automobilística (BALTAR *et al.*, 2003).

2.3 HIDRATAÇÃO DO GESSO

A hidratação dos hemidratos alfa e beta possui comportamentos semelhantes, com algumas diferenças: o período de indução da hidratação do hemihidrato-alfa é menor do que para o hemihidrato-beta, mas subseqüentemente o hemihidrato-beta se hidrata mais rápido devido à sua área de superfície mais alta que fornece mais locais de nucleação para a cristalização do gesso (SINGH E MIDDENDORF, 2007).

A Figura 4 apresenta a variação de temperatura em função do tempo, para a hidratação de dois hemidratos (alfa e beta), utilizando a mesma razão água/gesso=0,6.

Figura 4 - Estudo da hidratação do alfa e beta hemidrato, com variação da temperatura ao longo do tempo: razão água/gesso=0,6



Fonte: Singh e Middendorf (2007)

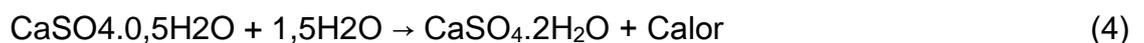
Singh e Middendorf (2007) ressaltaram que o sulfato de cálcio constitui grupos de ligações inorgânicas que tem sido utilizado pelo homem desde os tempos

ancestrais. A reação mais comum deste tipo de grupo trata-se da adição de água (líquido) ao sulfato de cálcio hemidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) para a formação do dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

A aplicação do gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) ocorre por meio da hidratação do material em pó, através de um fenômeno químico e físico cujo processo tem início no momento em que o gesso entra em contato com a água, produzindo uma pasta homogênea que adquire plasticidade rapidamente e vai se solidificando até o seu endurecimento, quando o material adquire resistência mecânica, retornando a sua forma estável de di-hidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (JOHN, CINCOTTO, 2007). Características de trabalhabilidade, de tempo de pega e a variação dimensional das pastas são observadas durante a hidratação da pasta de gesso.

Para John e Cincotto (2007), a hidratação permite que o material, antes pulverulento, obtenha condições de trabalhabilidade ao assumir uma consistência pastosa. A reação é exotérmica e o calor liberado durante o processo, chamado de calor de hidratação, é um parâmetro utilizado para estimar a qualidade e a velocidade da reação no gesso.

A hidratação do hemi-hidrato é dada pela Equação 4:

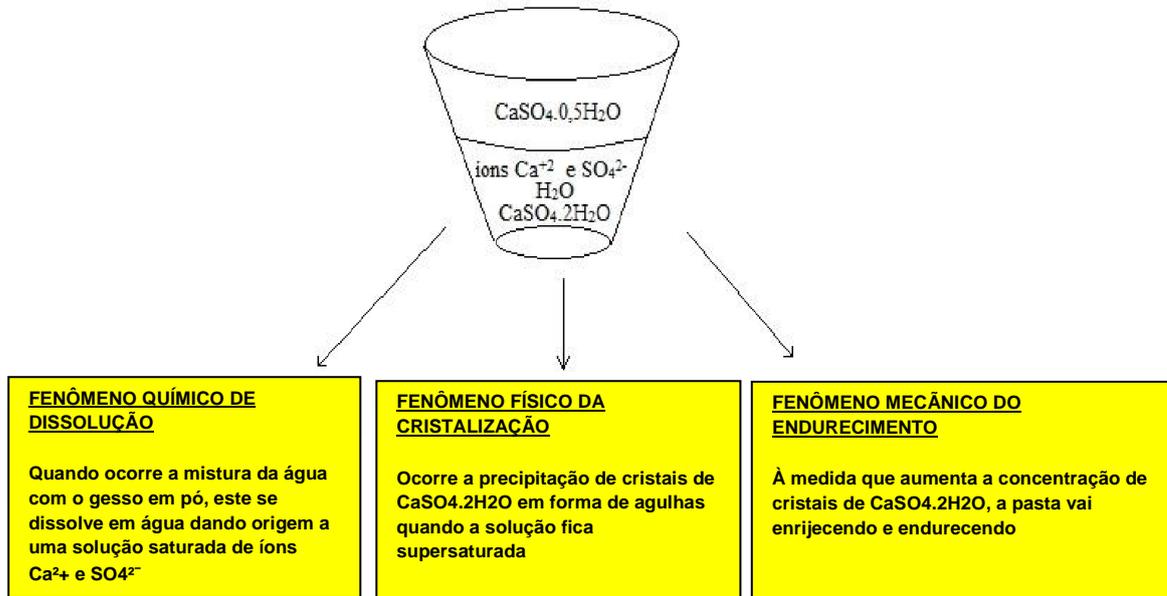


Karni e Karni (1995) e Antunes e John (2000) descrevem o mecanismo de hidratação que Le Chatelier explicou em 1887 como sendo dividido em três etapas:

- Fenômeno químico da dissolução – o gesso em pó é misturado com a água de amassamento. Assim, os cristais do hemi-hidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) se dissolvem dando origem a uma solução saturada de íons Ca^{2+} e SO_4^{2-} ;
- Fenômeno físico da cristalização – os cristais de di-hidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) precipitam em forma de agulhas quando a solução fica supersaturada;
- Fenômeno mecânico do endurecimento – com o aumento da concentração dos cristais há o endurecimento da pasta.

O diagrama da Figura 5 esquematiza o mecanismo de hidratação explicado por Le Chatelier.

Figura 5 - Fenômenos envolvidos no processo de hidratação do gesso



Fonte: Antunes, John (2000)

Os cristais de di-hidrato crescem a partir de germes de cristalização ou núcleos. A quantidade de núcleos presentes na solução influencia o tamanho dos cristais e a taxa de crescimento da microestrutura: quando existem muitos núcleos o crescimento é rápido e os cristais formados são menores e mais numerosos por unidade de volume; quando há formação de poucos núcleos o crescimento é lento e são formados cristais maiores em menor quantidade. Estes fatores interferem nas propriedades mecânicas da pasta de gesso endurecida, visto que as microestruturas formadas por cristais grandes são menos resistentes e mais porosas que as formadas por cristais pequenos, que são mais densas (SCHMITZ, TAVARES, 2009).

O resultado da hidratação de gesso (não misturado) a cerca de $20\text{-}25^\circ\text{C}$ é a produção de uma massa porosa interbloqueada de cristalitos de gesso orientados aleatoriamente uns em relação aos outros razoavelmente "perfeitos", tipicamente comprimidos alongados de comprimentos de $10\text{-}20\ \mu\text{m}$ e espessuras de apenas alguns μm (GARTNER, 2009).

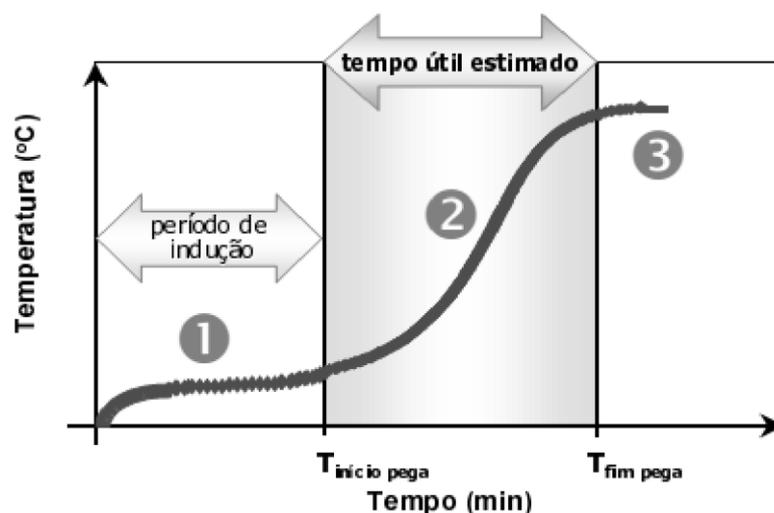
Neste contexto, introduz-se o conceito de tempo de pega, que é descrito segundo um fenômeno físico. O início da reação corresponde à formação de núcleos

de cristais de gipsita que crescem durante o período de indução. Em seguida, os cristais di-hidrato começam a se precipitar acarretando um aumento na consistência da pasta, conhecido como início da pega. Com o aumento da taxa de reação de hidratação a pasta vai adquirindo cada vez mais resistência mecânica até o seu completo endurecimento, podendo-se dizer então, que se deu o fim da pega (ANTUNES, JOHN, 2000).

Clifton (1973) verificou que o mecanismo de hidratação do gesso é de dissolução-precipitação (teoria da cristalização): dissolução do hemi-hidrato e precipitação do di-hidrato, e, explicou o fenômeno da pega das pastas de gesso por meio de curvas de calor de hidratação obtidas a partir da calorimetria adiabática. As etapas para o mecanismo, de acordo com a Figura 6, são:

- 1) Uma pequena hidratação seguida do período de indução. Esta fase é finalizada pelo início da pega, que é o momento em que a taxa de acréscimo da temperatura ultrapassa $0,1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (RIDGE, 1959 *apud* ANTUNES, JOHN, 2000);
- 2) A etapa é definida pela elevação rápida da temperatura, que é a evolução rápida da reação de hidratação;
- 3) O ponto máximo de acréscimo da temperatura, que corresponde à conclusão da hidratação, ou seja, ao final da pega.

Figura 6 - Etapas da reação de hidratação através da calorimetria adiabática e tempo útil estimado.



Fonte: Antunes, John (2000)

Esta curva pode ser obtida utilizando-se um calorímetro pseudoadiabático e, por meio dela, é possível obter o tempo útil do gesso, ou seja, a faixa de consistência adequada para sua utilização (SCHMITZ, TAVARES, 2009).

Na hidratação, o hemihidrato e a anidrita retomam a quantidade de água que foi perdida durante o processo de calcinação, retornando ao sulfato de cálcio di-hidratado. Porém, as velocidades das reações são distintas, sendo mais rápida para a anidrita III, o hemi-hidrato, anidrita II e anidrita I, nesta ordem. Assim, o início de pega depende do constituinte de pega mais rápida, e o endurecimento, do mais lento, de modo que, sendo a hidratação da anidrita II mais lenta que a do hemi-hidrato, a sua hidratação preenche os vazios e impede a retração de secagem e, conseqüentemente, a fissuração (JOHN, CINCOTTO, 2007).

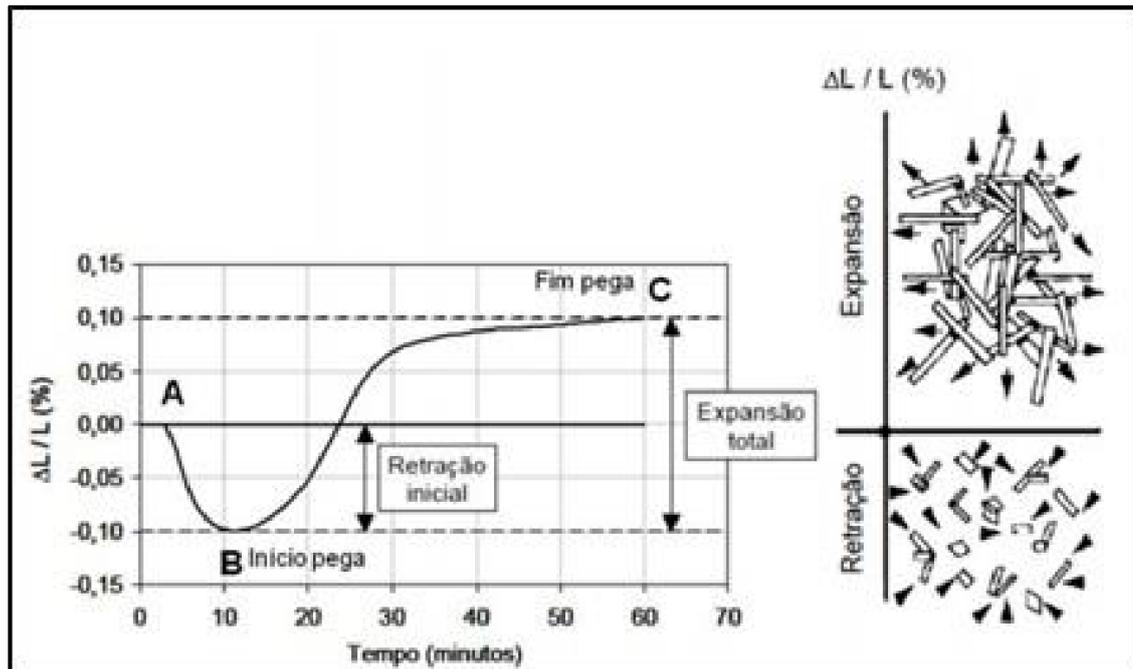
A reação de hidratação do gesso se processa com um aumento de volume, da ordem de 0,03 a 0,15% a depender do tipo de gesso (PERES et al., 2008; GARTNER, 2009). De acordo com John e Cincotto (2007), quando o gesso é misturado com a água, deveria se esperar uma ligeira contração, uma vez que o di-hidrato resultante apresenta uma densidade menor que o hemi-hidrato (densidade de 2,62 g/cm³ para 2,31 g/cm³). Entretanto, após uma fase inicial de contração, tem-se um aumento do volume devido ao arranjo geométrico dos cristais, que causa a formação de poros.

Por outro lado, durante a secagem, o gesso sofre uma pequena retração, de aproximadamente um décimo do valor da expansão, provocada pelo deslocamento da água de mistura que se evapora.

Assim, o gesso hidratado e seco apresenta uma dilatação volumétrica positiva (PERES et al., 2008; JOHN, CINCOTTO, 2007). Para Karni e Karni (1995), esses valores podem representar um aumento de volume de até 3%.

O esquema da Figura 7 ilustra o fenômeno da retração/expansão do gesso durante a hidratação.

Figura 7 - Fenômeno da retração/expansão do gesso durante a hidratação.



Fonte: Caspar *et al.*, 1996 *apud* Gmouh *et al.*, 2004

Segundo Karni e Karni (1995), a magnitude da expansão do gesso é influenciada pelos seguintes fatores: a finura do gesso (quanto mais fino, maior a expansão); a relação água/gesso (quanto maior a relação, menor a expansão); o emprego de aditivos (diminui a expansão durante a pega) e a presença de inertes (areia e argila, por exemplo, reduzem a expansão).

Para Peres *et al.* (2008) e John e Cincotto (2007), essa expansão é uma das características que torna o gesso um excelente material para moldagem, já que a expansão o força a preencher todas as fendas e detalhes das matrizes ou moldes.

O gesso é um dos três aglomerados minerais mais utilizados na construção civil, os outros dois são o cimento e a cal. Quanto a sua composição química, o gesso é caracterizado como sulfato de cálcio hemi-hidratado. ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$).

O gesso é normalmente obtido pela calcinação da Gipsita, segundo a reação representada pela equação 5.



A gipsita, matéria-prima para produção de gesso, é um mineral compacto, material de origem sedimentar, de baixa dureza (riscado pela unha), pouco solúvel em água e muito solúvel em ácido clorídrico (HCl).

O processo de fabricação do gesso alfa ou beta depende do tipo de forno utilizado e pode ser realizada à pressão atmosférica, para obtenção do gesso-beta, ou em equipamentos fechados e sob pressão maior que a atmosférica, para obtenção do gesso-alfa é mostrado no fluxograma da figura 8.

Figura 8 - Condições possíveis de fabricação do gesso alfa e beta



Fonte: Peres *et al.*, (2001)

1. Calcinação da Gipsita para obtenção de Gesso-β

Esta calcinação é utilizada para a produção do gesso-beta, normalmente realizada em fornos rotativos e tubulares com diâmetro na faixa de 1 a 3 m e comprimento na faixa de 12 a 20 m. A gipsita moída é introduzida logo após a câmara de combustão e transita pelo forno até a outra extremidade, onde é separada dos gases de combustão.

No aquecimento direto, os gases da combustão entram em contato com o minério; já no aquecimento indireto, o calor é primeiro transmitido pelo metal antes de alcançar a gipsita. Na condição de aquecimento indireto e contínuo, o processo

funciona sem paradas e a calcinação é realizada normalmente em fornos tubulares de duplo casco, onde os gases quentes transitam pela capa interna enquanto o minério da gipsita transita pela capa externa ou por tubos inseridos nessa segunda capa. Na condição de aquecimento indireto por batelada, o processo é interrompido periodicamente e a calcinação é realizada em fornos do tipo panela, marmitta horizontal (rotativo), vertical (estático) e barriga quente (PERES et al., 2001).

2. Calcinação da Gipsita sob pressão maior que a atmosférica

A calcinação da gipsita a uma pressão maior que a atmosférica é realizada por aquecimento direto mediante um fluido térmico (vapor). No Polo Gesseiro do Araripe, para produzir o gesso-alfa é utilizado o processo auto clavado com injeção de vapor e o processo hidrotérmico, que consiste na desidratação da gipsita em um meio aquoso. A pressão superior à atmosférica é obtida mediante a injeção de vapor sob pressão (BENACHOUR et al., 2008)

Ambos os tipos de gesso, alfa e beta, possuem amplo campo de aplicação na indústria, porém, o preço do gesso alfa é cerca de seis vezes maior que o do gesso beta. O gesso alfa é caracterizado por apresentar cristais regulares, compactos e resistentes. A estrutura cristalina do gesso alfa é mais homogênea e menos porosa. Após a mistura com água obtém-se um produto mais duro, com maior resistência mecânica (PERES et al., 2001). Nos hemidratos alfa e beta, sua microestrutura se distingue pelo grau de cristalização e pelo tamanho de cristais (TAYLOR, 1998 apud OLIVEIRA et al., 2012). Os hemidratos alfa e beta possuem a mesma estrutura cristalina, entretanto, sua morfologia (tamanho e superfície do cristal) difere devido ao método de produção (OLIVEIRA et al., 2012).

O hemi-hidrato de cálcio α ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) produz pastas que apresentam grande fluidez, propriedade que permite a utilização em peças pré-moldadas com excelente desempenho mecânico (PERES, BENACHOUR, SANTOS, 2008). Após a mistura com água, obtém-se um produto com maior resistência mecânica e menor consistência. Essa última característica possibilita a trabalhabilidade da mistura com uma menor relação água/gesso (BALTAR, BASTOS, BORGES, 2004). Pelo fato da resistência mecânica do gesso ser inversamente proporcional à relação água/gesso e, conseqüentemente, à porosidade, as pastas produzidas com o hemidrato alfa são

mais resistentes que as produzidas com o beta (NOLHIER, 1986 apud ANTUNES, 1999). O gesso beta por consumir mais água durante o processo de hidratação apresenta menores resistências mecânicas.

A seguir listam-se algumas considerações feitas por OLIVEIRA *et al.* (2012) sobre o gesso-alfa e suas aplicações:

- a) A obtenção do gesso alfa se diferencia pelo grau de pureza do minério usado.
- b) Os processos de fabricação são bastante diferenciados. O gesso alfa exige a utilização do sistema de autoclave, seja usando desidratação em meio aquoso, seguida de centrifugação e moagem, seja fazendo o cozimento da gipsita ao vapor d'água sob pressão, seguido de moagem.
- c) Análise de MEV mostra que o gesso alfa apresenta cristais uniformes. Normalmente eles são prismas retos, de base hexagonal, cuja altura mede aproximadamente duas vezes o diâmetro do círculo circunscrito à base. Observa-se essa cristalinidade na difratometria através da melhor definição da intensidade dos picos e seus posicionamentos.
- d) O gesso alfa oferece alta trabalhabilidade e produz superfícies com acabamento muito superior ao obtido pelo Gesso Beta, alcançando resistência à compressão entre 15 e 24 MPa, enquanto o gesso beta alcança 1,5 a 2,0 MPa.
- f) No preparo da pasta, enquanto o gesso alfa usa 30% de água, o gesso beta exige 70%.

Para o gesso alfa, as principais aplicações são:

- Ortopédicas, nas imobilizações em geral.
- Odontológicas, em restaurações e na moldagem de blocos e elementos ortodônticos.
- Em moldes para peças cerâmicas.
- Em moldes para jóias.
- Na fabricação de argamassas para contrapisos autonivelantes.

No estudo “Cinética da hidratação do gesso e estrutura da gipsita: experimentos e simulações cinéticas de Monte Carlo com adição de sementes de

gipsita”, G. Morgado *et al.*, em 2019 realizaram experimentos e os resultados da simulação são comparados a fim de tornar precisas as condições que otimizam a cinética da hidratação do gesso e a estrutura do material resultante. Experimentos de calorimetria foram realizados para diferentes quantidades de sementes de gipsita adicionadas que são utilizadas para atribuir valores aos parâmetros de simulação que controlam a cinética, por ex. intervalo de tempo, densidade superficial de germes de gipsita em grãos de gesso. A simulação fornece uma confiável quantidade a seguir ao início do experimento, a fração de agulhas de gesso pertencentes a um aglomerado comprovada comparando sua evolução com a do módulo de elasticidade durante experimentos de cisalhamento. As simulações revelam que o início do crescimento da agulha pode ser prejudicado por dois pequenos grãos de gesso, enquanto os grãos de gesso retardam o final da reação. Em conclusão, este trabalho fornece critérios precisos para otimizar a cinética da hidratação do gesso e a estrutura do material. Os processos que afetam o número de locais de nucleação, a área de superfície disponível em que a gipsita pode precipitar e os impedimentos para o crescimento da agulha devido ao impedimento estérico oferece boas alavancas para controlar a cinética. Os autores recomendam adicionar germes de gipsita com um $\text{mgipsita} / \text{mgesso} = 0,002$ relação massa de gipsita-gesso, a fim de otimizar a homogeneidade do material final e a priori melhorar as propriedades mecânicas.

Aleksey Eremin *et al.*, 2016 estudaram a Determinação de modificação de hemi-hidrato de sulfato de cálcio por análise de difração de raios X e assim, a determinação da microestrutura do sulfato de cálcio semi-hidratado por difração de raios-X numericamente formaliza a extensão do estresse no material que define suas propriedades mecânicas e durabilidade. Coleta de dados estatísticos sobre os parâmetros microestruturais do sulfato de cálcio hemihidratado produzido por procedimentos diferentes permitiram especificar os valores atribuíveis às suas modificações alfa e beta.

2.4 GIPSITA – MATÉRIA-PRIMA PARA PRODUÇÃO DE GESSO

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.

Os depósitos de gipsita têm sua origem, em geral, devido à precipitação do sulfato de cálcio contido em águas marinhas submetidas à evaporação (PEREIRA, 1973), os depósitos mais importantes de gipsita do Brasil encontram-se na Região do Araripe em Pernambuco. A gipsita é obtida a partir de lavra subterrânea ou a céu aberto. No Polo Gesseiro do Araripe, a lavra ocorre a céu aberto em pequenas profundidades, facilitando a retirada do minério. Em alguns casos, porém, existem situações em que é vantajoso realizar a lavra da gipsita subterrânea. Alguns fatores devem ser levados em consideração para que a lavra da gipsita realizada a céu aberto seja viável. A lavra a céu aberto é bastante recomendado para minerar corpos com conformações horizontais que permitam altas taxas de produção e baixos custos unitários de produção (BALTAR; BASTOS; LUZ, 2008).

Segundo Angelleri (Angelleri et al.,1983) , pode-se encontrar o minério de gipsita sob três formas: selenita (forma bem cristalina e transparente), alabastro (variedade maciça, translúcida) e o espato-cetim (variedade fibrosa, opaca). As minas de gipsita podem conter um percentual de anidrita natural (anidrita I), outras variedades de anidrita podem ser produzidas com a desidratação térmica da gipsita (ANGELLERI, 1983).

A gipsita é um minério pouco solúvel em água e solúvel em HCl (2M). É um dos minérios de dureza mais baixa (riscado pela unha) só perdendo para o talco (MgO). Angelleri (Angelleri et al.,1982) citam as seguintes propriedades do mineral gipsita, Composição Química: CaO (32,5%), SO₃ (46,6%), H₂O (20,9%); Densidade:2,30 a 2,37 g/cm³. Comercialmente, o minério de gipsita é considerado puro quando se compõe basicamente de sulfato de cálcio dihidratado contendo 79,0% de sulfato de cálcio e 21,0% de água de cristalização.

A gipsita pode ser utilizada na forma natural ou calcinada. A forma natural é bastante usada na agricultura e na indústria de cimento (BALTAR; BASTOS; LUZ, 2008). A gipsita e a anidrita podem ser empregadas para obtenção de ácido sulfúrico, sulfato de amônio e sulfato de magnésio. Emprega-se gipsita moída como carga para papel, na fabricação de tintas, discos, pólvora, botões e fósforos, e no acabamento de tecidos de algodão. Ela é utilizada como distribuidor e carga em inseticidas, é adicionada à água empregada na fabricação de cerveja, quando se deseja aumentar sua "dureza", e é usada no polimento de chapas estanhadas. Também pode ser empregada para obtenção de enxofre elementar, e na construção de estradas asfaltadas. No estudo "Caracterização Química e Mineralógica dos Resíduos da Mineração de Gipsita no Semiárido Pernambucano" (MELO *et al.*, 2017) caracterizaram química e mineralogicamente os resíduos do minério de gipsita provenientes de áreas de mineração no município de Araripina, Pernambuco. As amostras de resíduos foram caracterizadas através das técnicas de difratometria de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), acoplada ao espectrômetro de raios X por dispersão em energia (EDS). As análises realizadas mostraram que o material apresentou características potenciais para uso como corretivo de solo com teores significativos de cálcio e enxofre, provenientes dos minerais gipsita e calcita.

As Características Mineralógicas e Cristalográficas da Gipsita do Araripe foram estudadas por OLIVEIRA *et al.* (2012) que concluíram que "todos os minérios da gipsita são qualitativamente diferenciados pela natureza textural e também quanto ao mínimo conteúdo de anidrita, dado que coloca a busca de aplicações para a anidrita cuja presença associada à gipsita aponta para diferenciações de aplicações. A análise dos difratogramas diagnosticou um material puro, bem cristalizado,

identificando como única impureza a presença, embora em pequena quantidade, de anidrita nos três tipos estudados. Ainda foi possível afirmar que o teor de anidrita é maior no tipo estratificado, seguido pelo tipo estrelinha e no tipo mais nobre - gipsita tipo Jonhson - embora com concentração de anidrita nos seus nódulos de coloração cinza azulado, fora dos quais ocorre o menor teor entre os três tipos estudados. A análise dos difractogramas indicou que o aquecimento durante o processo de fabricação do gesso modifica a estrutura cristalina do mineral original. Os gessos alfa e beta, produzidos a partir de processos industriais diferentes, apresentam mesma estrutura cristalina, mas morfologias variadas. Esta diferenciação se traduz por resistências mecânicas com valores diversos sendo maior para o gesso alfa”.

A gipsita calcinada é intensamente utilizada pela indústria de construção civil além de também ser utilizada na confecção de moldes para as indústrias metalúrgicas e de plásticos, em moldes artísticos, cerâmicos, ortopédicos e dentários. Por sua resistência ao fogo emprega-se gipsita calcinada na mineração de carvão para vedar as lâmpadas, engrenagem, e áreas onde há perigo de explosão de gases. Isolantes acústicos podem ser obtidos pela adição de material poroso ao gesso. Quando calcinada em temperatura adequada, obtém-se industrialmente o hemidrato beta, ou gesso beta, desidratando-se parcialmente o minério de gipsita a pressões próximas à pressão atmosférica (SANTOS, 1996). Durante a hidratação do hemidrato forma-se uma pasta que em seguida endurece, recompondo o sulfato de cálcio dihidratado. Para acelerar ou retardar a pega, podem ser utilizados aditivos especiais, dependendo da finalidade desejada (PERES, BENACHOUR e SANTOS, 2008). A principal aplicação do gesso nos países industrializados é na produção de pré-fabricados, tais como bloquetes, e chapas divisórias e de revestimento. Também é bastante utilizado em estuque. O gesso não é combustível e resiste ao fogo por longo tempo. Por este motivo, ele é bastante utilizado no isolamento de áreas que oferecem riscos a explosão (RIBEIRO, 2006).

Para a produção do hemihidrato α , utiliza-se a variedade mineralógica de gipsita conhecida por pedra Jonhson e para o hemi-hidrato β , utilizam-se as variedades conhecidas com cocadinha, rapadura e estrelinha, todas com teores de pureza acima de 90 % (BALTAR, BASTOS, BORGES, 2004).

A partir da gipsita são produzidos o gesso alfa e o gesso beta, com processos de fabricação e aplicações bem diferentes. No momento do desmonte da bancada, já se pode fazer a classificação da gipsita, segundo sua destinação, em:

- 1) **Tipo A** → para fabricação do gesso alfa (α), odontológico, ortopédico ou cerâmico.
- 2) **Tipo B** → para fabricação do gesso beta (β), para revestimento, cerâmica ou fundição.
- 3) **Tipo C** → para refugo, ou para uso como corretivo de solo, na forma de gipsita, com partículas de tamanho entre 0 a 5 mm.

As variedades mineralógicas encontradas no Polo Gesseiro do Araripe (OLIVEIRA *et al.*, 2012) são conhecidas na região como:

- **Cocadinha:** a Figura 9(a) apresenta um tipo de gipsita estratificada com raros filmes de argila verde em camadas mais finas, apresentando cor mais clara, alto teor de alabastro e a menor dureza de todas. Usada como Tipo B.
- **Pedra Johnson ou Pedra Branca:** a Figura 9(b) apresenta uma variedade mais pura, com a coloração variando de branco a creme, e caracteriza-se por apresentar uma estrutura com “nódulos” e “estrelas”: é a pedra mais pura e de maior dureza. Normalmente usada como Tipo A. Neste tipo ocorre a presença de selenita, isto é, cristais bem formados e transparentes, sugerindo tratar-se de cristalização tardia em cavidades com polpa salina residual.
- **Estrelinha** que é a presença de cavidades com cristalização radial, com cor marrom, caracterizando também cristalização tardia, mas com impurezas argilosas na polpa salina. Usada também como Tipo A.
- **Rapadura:** é uma variedade estratificada que apresenta filmes milimétricos de argila verde com dureza intermediária, algum teor de alabastro e cor mais escura. Pode ser usada como Tipo B. Figura 9(c);
- **Alabastro:** a Figura 9(d) apresenta uma variedade maciça e transparente, muito usado em esculturas. Tipo que se caracteriza por apresentar problemas na calcinação devido ao seu caráter fibroso que promove anisotropia;

- **Boró**, figura 9(e), material de baixa qualidade, onde a gipsita se encontra misturada com alto teor de argila. É usada como matéria prima para corretivo de solos, Tipo C.

Figura 9 - Variedades de gipsita utilizadas na fabricação dos diferentes tipos de gesso: (a) cocadinha; (b) Johnson ou pedra branca; (c) Rapadura; (d) Alabastro; (e)

Boró



(a) Fonte: Oliveira *et al.*,(2012) (b) Fonte: Oliveira *et al.*,(2012) (c) Fonte: Oliveira *et al.*, (2012)



(d) Fonte: Oliveira *et al.*, (2012) e) Fonte: Baltar; Freitas, (2012)

Há ainda impurezas que precisam ser controladas, tais como:

- **Pirita**, responsável pela presença de manchas escuras na rocha. Seu teor é tolerável até 1%.
- **Anidrita**, material inerte que forma nódulos duros: só é tolerável na fabricação de gesso beta para revestimento, controlando-se o seu teor de acordo com o tempo de pega desejado. Ela também pode se formar durante a calcinação da gipsita, se a temperatura ultrapassar determinados limites.

A Tabela 1 mostra a distribuição dos principais tipos de gipsita e a Tabela 2 mostra a composição química média para o depósito de gipsita do Araripe (PERES *et al.*, 2001).

Tabela 1 - Percentual de distribuição da gipsita encontrada na Região do Araripe

Tipo de Gipsita	Distribuição (%)
Pedra Branca (Johnson)	31
Rapadura	30
Cocadinha	7
Alabastro	10
Pedra Ruim (Anidrita)	22

Fonte: Peres *et al.*, (2001)

Tabela 2 - Percentual da composição química média para o depósito de gipsita do Araripe.

Determinações	Valores (%)
Umidade (a 60°C)	0,08
Água Combinada (a 200°C)	19,58
Perda ao Fogo (a 1.000°C)	1,62
Resíduos Insolúveis	0,28
Sílica (em SiO ₂)	0,32
Ferro e Alumínio	0,20
Cálcio (em CaO)	32,43
Magnésio (em MgO)	0,31
Sulfatos (em SO ₃)	45,04
Cloretos (em NaCl)	0,15

Fonte: Peres *et al.*, (2001)

A Tabela 3 fornece algumas das principais propriedades físicas do mineral gipsita, conforme citado por Baltar *et al.* (2005).

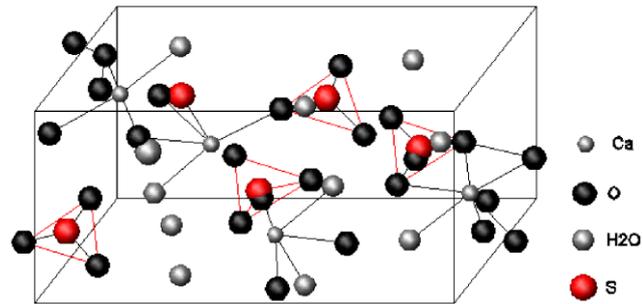
Tabela 3 - Propriedades físicas do mineral gipsita.

Propriedade física	Características
Cor	Variável, podendo ser incolor, branca, cinza e outras (dependendo das impurezas)
Brilho	Vítreo, nacarado ou sedoso
Dureza (Escala de Mohs)	2
Densidade	2,3 g/cm ³
Hábito	Prismático
Clivagem	Em quatro direções

Fonte: Baltar *et al.*, (2005)

A microestrutura da gipsita, em seu estado natural, é constituída de cristais geminados de sistema monoclinico (DANA, 1969 apud CANUT, 2006). A célula unitária da gipsita é cúbica de face centrada (CFC), composta por 4 moléculas de SO₄²⁻, 4 átomos de Ca¹⁺ e 2 moléculas de H₂O. A estrutura do sulfato de cálcio dihidratado é essencialmente composta por duas camadas de grupos SO₄²⁻. Estas estão unidas entre si fortemente por íons de cálcio formando um estrato.

Figura 10 - Célula cristalina do mineral gipsita



Fonte: Canut, (2006)

Estes estratos, estão por sua vez, devidamente unidos por uma camada de moléculas de água, cada uma das quais une um íon de cálcio com um oxigênio do seu mesmo estrato e com um outro oxigênio do estrato vizinho.

A microestrutura da gipsita pode ser modificada de acordo com o tipo de beneficiamento a que for submetida.. O aquecimento da gipsita, no processo de fabricação do gesso, modifica sua microestrutura, isso indica que a temperatura de beneficiamento influencia o sistema cristalino da gipsita, pois a mudança de fase decorridas das reações de desidratação faz com que esta também mude sua estrutura cristalina. Mostra ainda os sistemas cristalinos da gipsita como pode ser observado na Tabela 2-4 (DANA, 1969 apud CANUT 2006).

Tabela 4 - Sistemas cristalinos da gipsita de acordo com seu beneficiamento

FÓRMULA	SISTEMA CRISTALINO	MINERAL
CaSO ₄ ·2H ₂ O	Monoclínico	Gipsita
CaSO ₄ ·0,5H ₂ O	Hexagonal	Hemidrato
CaSO ₄ ·εH ₂ O	Hexagonal	Anidrita III
CaSO ₄	Ortorrômbica	Anidrita II
CaSO ₄	Cúbica	Anidrita I

Fonte: Dana apud Sousa, (2009)

2.5 FUNDAMENTOS DA NANOCIÊNCIA E NANOTECNOLOGIA

A ciência dos materiais é um campo interdisciplinar preocupado com o entendimento e aplicação das propriedades da matéria. Os cientistas de materiais estudam as conexões entre a estrutura fundamental de um material, suas propriedades, seus métodos de processamento e seu desempenho em aplicações.

2.5.1 Nanopartículas

As nanopartículas são partículas entre 1 e 100 nanômetros (nm) de tamanho com uma camada interfacial circundante. A camada interfacial é parte integrante da matéria em nanoescala, afetando fundamentalmente todas as suas propriedades. A camada interfacial consiste tipicamente de íons, moléculas inorgânicas e orgânicas. As moléculas orgânicas que revestem as nanopartículas inorgânicas são conhecidas como estabilizadores, ligantes de cobertura e de superfície, ou agentes de passivação. Na nanotecnologia, uma partícula é definida como um pequeno objeto que se comporta como uma unidade inteira em relação ao seu transporte e propriedades. As partículas são ainda classificadas de acordo com o diâmetro.

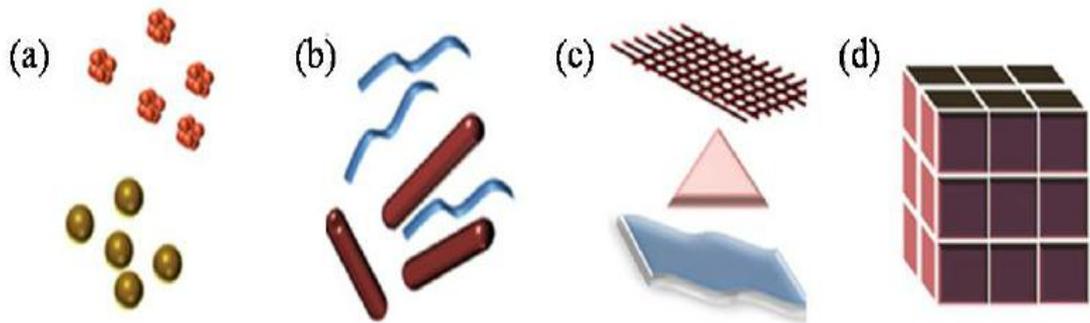
O Brasil começou a investir em nanotecnologia no final da década de 90. As iniciativas do MCT datam do ano 2000, sendo que, em 2002, foi realizado o primeiro curso de capacitação intitulado First Brazilian Winter School on Nanobiotechnology, reunindo vários grupos de pesquisa nacional e internacional. Através da Portaria de 16 de maio de 2003, foi criado um Grupo de Trabalho para elaborar o PROGRAMA DE NANOTECNOLOGIA no âmbito do Plano Plurianual (PPA) 2004-2007, evitando a problemática decorrente da provável perda de competitividade da indústria brasileira em seus diversos setores produtivos, caso o país continuasse sem capacitação para o desenvolvimento de áreas promissoras, como a nanotecnologia (MCT, 2005; BETINA GIEHL, 2008).

2.5.2 Classificação das Nanopartículas e suas Propriedades

Os materiais nano estruturados são classificados como Zero dimensional, nanoestruturas unidimensionais, bidimensionais e tridimensionais. Os nano materiais podem ser criados com várias modulações dimensionalidades: zero (aglomerados atômicos, filamentos e conjunto de aglomerados), um (multicamadas),

dois (sobreposições ultra granuladas ou camadas ocultas), e três (materiais nanométricos consistindo de grãos equiaxiais de tamanho nanométrico), como mostrado na Figura 11.

Figura 11 - (a) Partículas e aglomerados, (b) nanofibras 1D, fios e hastes, (c) filmes 2D, placas e redes, (d) nanomateriais 3D.



Fonte: https://www.researchgate.net/publication/259118068_Chapter_-_INTRODUCTION_TO_NANOMATERIALS- Alagarasi, A - Indian Institute of Technology Madras

Um dos aspectos mais fascinantes e úteis dos nanomateriais são:

PROPRIEDADES ÓPTICAS. Aplicações baseadas em propriedades ópticas de nanomateriais incluem detector óptico, laser, sensor, imagiologia, fósforo, visor, célula solar, fotocatalise, fotoeletroquímica e biomedicina. As propriedades ópticas dos nanomateriais dependem de parâmetros como tamanho, formato e superfície características, e outras variáveis, incluindo a interação com o meio envolvente ou outras nanoestruturas.

PROPRIEDADES ELÉTRICAS das nanopartículas "discutem os fundamentos da condutividade elétrica em nanotubos e nanobastões, nanotubos de carbono, fotocondutividade de nanobastões, condutividade elétrica de nanocompósitos.

PROPRIEDADES MECÂNICAS de nanopartículas lida com materiais metálicos e cerâmicos a granel, influência da porosidade, influência do tamanho de grão, superplasticidade, compósitos poliméricos preenchidos, polímeros, nanocompósitos à base de polímeros preenchidos com plaquetas, compósitos à base de nanotubos de carbono.

2.5.3 Síntese de Nanoparticulados de Gipsita, Gesso e Anidrita

Muitos são os trabalhos existentes na literatura para sintetizar sulfato de cálcio dihidratado nanocristalino e a anidrita em nano-gesso. A Síntese na temperatura ambiente, direta e fácil, de sulfato de cálcio dihidratado nanocristalino (gipsita) foi estudada por Kapil Gupta *et al.*, em 2016. Esta síntese via oxidação eletroquímica fornece uma maneira fácil e direta de sintetizar gipsita nanocristalina à temperatura ambiente. Microscopia Eletrônica de Varredura de emissão de campo apresentam um interessante fenômeno de formação de micro trincas nas nano pastilhas de $\text{CaFeO}_{2,5}$ durante a oxidação eletroquímica levando a nucleação de gipsita dentro das rachaduras. Estudos de Microscopia Eletrônica de Transmissão indicam transformação de fase induzida por feixe de elétrons de sulfato de cálcio monocristalino di-hidratado a nanopartículas de CaO policristalino. A dureza foi melhorada (63% maior) pela adição de apenas 5% em peso de nano-gesso ao gesso comercial, que é quase 200% superior ao nano-gesso sintetizado anteriormente através de uma rota indireta de síntese de chama e hidratação. Além disso, verificou-se que a resistência à compressão da mistura de gesso (com 5% em peso de nano-gesso) foi melhorado por um fator de 1.7 (92.05 MPa), em comparação com o gesso comercial (54.23 MPa). A dureza melhorada e resistência à compressão por redução no tamanho de partícula de gesso são notáveis.

A “Preparação de Sulfato de Cálcio Hemidratado a partir do Dihidrato de Sulfato de Cálcio em Solução Metanol-Água em Condições Leves”, foi obtida pela primeira vez, por Baohong Guan *et al.*, em 2010 quando o o sulfato de cálcio α -hemi-hidratado (α -HH) foi preparado com sucesso a partir de sulfato de cálcio di-hidratado (DH) em solução de metanol-água sob pressão atmosférica. O efeito das concentrações de metanol (40-73% mol) na transição de DH para α -HH foi investigado a temperaturas (60 ° -75 ° C) dentro de um tempo de reação de 36 h. Os resultados mostraram que um aumento na concentração de metanol poderia reduzir a temperatura de transição. A transição foi acelerada aumentando a concentração de metanol de 47 para 57% molar a 75 ° C. Quando a temperatura caiu para 70 ° C, a taxa de transição aumentou primeiro com a concentração de metanol até atingir 69% mol e depois exibiu uma tendência inversa com o aumento da concentração de metanol de 71 para 73% molar. O efeito acelerador, envolvido durante a nucleação

de α -HH, atribui à supersaturação elevada devido à queda na atividade de água resultante da crescente concentração de metanol. O efeito de retardamento, envolvido durante o crescimento cristalino de α -HH, foi provavelmente derivado da adsorção específica de moléculas de metanol nas superfícies dos cristais de α -HH. Globalmente, a solução aquosa de metanol pode atuar como uma nova categoria de meio adequado para a preparação de α -HH a partir de DH. Os autores usaram métodos para caracterização do sulfato de cálcio hemidratado tais como difração de raios X, imagens de MET, espectroscopia de raios X e análise granulométrica por dispersão a laser.

A bassanita é uma forma metaestável, mas industrialmente importante, de sulfato de cálcio, que é comumente produzida pelo aquecimento do gesso. O estudo de U. Tritschler *et al.*, em 2015, “Uma estratégia simples para a síntese de nanobastões de bassanita bem definidos” mostrou que a bassanita pura também pode ser obtida em condições ambientais por meio da neutralização de soluções aquosas de CaSO_4 em etanol. Isso destaca que os solventes orgânicos podem realmente induzir a formação de fases metaestáveis, em vez de congelar os processos de precipitação. Especificamente, verificou-se que a mudança rápida na polaridade do solvente causada pela adição de soluções aquosas de CaSO_4 num excesso de etanol produz nanobastões cristalinos de bassanita com tamanhos bastante uniformes. Essa abordagem pode servir como uma alternativa verde promissora ao processo comumente aplicado de aquecer o gesso, o que requer considerável aporte de energia e, além disso, fornece um material de tamanho micrométrico bastante mal definido. Espera-se que as nanopartículas de bassanita preparadas pelo novo procedimento exibam áreas superficiais efetivas mais altas e assim absorvam a água mais eficientemente durante a hidratação.

Isso deve levar a um endurecimento mais rápido dos emplastos correspondentes e pode ser útil para certas aplicações de construção, além de aplicações nas áreas médicas e odontológicas. Além disso, os resultados do presente estudo mostraram claramente que os solventes orgânicos podem ter um impacto substancial na seleção polimórfica do CaSO_4 e afetar a cinética de precipitação.

Os autores usaram espectroscopia de infravermelho (IR) e difração de raios X (DRX) que demonstraram que o material formado é virtualmente bassanita de fase pura, sem sinais de que os traços de gipsita sejam discerníveis. Imagens de transmissão (TEM) e microscopia eletrônica de varredura (SEM) mostraram uma população bastante uniforme de nanopartículas em forma de bastão com comprimentos entre 50 e 200 nm e larguras típicas de 25-40 nm, que foram confirmadas serem bassanita por meio de padrão de difração de elétrons correspondente, exibindo reflexões que podem ser indexadas a bassanita.

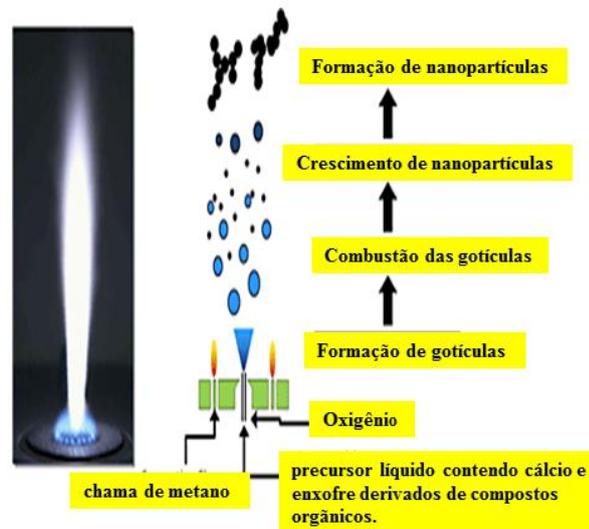
Nanopartículas de Sulfato de Cálcio (CaSO_4) com Dispersibilidade Incomum em Solventes Orgânicos para Processamento de Filmes Transparentes foram estudadas por Sebastian Leukel *et al.*, 2018. O sulfato de cálcio é um dos materiais de construção mais importantes. Hoje é empregado como composto de alto desempenho em aplicações médicas e misturas de cimento. O estudo relata uma síntese de nanopartículas de sulfato de cálcio com excelentes propriedades de dispersibilidade em solventes orgânicos sem posterior funcionalização. As nanopartículas (amorfos com pequenos cristalitos de γ -anidrita, tamanho de partícula de 5–50 nm) formam dispersões estáveis a longo prazo em acetona, sem qualquer sinal de precipitação. Técnicas espectroscópicas (HRMN) e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) revelam 2-propanol absorvido nas superfícies de partículas que induzem a uma dispersibilidade incomum. A adição de água à dispersão das nanopartículas leva à precipitação imediata. Uma transformação de fase em gipsita via bassanita foi monitorada por um estudo espectroscópico cinético *in situ* FT-IR e por microscopia eletrônica de transmissão (TEM). A capacidade de dispersão em um solvente orgânico volátil e a cristalização em contato com a água abre um vasto campo de aplicações para as nanopartículas de CaSO_4 por exemplo, como revestimentos ou nanogipsita a fabricação de compósitos híbridos.

O trabalho de Neil Osterwalder *et al.*, 2007 da ETH de Zurique, Suíça, mostrou a preparação de nano gipsita através de nano partículas de anidrita. Observações indicaram que a estabilidade mecânica do gesso, cimento ou outro material pode ser significativamente melhorada pela utilização de partículas extremamente finas. Mais especificamente, as nanopartículas CaSO_4 foram preparadas por síntese de

pulverização por chama e caracterizadas por difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, análise térmica e análise de adsorção de nitrogênio.

O processo de síntese dos materiais por pulverização por chama é mostrado na Fig. 12. O precursor líquido, contendo as espécies metálicas apropriadas para a formação de partículas, é injetado através de um capilar e pulverizado em uma chama, na forma de pequenas gotículas; dentro da chama, o solvente queima e os átomos de metal se agregam em nano partículas, que são coletadas em um filtro.

Figura 12 - Esquema da fonte FSP (Pirólise de Pulverização de Chamas)



Fonte: <http://www.tethis-nanotech.com/anima/pp-flame-spry-pyrolysis.html>

A área de superfície específica da nano-anidrita antes de endurecer e da nano-gipsita após a reação foi medida utilizando adsorção do nitrogênio a 77 °K de acordo com o método **BET**. O diâmetro médio da partícula **dBET** (Tabela 5) foi calculado da área da superfície específica (**SSABET**) e da densidade da massa do material (ρ) usando a seguinte correlação:

$$dBET = 6/SSABET \rho \quad (6)$$

Tabela 5 - Área da superfície específica e diâmetro médio da partícula

Amostra	Área da superfície específica (a) m^2g^{-1}	diâmetro médio de partícula dBET (b) nm
CaSO ₄ , chama, (7/3)	102	20
CaSO ₄ , chama, (5/5)	84	24
CaSO ₄ , chama, (3/7)	56	36
Alabastro, ref	6	340
Gipsita, ref.	5	380
Nano- gipsita, (3/7)	47	43

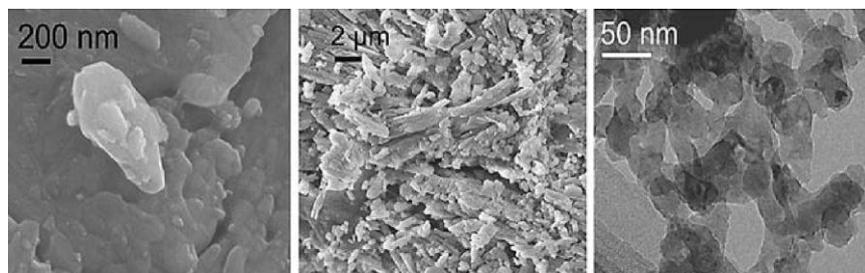
(a) Erro de $\pm 3\%$

(b) Calculado de acordo com a equação (07), erro: $\pm 10\%$

Fonte: Neil Osterwalder *et al.*, (2007)

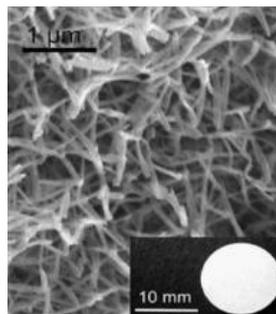
Microscopia eletrônica de varredura (Figura 13) mostrou nanopartículas altamente aglomeradas de 20-50 nm de diâmetro, que foi consistente com o diâmetro equivalente da área de superfície dBET (Tabela 5), calculado de acordo com a Eq. 2-6. Na figura 14 o endurecimento da nano anidrita resulta na formação de nano-agulhas de sulfato de cálcio.

Figura 13 - Comparação de alabastro (à esquerda como pó e no centro após o endurecimento, relação água/pó : 0,22) e nanopartículas de CaSO₄ anidrita após preparação (à direita).



Fonte: Neil Osterwalder *et al.*, (2007)

Figura 14 - MEV da nano- gipsita depois de definido. O endurecimento da nano anidrita resulta na formação de nano-agulhas de sulfato de cálcio.



Fonte: Neil Osterwalder *et al.*, (2007)

Os materiais foram endurecidos por mistura ou imersão com quantidades correspondentes de água (Tabela 6) para produção de diferentes tipos de gipsita que foram adicionalmente analisados por DRX para composição de fase e por microscopia eletrônica de varredura para avaliar a morfologia. Como material de referência, alabastro comum foi usado. A dureza dos materiais antes ou depois da

reação de endurecimento foi determinada por um teste de micro - dureza de Vickers e avaliada com a seguinte relação :

$$\text{VHN} = 1.854P/d^2 \quad (7)$$

em que P indica a carga aplicada em kg e d é a diagonal em mm.

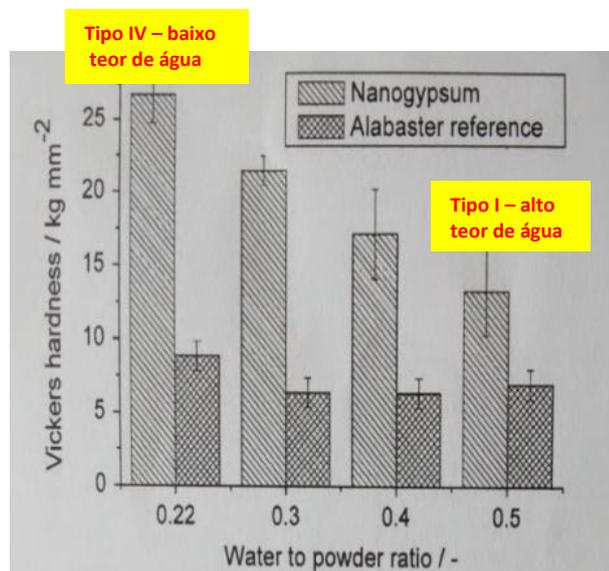
Tabela 6 - Diferentes tipos de gipsita

Tipo de gipsita	Relação água/pó
Tipo I: gesso de impressão	0,5
Tipo II: gesso modelo	0,5
Tipo III : Pedra	0,3
Tipo IV: Pedra de alta resistência	0,22

Fonte: Neil Osterwalder *et al.*, (2007)

A dureza do gesso derivado do nano-anidrita preparada ou alabastro convencional foi comparada pelo aumento da proporção água-pó (Figura 15). Com alto teor de água (gesso tipo I), a gipsita nanoestruturada tem duas vezes mais dureza que o material de referência. Com baixo teor de água (pedra de alta resistencia, tipo IV), nota-se um aumento pronunciado na dureza (cerca de três vezes maior).

Figura 15 - Dureza Vickers de nano - gipsita e do alabastro de referência. Dependendo da proporção de água/pó , o material nanoestruturado é até três vezes mais duro.



Fonte: Neil Osterwalder *et al.*, (2007)

As propriedades da anidrita e da gipsita são aplicadas há muito tempo, mas pouco tem sido conhecido sobre os mecanismos que induzem propriedades mecânicas específicas nestes materiais. A força de uma anidrita ligante depende do grau de secagem e hidratação (Sievert et al., 2005 apud Osterwalder *et al.*, 2007). El (Hajjouji e Murat, 1987 apud Osterwalder *et al.*, 2007) consideraram o tamanho do poro como um dos principais fatores determinantes das propriedades dos materiais correlacionando o tamanho dos poros resultantes com o tamanho dos cristais de gesso no material endurecido. O desenvolvimento de metais nano cristalinos revelou a influência favorável do tamanho de grão pequeno sobre a dureza do produto. Estudos em cerâmica corroboram a possível melhoria das propriedades dos materiais, aplicando cerâmicas nano estruturadas (Xu, 2005; Zhan & Mukherjee, 2005 apud Osterwalder *et al.*, 2007).

A observação de que há 2-3 vezes maior dureza na nano- gipsita em comparação com gipsita convencional estende esta observação para um dos mais usados materiais de construção. Embora possa ser apenas especulado sobre o mecanismo detalhado desta melhoria, algumas sugestões podem ser dadas sobre tais mecanismos. As estruturas de nano-agulhas observadas na superfície da gipsita preparada a partir de nano-anidrita podem ser responsáveis por um entrelaçamento de cristalitos de gipsita fibrosa neste material, aumentando a dureza do material. Da mesma forma, a geometria específica das nanopartículas de anidrita aglomerada com algumas impurezas de carbonato pode ter uma influência pronunciada na cristalização da gipsita.

A aplicação de um processo de pulverização por chama resultou em partículas de anidrita de 20-50 nm. Após a compactação e o endurecimento, o gesso resultante consistia de nano- agulhas revelando dureza Vickers 2-3 vezes mais elevada, se comparado com gesso convencional tamanho micro (OSTERWALDER et al. 2007).

A nanotecnologia possibilita a fabricação de produtos com características diferenciadas ao manipular a estrutura molecular, alterando a geometria ou “arquitetura” da composição das moléculas dos materiais. A partir desta modificação geométrica, os elementos adquirem características físico-químicas diferentes das

“tradicionais”, ou seja, diferentes daquelas conhecidas no tamanho em que aparecem na natureza. A nanotecnologia tem aberto oportunidades para o desenvolvimento de novos produtos com propriedades, funcionalidades e características distintas e muitas vezes superiores aos materiais usuais.

Estas características dos nanoparticulados derivados da gipsita e anidrita podem ser utilizadas no desenvolvimento de materiais altamente utilizados em áreas nobres como ortopedia e odontologia, como o gesso-alfa produzido no Polo Gesseiro do Araripe pelo processo Hidrotérmico.

2.6 PROCESSO HIDROTÉRMICO PARA SÍNTESE DE NANOPARTICULADOS

Existem diferentes definições propostas por vários cientistas para o método hidrotermal na literatura. Em 1913, Morey e Niggli definiram a síntese hidrotérmica como “... no método hidrotérmico, os componentes são submetidos à ação da água, em temperaturas geralmente perto, embora muitas vezes consideravelmente acima da temperatura crítica de água (~ 370 ° C) em bombas fechadas e, portanto, sob as altas pressões desenvolvidas por tais soluções ”

Laudise (1970) definiu como “Crescimento hidrotérmico significa crescimento a partir de solução aquosa em condição ambiente ou quase ambiente ”. Rabenau em 1985 definiu a síntese hidrotérmica como “reações heterogêneas em meio aquoso acima de 100 ° C e 1 bar”. Lobachev (1973) definiu como “um grupo de métodos em que a cristalização é realizada a partir de soluções aquosas superaquecidas a altas pressões”.

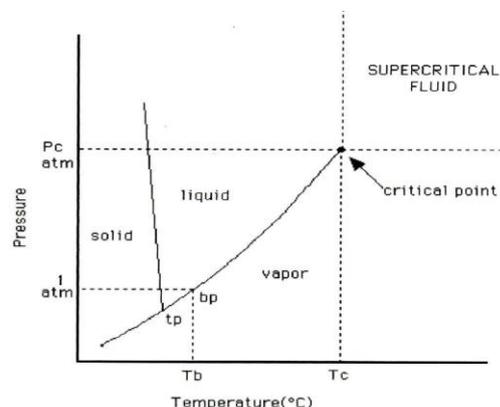
De acordo com Roy (1994) “síntese hidrotérmica envolve a água como catalisador e ocasionalmente como componente de fases sólidas na síntese a temperatura elevada (> 100 ° C) e pressão (maior que algumas atmosferas)”. Byrappa em 1992 define síntese hidrotérmica como “qualquer reação heterogênea em meio aquoso realizado acima da temperatura ambiente e em pressão maior que 1 atm”. Yoshimura (1994) definiu como “... reações ocorrendo sob condições de alta temperatura e alta pressão (> 100 ° C, > 1 atm) em soluções aquosas e sistema fechado ” K. Byrappa, em 2001, propôs definir reação hidrotérmica como “qualquer reação química heterogênea na presença de um solvente (seja aquoso ou não

aquoso) acima da temperatura ambiente e à pressão maior que 1 atm em um sistema fechado.

A água é um dos mais importantes solventes presentes na natureza em quantidade abundante e tem propriedades notáveis como meio de reação sob condições hidrotermais. Apresenta diferentes características sob condições hidrotermais do que sob condições padrão. Uma das maiores vantagens do uso da água é ambiental, além de ser mais barata do que outros solventes, e pode atuar como um catalisador para a formação de materiais desejados ajustando-se a temperatura e a pressão. Ela é não-tóxica, não-inflamável, não-carcinogênica, não-mutagênica e termodinamicamente estável. Outra vantagem é que a água é muito volátil, por isso pode ser removida do produto com muita facilidade.

Os solventes hidrotérmicos têm propriedades diferentes acima de 100 °C e acima de 1 atm, especialmente no ponto crítico. Para entender as reações hidrotermais as propriedades do solvente sob tais condições devem ser bem conhecidas. Figura 16.

Figura 16 - Diagrama de fases da água.



Fonte: http://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/175742/9/09_chapter%202.pdf

Na Figura 16, o ponto crítico marca o fim da curva de coexistência líquido-vapor na temperatura crítica, T_c , e pressão, P_c , em um diagrama de fase para uma substância homogênea pura. Um fluido é definido como sendo supercrítico se for mantido em condições acima de sua temperatura e pressão críticas. As propriedades dos fluidos supercríticos (SCFs) variam dependendo da pressão e temperatura e frequentemente são descritas como sendo intermediárias entre

aquelas de um gás e um líquido. Enquanto a temperatura aumenta, o líquido torna-se menos denso devido à expansão térmica e ao mesmo tempo, o gás se torna mais denso. No ponto crítico, as densidades de ambas as fases se tornam as mesmas. O composto não é nem líquido nem gás, e se torna um fluido supercrítico. Depois disso, não se pode distinguir as fases do líquido e do gás e as propriedades do SCF estarão entre gás e líquido.

As propriedades físicas e químicas da água e soluções aquosas na temperatura e pressão necessárias para a síntese hidrotérmica foram discutidas em numerosos artigos de revisão e são bem conhecidas. Os dados de PVT para água para cima a 1000°C e 10 kbar são conhecidos com precisão suficiente (erro de 1%) (HAMAN, 1981). A água é um solvente polar e sua polaridade pode ser controlada pela temperatura e pressão e isso pode ser uma vantagem sobre outros solventes.

A síntese hidrotérmica oferece muitas vantagens em relação aos métodos convencionais. Do ponto de vista ambiental, os métodos hidrotermais são ambientalmente corretos em face de outros métodos. Uma grande vantagem da síntese hidrotérmica é que este método pode ser usado juntamente com outros processos como micro-ondas, eletroquímica, ultrassom, mecanoquímica, radiação óptica e prensagem a quente para obter vantagens como aumento da cinética da reação e aumento da capacidade de produzir novos materiais.

Uma grande quantidade de trabalhos têm sido feitos para melhorar a síntese hidrotérmica por usar este método com muitos outros processos. Este método é promissor para a escala de larga produção de baixo custo e cristais de alta qualidade.

O crescimento de cristais sob condições hidrotermais requer um recipiente chamado autoclave. No método hidrotérmico, sal altamente corrosivo é usado para a síntese de materiais inorgânicos para maior tempo de reação. O autoclave deve ser capaz de suportar solventes altamente corrosivos a altas temperaturas e pressão por maior duração de tempo. Para selecionar um autoclave adequado, o primeiro e mais importante parâmetro são as condições experimentais de temperatura e pressão e a resistência à corrosão nessa faixa de pressão-temperatura em um

determinado solvente ou fluido hidrotermal. Como a reação ocorre diretamente no vaso, a resistência à corrosão é fator primordial na escolha do material do autoclave (MOURÃO, 2012).

Para evitar a corrosão do autoclave este deve ser revestido com material não reativo chamado Teflon. Devido ao maior coeficiente de expansão térmica do revestimento de Teflon versus o metal (o material no qual o revestimento é aplicado), o Teflon expandirá muito mais em ciclos de aquecimento e resfriamento do que seu material de gabinete. Um autoclave hidrotermal ideal deve ter as seguintes características:

1. Inerte para ácidos, bases e agentes oxidantes.
2. Deve ser facilmente montado e desmontado.
3. Deve ter comprimento suficiente para obter um gradiente de temperatura desejado.
4. Deve ser à prova de vazamentos na temperatura e pressão desejadas.
5. Deve suportar alta pressão e temperatura por um longo período de tempo.

2.7 ELEMENTOS SOBRE A CRISTALIZAÇÃO EM SOLUÇÃO

Estudos de cristalização em soluções aquosas ou não aquosas são de grande interesse. Isto se deve a incidência deste fenômeno na natureza e seu longo uso em vários processos industriais. A cristalização em solução é um processo complexo que envolve vários estágios para formação dos cristais. A cristalização inclui a preparação das soluções supersaturadas, a formação dos núcleos dos cristais ou embriões, o crescimento dos cristais e a recristalização.

Cada uma destas etapas é afetada por numerosos fatores; sendo assim, a cinética global do processo de cristalização função de muitas variáveis. Os principais fatores se resumem na temperatura, o grau de supersaturação da solução, o nível de agitação, a composição da fase líquida e a natureza e o teor das impurezas presentes na solução.

2.8 ASPECTOS CINÉTICOS

A cristalização ou a transformação de fases líquido - sólido envolve duas etapas: a de nucleação, caracterizada pelo aparecimento de pequenas regiões com

arranjo ordenado de átomos (no caso de metais) ou moléculas (para outros materiais); e a de crescimento, onde estas regiões, após se estabilizarem como núcleos da nova fase, crescem formando cristais (ASKELANO, 1984; WUNOERLICH, 1976).

A obtenção de formas sólidas de um composto é frequentemente levada a cabo por cristalização em solução ou a partir de fundidos. Classicamente, o processo de cristalização é descrito em dois passos, nucleação e crescimento dos cristais, com a forma física resultante a ser a consequência da relação cinética entre estes dois processos elementares.

A Teoria Clássica da Nucleação (CNT) é a teoria mais simples e mais amplamente usada que descreve o processo de nucleação. Embora a CNT tenha sido originalmente derivada da condensação do vapor em líquido, também tem sido empregue “por analogia” para explicar a precipitação de cristais a partir de soluções sobressaturadas e fundidos. A descrição termodinâmica deste processo foi desenvolvida até ao final do século XIX por Gibbs, que definiu a variação da energia (ΔG) como a soma da variação da energia livre para a transformação de fase (ΔG_V) e a variação da energia livre para a formação da superfície (ΔG_S).

A nucleação pode ocorrer por dois mecanismos: o homogêneo e o heterogêneo. Na nucleação homogênea, as flutuações espontâneas na densidade do líquido permitem a formação da forma sólida mais estável, enquanto a nucleação heterogênea é impulsionada por impurezas ou pela superfície de contato com o líquido. A nucleação heterogênea é o mecanismo predominante em processos industriais. Os processos de nucleação dependem basicamente de dois fatores: a supersaturação do meio e a tensão interfacial. A supersaturação é tida como a medida de forças termodinâmicas que levam à formação da fase sólida, enquanto a tensão interfacial é uma medida termodinâmica do trabalho reversível necessário para aumentar a interface entre o líquido e o soluto.

Estes fatores são pontos a serem considerados na cristalização, uma vez que deles depende a taxa de crescimento de um determinado cristal e dos seus diferentes polimorfos. Ressalta-se também a importância de um estudo detalhado do papel de cada solvente e impureza presente no processo de cristalização, pois

estes têm influência direta na possível formação de polimorfos durante a purificação do material.

A nucleação envolve a formação de agregados de moléculas que excederam um tamanho crítico e são, portanto, estáveis. Uma vez que o núcleo cristalino se formou, este começa a crescer pela incorporação de outras moléculas, no cristal em crescimento. A velocidade de crescimento de um cristal é diretamente proporcional ao sobreaquecimento, sobressaturação e inversamente proporcional à viscosidade da solução. Quanto mais alta é a viscosidade, mais difícil se torna a troca de matéria entre a fase líquida e a superfície do cristal e mais lento será seu crescimento. Devido a interações atrativas entre os cristais, os grandes cristais que podem ser observados durante a cristalização são normalmente formados por pequenos cristais unidos por ligações fracas. A morfologia dos cristais é determinada por condições internas e externas. A cinética de cristalização depende da velocidade de formação do núcleo, bem como da velocidade de crescimento dos cristais. O tamanho e a forma dos cristais dependem da relação entre estes dois fatores. Normalmente, o aquecimento lento resulta em cristais grandes, enquanto que o aquecimento rápido produz cristais menores.

A forma cristalina resultante do processo de cristalização pode variar com o grau de supersaturação. A temperatura pode ser considerada como a segunda variável mais importante que afeta o resultado da cristalização num sistema polimórfico. O solvente, os aditivos (e impurezas), a interface e o pH foram classificados como fatores secundários que afetam o processo de cristalização, principalmente através do seu efeito no grau de supersaturação. Em suma, para aumentar a probabilidade de descobrir todas as formas relevantes, o espaço de variáveis que contribui para a diversidade de formas sólidas deve ser abrangido o mais amplamente possível (BERNSTEIN, 2008).

2.9 NUCLEAÇÃO DOS CRISTAIS

A formação dos cristais respondem às mesmas leis que quantificam qualquer fenômeno de aparição de uma nova fase. A aparição espontânea de uma nova fase ocorre quando o sistema se encontra em estado de não equilíbrio, ou que a ruptura de equilíbrio seja suficiente para permitir a formação de uma nova fase.

A formação dessa nova fase é associada à aparição de núcleos ou embriões de volume bem definido e uma camada separando a nova fase da fase inicial residual. O teor mínimo da nova fase capaz de independência própria pode ser chamado de núcleo ou embrião. Ele é o centro de cristalização da nova fase (NGUYEN T. K. ET AL., 2014).

Na cristalização em solução, a formação de núcleos ocorre somente em soluções supersaturadas. Chamam-se soluções supersaturadas aquelas que apresentam concentração de sólido maior que da solução saturada. Todavia, a definição de núcleo é sujeita a discordância, segundo Kuznetsov e seus colaboradores (1999), o núcleo é um cristal de dimensão muito pequena. (KUSNETSOV, 1999 apud MELO 2013). Outros investigadores não consideram o núcleo como sendo um cristal, mas como um complexo estável de íons em molécula estável, apto para um crescimento posterior (CHRISTIANSEN, 1954 apud MELO, 2013).

Contudo, independente da sua estrutura inicial, a formação do núcleo obedece a certas leis gerais. Estas incluem a relação entre o grau de supersaturação da solução e o número de núcleos formados por unidade de tempo e por unidade de volume, ou seja, a taxa de formação dos núcleos.

Quando o grau de supersaturação da solução aumenta, a taxa de formação dos núcleos aumenta e o núcleo se torna de tamanho maior (MANRICH et al., 1980). Outros fatores podem, também, afetar a taxa de formação dos núcleos; eles se compõem essencialmente do grau de agitação e da presença de impurezas na solução.

As dimensões do núcleo dependem da natureza do soluto presente na solução e das condições de cristalização. O núcleo é considerado uma partícula cujo tamanho atinge uma dimensão mínima qualificada de crítica. Partículas de dimensões menores que o valor crítico encontram-se dissolvidas ou dissociadas em suas componentes da estrutura original.

2.10 CRESCIMENTO DOS CRISTAIS

O crescimento dos cristais envolve dois principais processos: a difusão das partículas até a superfície do cristal crescente, e a incorporação destes na rede da estrutura do cristal. O segundo processo pode ser dividido em vários estágios: a adsorção das partículas na superfície, sua migração ao longo da superfície e, finalmente, uma incorporação à rede do cristal (VOLMER, 1939 apud MELO, 2013).

Dependendo da etapa controladora, a taxa de crescimento é descrita por uma das várias equações relativas a cada uma das etapas envolvidas no processo global de crescimento dos cristais. Assim, a taxa de crescimento se encontra influenciada pelos mesmos fatores que afetam o processo de nucleação. Esses fatores incluem principalmente a temperatura, o grau de agitação da solução, a presença de impurezas, o nível da supersaturação e a viscosidade. Muitas equações diferentes podem ser encontradas na literatura que utilizam inúmeros fatores diferentes, porém, todas essas equações se baseiam em um processo que tem início com a formação de um núcleo esférico (SHELBY, 1997; ZARZYCKI, 1991).

Controlar o tamanho do cristal durante o desenvolvimento do processo de cristalização, ou como parte de uma estratégia de melhoria de um processo, pode ter um grande impacto na qualidade do produto e na economia do processo. Um controle cuidadoso da supersaturação, por meio do desenvolvimento com base em evidência das taxas de resfriamento e adição de antissolvente mais apropriadas, é fundamental para obter uma distribuição de tamanho de cristal pretendida e consistente. O resfriamento não linear com uma taxa de resfriamento lento aplicada no início do processo e uma taxa mais rápida no final, é outra estratégia útil que deve ser considerada. A mistura desempenha uma função fundamental no aumento de escala da cristalização, especialmente para os processos de adição de antissolvente e é preciso ter cuidado para desenvolver um entendimento a respeito da mistura para processos de cristalização em volumes. Por fim, comum a todas as situações, é a importância da caracterização de partículas em linha e as medições de concentração de líquido, que proporcionam um entendimento do processo e oferecem informações sobre como as condições do processo afetam continuamente o processo de cristalização em tempo real. Isso permite que decisões mais inteligentes sejam tomadas durante o desenvolvimento do processo, o aumento de

escala e a produção, resultando em um produto de alta qualidade, com um custo total mais baixo.

Segundo Byrappa et al. (2013) o método hidrotérmico pode ser definido como qualquer reação química heterogênea ou homogênea na presença de um solvente (aquoso ou não aquoso) acima da temperatura ambiente e em pressão superior a 1 atm, em um sistema fechado. O método hidrotérmico convencional vem sendo muito utilizado para a síntese de óxidos, especialmente na obtenção de materiais nano estruturados.

Este método é considerado uma das técnicas mais convincentes e práticas, pois não necessita de condições severas de preparação e, sobretudo, fornece um controle sobre a homogeneidade tamanho de partícula, morfologia e fase cristalina dos produtos resultantes. No entanto, pequenas variações nos principais parâmetros de síntese (pH, concentração do precursor, entre outros) podem causar mudanças na morfologia, tamanho, constituição química, entre outras propriedades das nanoestruturas sintetizadas. As reações químicas nesse método tardam aproximadamente 48 h, levando à nucleação e crescimento de partículas homogêneas. A concentração do precursor na rota hidrotérmica apresenta um papel importante na formação da fase e da morfologia do material a ser obtido. Isto porque a concentração é um fator chave na cinética reacional, influenciando na mobilidade das partículas suspensas e na proporção de choques efetivos (FALK, 2017).

2.11 CRESCIMENTO DE GESSO-ALFA PELO PROCESSO HIDROTÉRMICO

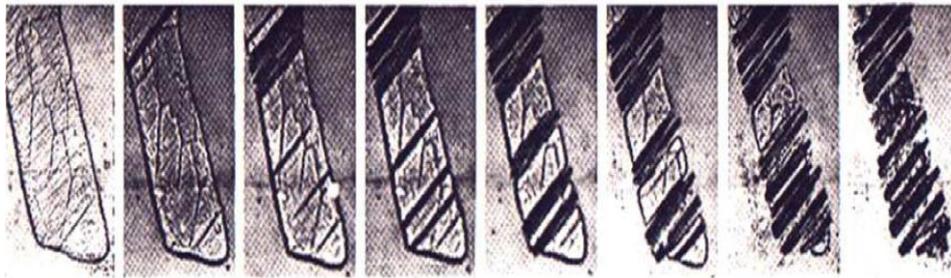
Nos últimos anos, reconheceu-se que a possibilidade de aproveitamento da técnica de produção do gesso por via úmida, através da desidratação da gipsita em água, é bastante ampla. Alguns fatores são decisivos no sucesso do emprego do gesso como aglutinante; dentre eles, pode-se citar a natureza da gipsita utilizada, a temperatura de desidratação e o tamanho e forma das partículas hemidratadas.

Um mecanismo de transformação da gipsita em meio aquoso em hemidrato é proposto por SATAVA (1974) cuja desidratação de um único cristal de gipsita sob condições hidrotérmicas foi observada por microscopia.

Constate-se que no início do processo, embriões ou núcleos do hemidrato se formam na superfície do cristal do dihidrato, na direção não paralela ao eixo normal da seção do cristal da gipsita de forma cilíndrica. Contudo, à medida que os núcleos crescem formando os cristais do hemidrato, estes, por sua vez, crescem e de forma paralela ao eixo da seção da partícula de gipsita primária.

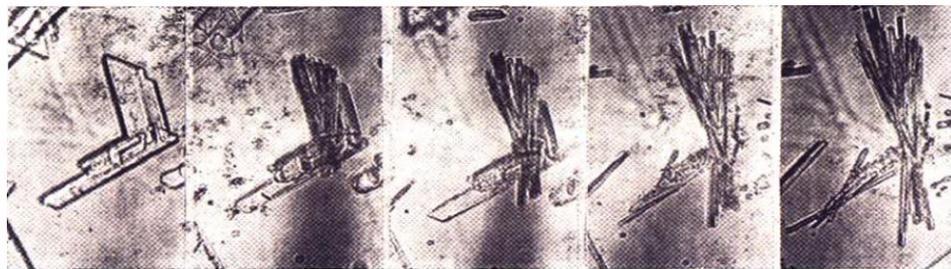
O mecanismo da reação de desidratação da gipsita em meio aquoso ocorre de forma topoquímica, ou seja, da superfície do grão de gipsita para seu interior, enquanto ocorre o crescimento simultâneo dos cristais do hemidrato. Na etapa final do processo, observa-se que à medida que os cristais de hemidrato crescem, sacrificam os cristais do dihidratado residuais que se dissolvem, enquanto que o transporte de massa ocorre na fase líquida (PEREIRA, PEDRO LEIZ DE MENDONÇA, 2012), figuras 17 e 18.

Figura 17 - Desidratação da gipsita (3mm) a 125 °C e Crescimento dos cristais



Fonte: Satava, (1974)

Figura 18 - Desidratação da gipsita (100µm) a 125 °C e Crescimento dos cristais



Fonte: Satava, (1974)

A desidratação de monocristais de gipsita requer temperaturas superiores a 117 °C. Acima desta temperatura a superfície da gipsita é mais solúvel que o hemidrato (SATAVA, 1974). Se o cristal de gipsita for suficientemente grande (pelo menos 1mm), resultando assim uma superfície de contato pequena com a água, um cristal compacto de hemidrato é formado não havendo a dissolução completa do cristal

primário (SATAVA, 1971). Neste caso, apenas a reação topoquímica é importante e cristais de gesso beta podem ser formados, apresentando uma forma de agulha.

A preparação de um gesso de alta qualidade requer partículas de hemidrato não porosos. A desidratação topoquímica resulta em pseudomorfos porosos das partículas iniciais do dihidratado com uma grande área superficial. As propriedades do gesso formado são similares aquelas do material preparado pelo processo a seco (alta relação água/gesso e baixas resistências). Propriedades de gesso dependem em grande parte das características da microestrutura, tais como morfologia de cristal e tamanho, propriedades juntas de matriz e da estrutura do poro (BAOHONG GUAN, 2010).

A literatura sobre o gesso-alfa sintetizado no Polo Gesseiro do Araripe, em particular, abrange mais a cinética de crescimento dos cristais em processo laboratoriais. (ZÜRZ A. ET AL., 1991 apud SOARES, JOELMA DA PENHA, 2005) (COSTA E SILVA, A.C.G., 2001 apud SOARES, JOELMA DA PENHA, 2005).

Descrição sucinta do processo de fabricação de gesso-alfa no Polo Gesseiro do Araripe: A gipsita (pedra Johnson) chega ao silo da unidade com diâmetro até 5 mm. Passa por um moinho de martelo que reduz a granulometria em dez vezes a da entrada. Daí a gipsita (45% em massa) é transferida para outro silo e em seguida é dosada em um tanque de dissolução por uma válvula rotativa, adicionando-se água (55%) a uma temperatura de 60 °C onde acontece a dissolução da gipsita moída. Neste ponto há o controle da temperatura, agitação e vazão da água. O técnico vai coletando material e medindo a densidade até chegar à densidade padrão do processo de dissolução. A agitação também é controlada por um controlador eletrônico que determina a rotação desejada para o processo. A densidade padrão e a velocidade de rotação são segredo industrial. A vazão é medida através de um contador e nesse tanque de maceração tem-se um volume de 30 m³.

A polpa aquecida passa por uma bomba centrífuga e vai para o auto clave (100 a 120 °C) e pressão de 2,30 bar. Neste forno auto clave, fabricado pela empresa alemã Babcock-BSH Aktiengesellschaft, nessa mistura acontece uma recristalização, controlando-se temperatura, pressão, vazão de suspensão da gipsita dissolvida (controlada através de válvula controladora de fluxo) e vazão de aditivo e

agitação. O processo inicia-se com um período chamado de geminação que dura cerca de 48 horas na pressão indicada de 2,30 bar e, a partir da obtenção do cristal em formato desejado, o processo passa a ser contínuo, mantendo a temperatura e pressão com pequenas variações. Tendo sido feita a recristalização vai se colocando mais suspensão no auto clave até completar seu volume. No autoclave é adicionado aditivo, ácido cítrico ou ácido maleíco, através de bomba dosadora de fluido com um controlador eletrônico como no controle da agitação no tanque de maceração. Toda a planta é controlada por controle automático e em tempo real de todos os motores e peças de rotação. A partir do auto clave, que é pressurizado, segue para centrifugação, indo então para a secagem (100 a 120 °C) para retirada da água residual.

Após a centrífuga sai água de suspensão que foi coletada como amostra. Após a secagem o material é transportado para dois silos, indo então para uma calha vibratória e em seguida para o moinho de varas (de aço inoxidável extremamente específico). Depois há o transporte pneumático em fase densa para um silo e então para a unidade de mistura (aditivos, cargas minerais que agregam características físicas e valor ao produto final). Todos os aditivos e cargas são em pó seco. Nesta etapa são inseridos todos os aditivos químicos dentro das necessidades de cada produto final desejado, tais como: SuperCola; SuperJete; SuperMassa; Gessos Ceram 30, 40, 50, 60 e 70; SuperRevest, SuperContrapiso Autonivelante, Gessos Odontológicos tipo Base, II, III, IV e V, SuperFund Metais, etc.

O processo de mistura consiste em misturar em equipamento misturador de alto desempenho, marca LÖDIGE MASCHINENBAU GMBH, de forma automática, onde as diferentes matérias primas, juntamente com o gesso-alfa, a partir de dosadores de precisão, dando origem a produtos a base de gesso com características controladas e qualitativamente definidas.

Quando falamos em cargas minerais, nos referimos a matérias primas oriundas de substâncias minerais, que são inseridas nas misturas com os aglomerantes hidráulicos, no caso o gesso-alfa, para a composição de produtos a base de gesso com características pré-definidas. Cargas minerais são adicionadas no misturador, através de sistema de dosagem automático, composto de tremonhas em aço

inoxidável sob células de carga de alta precisão, em seguida são inseridos no misturador.

Como última etapa tem-se o ensacamento.

Na figura 19 tem-se o detalhamento da produção de gesso-alfa pelo processo hidrotérmico no Polo Gesseiro do Araripe.

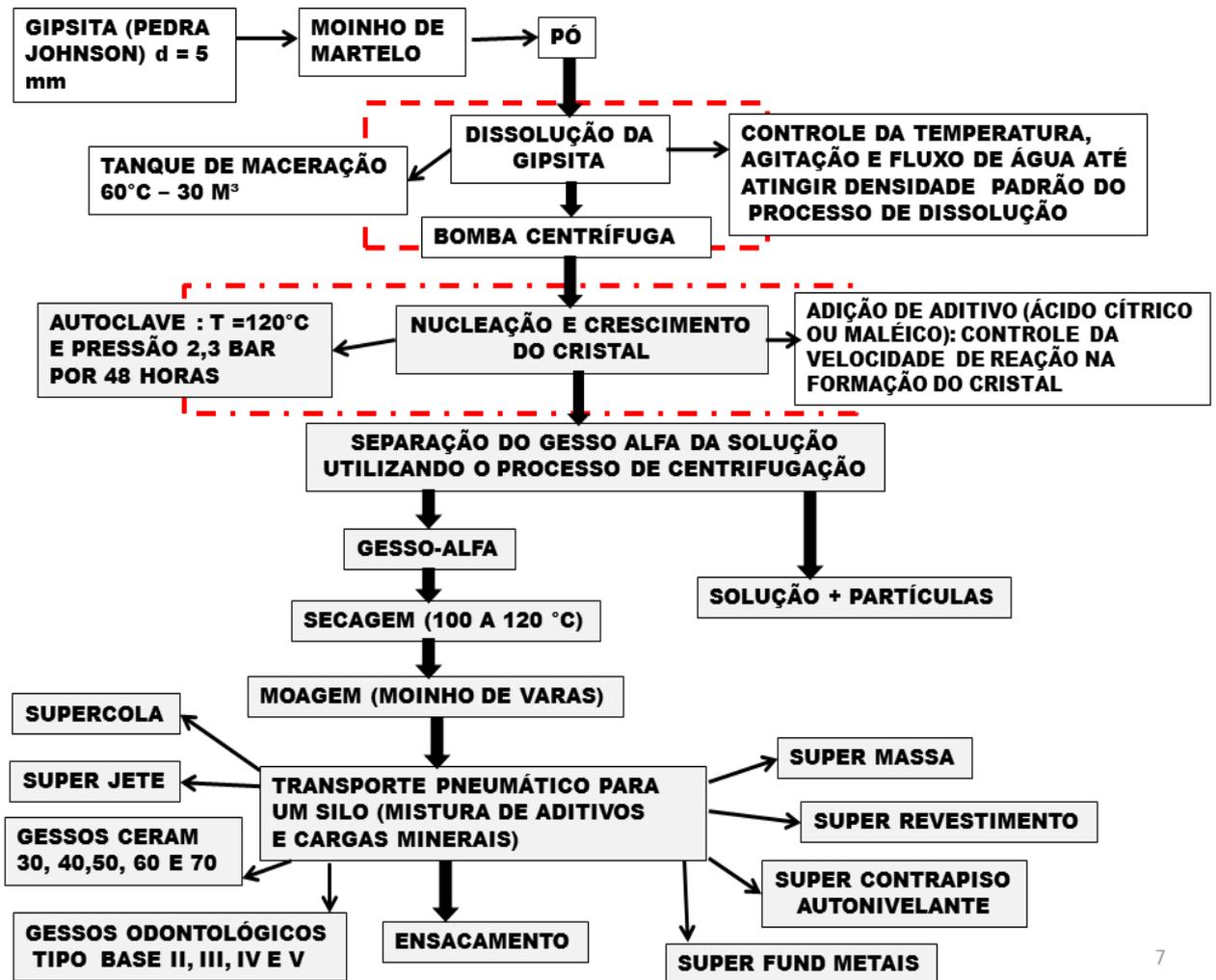
Figura 19 - Processo Hidrotérmico no Polo Gesseiro do Araripe



Fonte: Peres, Benachour e Santos, (2008)

A seguir, na figura 20, apresenta-se um fluxograma, que permitirá melhor compreensão do Processo Hidrotérmico do Polo Gesseiro do Araripe.

Figura 20 - Fluxograma do Processo Hidrotérmico do Polo Gessoiro do Araripe.



Fonte: A Autora

Os aditivos podem ter diferentes funções (DOMÍNGUEZ E SANTOS, 2001; PERES ET AL., 2001):

1) modificador de tempo de pega (acelerador ou retardador): usados para adequar o tempo de pega (também conhecido como tempo de presa). Esses aditivos também costumam ter influência sobre outras propriedades do gesso, como a expansão de presa, ou seja, a expansão da massa durante a hidratação do hemidrato. Como exemplos de aditivos comumente usados com essa finalidade, podem ser citados o sulfato de potássio (acelerador) e o bórax (retardador);

Song (2010) relata que ácidos inorgânicos fortes, como também sais de ácidos inorgânicos e bases (fortes e fracas) podem ser utilizados como aditivos

aceleradores do processo de hidratação do hemidrato. Por outro lado, ácidos orgânicos fracos ou sais derivados de bases fortes agem como retardantes (PRATES, 2015).

Considerando os aditivos aceleradores, Singh (2007) descreve a existência de duas maneiras diferentes para reduzir o tempo de indução do material, a depender da substância utilizada.

Os mecanismos responsáveis por este fenômeno podem ser descritos como:

- I. incremento da nucleação do dihidrato, gerando um acréscimo no número de núcleos de cristalização;
- II. através da modificação da velocidade que os íons de sulfato são transportados e incorporados à rede cristalina de dihidrato em crescimento, devido a uma elevação na taxa de dissolução do hemidrato.

Ridge et al (1962) estudaram o efeito de várias substâncias químicas na hidratação do hemihidrato onde observaram que o Sulfato de Potássio (K_2SO_4) foi o acelerador mais efetivo. Lewry e Williamson (1994) descreveram que o efeito desse acelerador é perceptível até a concentração de 2% da massa de gesso utilizada, depois disso não seriam detectadas mudanças nos parâmetros temporais da hidratação. Quanto à influência dos retardantes, Singh (2007) também descreve a existência de substâncias que, quando adicionadas ao hemidrato, são adsorvidas na superfície dos núcleos de cristalização, retardando tanto o processo de cristalização quanto o endurecimento do material. Esses compostos se dividem em dois grupos básicos (RIDGE, 1962; HINCAPIÉ, 1997):

- I. os que ampliam o período de indução por obstar a nucleação dos cristais de dihidrato;
- II. os que interferem na cinética de formação da microestrutura do dihidrato, retardando o crescimento dos cristais.

2) espessantes: usados para aumentar a consistência da pasta de gesso.

3) retentores de água: usados com o objetivo de garantir uma recristalização homogênea e eficiente da pasta de gesso.

4) fluidificantes: usados para possibilitar a redução da quantidade de água durante o empastamento. A redução da relação água/gesso contribui para o aumento da resistência mecânica da peça obtida após o endurecimento da pasta.

5) impermeabilizantes: são produtos que provocam a obstrução dos poros da massa de gesso proporcionando um certo grau de impermeabilidade à água;

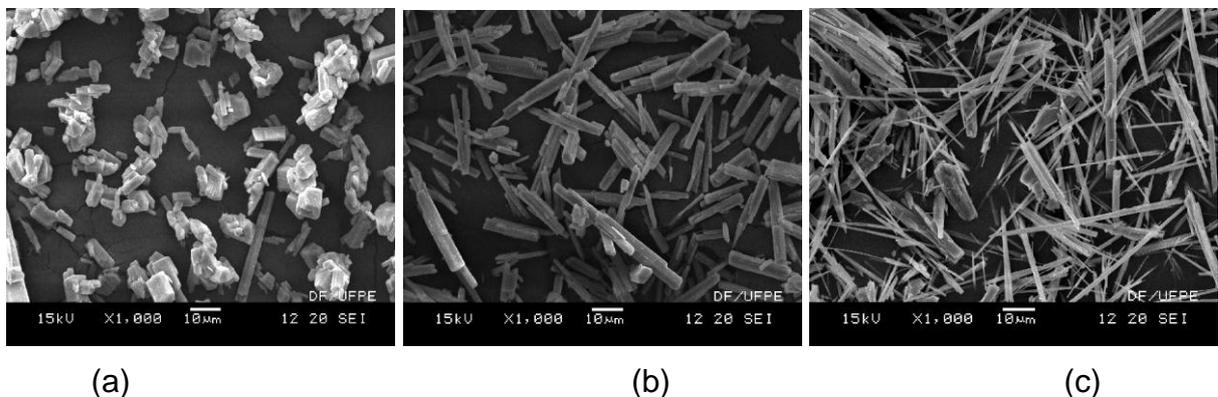
6) umectantes: usados para evitar o surgimento de grumos indesejáveis, durante a preparação da pasta de gesso;

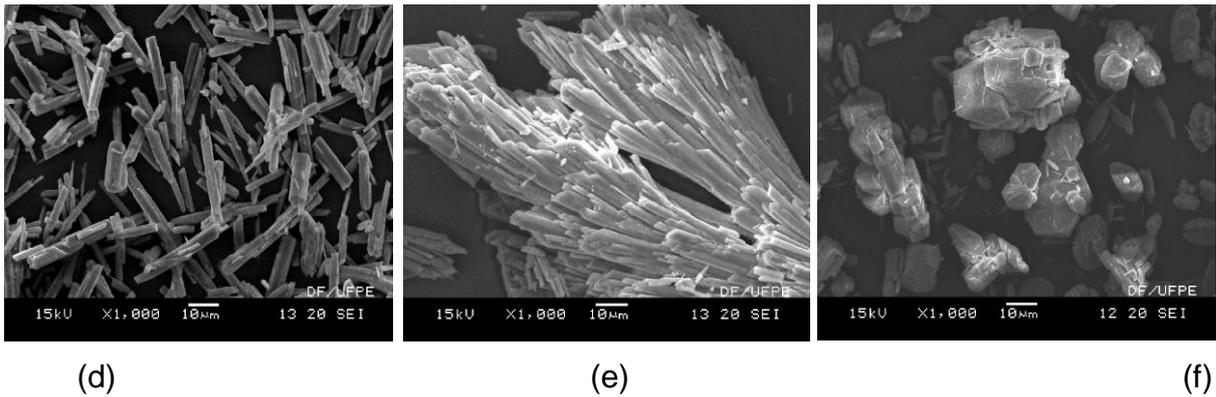
7) aerantes: usados em situações onde se deseja incorporar ar nas pastas de gesso;

8) reforçadores de aderência: são usados quando há necessidade de aumentar a aderência das pastas de gesso. (CARLOS BALTAR, CETEM/2005)

Melo (2013) na sua dissertação de mestrado intitulada Estudo do Efeito de Aditivos nas Propriedades do Gesso Alfa Produzido em Meio Aquoso, visando analisar o efeito da natureza do aditivo sobre a morfologia de gesso alfa produzido em meio aquoso, utilizou os seguintes aditivos: Anidrido Maléico, Ácido Maléico, Ácido Succínico, Sulfato de Sódio, Succinato de Sódio, Cloreto de Cálcio e Citrato de Potássio. Os gessos formulados foram caracterizados pela microscopia eletrônica da varredura e os resultados obtidos são apresentados na Figura 21:

Figura 21 - Micrografias das amostras de gesso formuladas em laboratório com os aditivos a) Ácido Maléico, b) Ácido Succínico, c) Sulfato de Sódio, d) Succinato de Sódio, e) Cloreto de Cálcio e f) Citrato de Potássio.





Fonte: Melo, Rafael Augusto Domingos Pessoa de, (2013)

A forma do cristal pode variar com a velocidade de crescimento do cristal e a nucleação influenciada pela natureza do aditivo. Esta forma obtida da indústria de cristalização, pode ter maior efeito em propriedades importantes da lama (*slurry*) e do produto seco. A morfologia do cristal afetará as propriedades reológicas da suspensão, a filtração ou a eficiência da centrifugação, a densidade do sólido bem como as propriedades do fluxo do sólido. Observou-se experimentalmente que as suspensões de gesso obtidas com o Anidrido Maléico, Ácido Maléico e Citrato de Potássio possuíam melhor fluidez, o que contribui consideravelmente na etapa de filtração, comportamento que é devido à morfologia compacta de seus cristais como observado na Figura 3-6. Por outro lado, estruturas cristalinas alongadas semelhantes a agulhas como as obtidas com Ácido Succínico (b), Sulfato de Sódio (c) e Succinato de Sódio (d) são capazes de formar grades diminuindo a fluidez da suspensão, dificultando a etapa de filtração ou centrifugação.

Criada em 1988, a IGE- Indústria de Gessos Especiais LTDA nasceu com o objetivo de produzir e oferecer ao mercado uma gama de produtos de gesso de alta tecnologia com características especiais. A empresa conta com uma unidade fabril dentro de padrões mundiais de produção de gessos beta e alfa, com equipamentos de última geração importados da França e Alemanha. O gesso é elaborado em uma planta industrial moderna e automatizada, capaz de produzir um gesso alfa homogêneo de alto padrão. A qualidade está associada ao processo de mineração específico, onde são selecionados minérios especiais de alta pureza.

No Polo gesseiro do Araripe a produção de gesso-alfa iniciou com a Mineradora São Jorge, que adquiriu uma unidade de autoclave horizontal, sistema a seco, da Johnson e Johnson. A planta foi instalada em 1992. Em 1998, a IGE iniciou

o processo de produção de gesso-alfa com um autoclave vertical, em via úmida, onde só existem sete unidades semelhantes no mundo.

O processo de desidratação da gipsita para sua transformação no gesso alfa executado em fase líquida – **PROCESSO HIDROTÉRMICO** - garante um perfeito controle de reação química, além de permitir mudanças completas na estrutura cristalina do gesso produzido graças à adição de aditivos e das condições termodinâmicas impostas. A empresa Grenaebach, alemã, detém a tecnologia de fabricação de equipamento para fabricar gesso alfa via úmida.

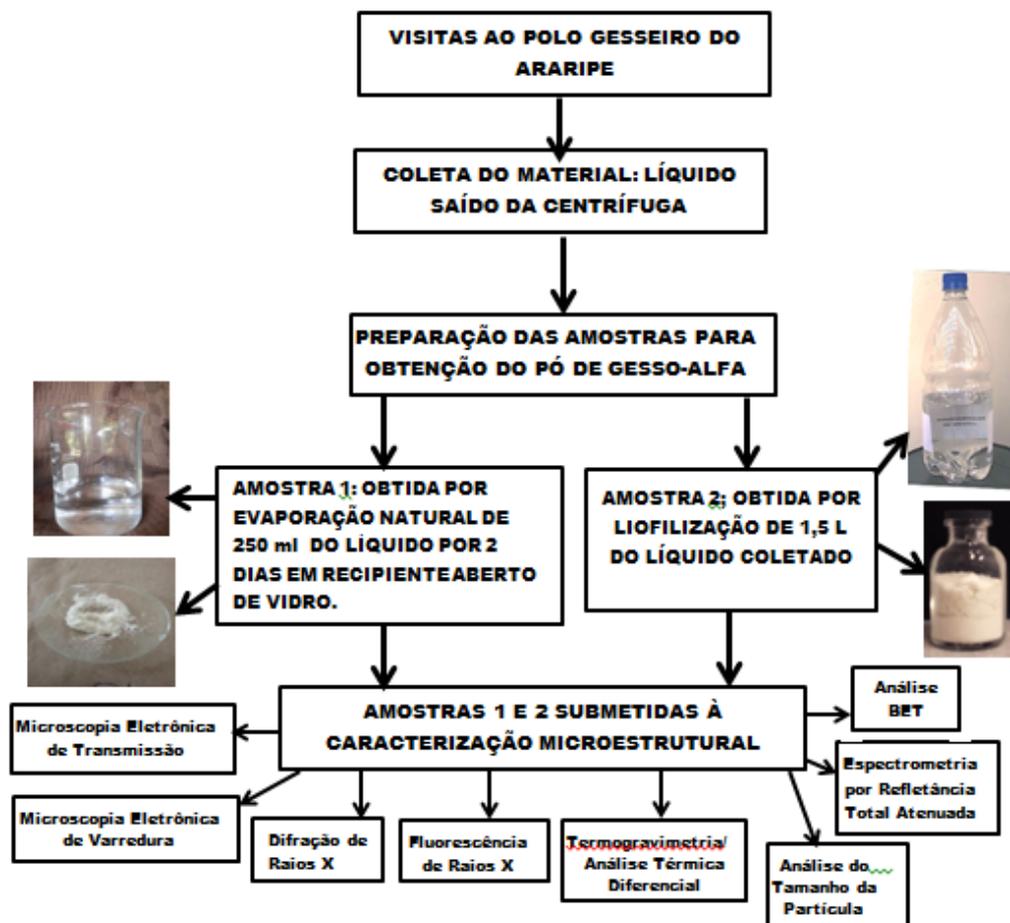
Os principais produtos da IGE são voltados para Gesso Dental, Construção Civil, Agropecuária, Indústria de Fundição e Indústria Cerâmica.

Tendo em vista o aumento da procura por gesso-alfa em diversos setores industriais, principalmente onde a qualidade da matéria-prima é um fator crucial, como na área médica, este trabalho visa caracterizar o gesso-alfa produzido pelo processo hidrotérmico, na etapa pós-centrífuga, na IGE – Indústria de Gessos Especiais no Polo Gesseiro do Araripe, através de métodos avançados de caracterização micro estrutural, visando contribuir com informações precisas sobre as características deste resíduo que é normalmente descartado no processo produtivo do gesso-alfa.

3 MATERIAIS E METODOLOGIAS

A obtenção de particulados sólidos de gesso-alfa de menor dimensão a partir do efluente para análise e sua caracterização foram realizadas de acordo com o fluxograma mostrado na figura 22.

Figura 22 - Fluxograma do processo de obtenção de amostras de estudo na presente tese de doutorado e técnicas de caracterização utilizadas.



Fonte: A Autora

3.1 MATERIAIS DE ANÁLISE – COLETAS E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

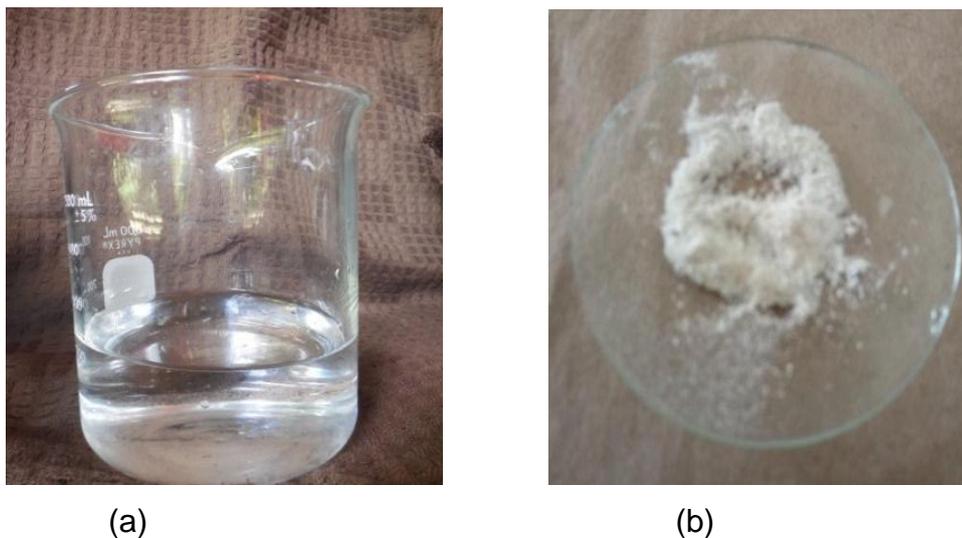
Para coletar uma amostragem do efluente, foram realizadas visitas à IGE – Indústria de Gessos Especiais em Araripina-PE em 01.10.2017 e 03.12.2017 para conhecer em mais detalhe o processo hidrotérmico de produção industrial do gesso-alfa e coletar informações técnicas. Entretanto, tirar fotos do processo hidrotérmico

não foram autorizadas por ser uma área restrita e sigilosa. Na visita do dia 01 de outubro de 2017, foram coletados 5 litros do efluente liberados após a separação por centrifugação e 1 kg de gesso-alfa em pó.

Foram analisadas duas amostras de gesso-alfa crescidas pelo processo hidrotérmico na etapa pós-centrífuga, coletadas em estado líquido no Polo Gesseiro do Araripe.

As amostras foram coletadas após a centrifugação, onde é feita a separação da parte sólida da líquida. Foram coletados 5l para a Amostra 1 e 1,5 l para a amostra 2. O produto coletado para obtenção da Amostra 1 é mostrado na figura 23 (a), de aparência transparente e o pó obtido da evaporação é apresentado na figura 23 (b)

Figura 23 - Líquido coletado na etapa da Amostra 1 pós centrífuga e pó obtido por evaporação



(a)

(b)

Fonte: A Autora

A amostra 1 em pó, foi obtida por evaporação natural ao sol. A quantidade inicial preparada da Amostra 1 foi de 250 ml, o que resultou numa amostra de 0,4 g pesada numa balança analítica do Laboratório de desenvolvimento de material do INTM, Instituto Nacional de Tecnologia em Materiais da UFPE, figura 24..

Figura 24 - Balança de precisão usada para pesar as amostras, no Laboratório de desenvolvimento de material do INTM - UFPE



Fonte: A Autora

Com base nesse valor foi construída, por analogia, a tabela 7: quantidade de líquido x provável quantidade do pó. Observa-se que para se conseguir 1,6 kg de pó são necessários 1000 l do líquido pós centrífuga. Para cada etapa de fabricação do gesso alfa pelo processo Hidrotérmico, são descartados 30.000 l de água.

Tabela 7 - Quantidade de líquido coletado x provável quantidade resultante de pó

Quantidade de Líquido (l)	Quantidade de Pó (kg)
0,25	0,0004
1,0	0,0016
5,0	0,008
10	0,016
100	0,16
1000	1,6

Fonte: A Autora

Para a amostra 2 o pó foi obtido pelo processo de liofilização que é um processo industrial de desidratação em que o produto é congelado sob vácuo e o gelo formado, sublimado. É muito utilizado em alimentos que apresentam um alto teor de água. O café solúvel por exemplo é obtido por esse processo. A figura 25 (a) mostra o líquido coletado no Polo Gesseiro do Araripe para obtenção da Amostra 2, (b) o liofilizador usado no processo, Desktop Freeze-Dryer Machine Made in Brazil da empresa Otoni em São Carlos/SP (c) o pó obtido após liofilização.

Figura 25 - Líquido coletado para obtenção da Amostra 2 (a), liofilizador (b) e o pó obtido (c)



(a)



(b)



(c)

Fonte: A Autora

Na figura 26 (a), (b) e (c) observa-se a AMOSTRA 1 de gesso alfa após hidratação.

Figura 26 - AMOSTRA 1 de gesso alfa após hidratação



(a)



(b)



(c)

Fonte: A Autora

3.2 MÉTODOS

A seguir, os métodos usados neste trabalho são sucintamente explanados.

3.2.1 MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura com EDS

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura com EDS - O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um tipo de microscópio eletrônico capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra. Imagens de MEV têm uma aparência tridimensional característica e são úteis para avaliar a estrutura superficial da amostra. Além de avaliar os aspectos topográficos, essa técnica verifica a composição química e outras características do material que compõem as amostras.

O princípio de funcionamento do Microscópio Eletrônico de Varredura consiste na utilização de um feixe de elétrons, guiado por um sistema de bobinas de deflexão, que “varre” a superfície da amostra ponto a ponto e transmite o sinal do detector a uma tela catódica. A varredura é sincronizada com aquela do feixe incidente. Esse tipo de microscópio exige uma amostra condutora seca e metalizada, pois somente amostras eletricamente condutoras são capazes de

escoar a carga elétrica incidida pelo feixe de elétrons. A amostra deve ser capaz de suportar um alto vácuo.

A imagem resulta da amplificação de um sinal obtido de uma interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra. Diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra. Dentre os sinais emitidos, os mais utilizados para obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retro espalhados, sendo que os elétrons retroespalhados possuem maior energia do que os elétrons secundários.

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;

A análise foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica do LIKA – Laboratório de Imunopatologia Keiso Azami da UFPE, tendo sido usado um aparelho MEV – marca Zeiss, Modelo EVO-LS 15, com uma voltagem de 15 kV, que possibilita um aumento de 1.000.000 de vezes, figura 27.

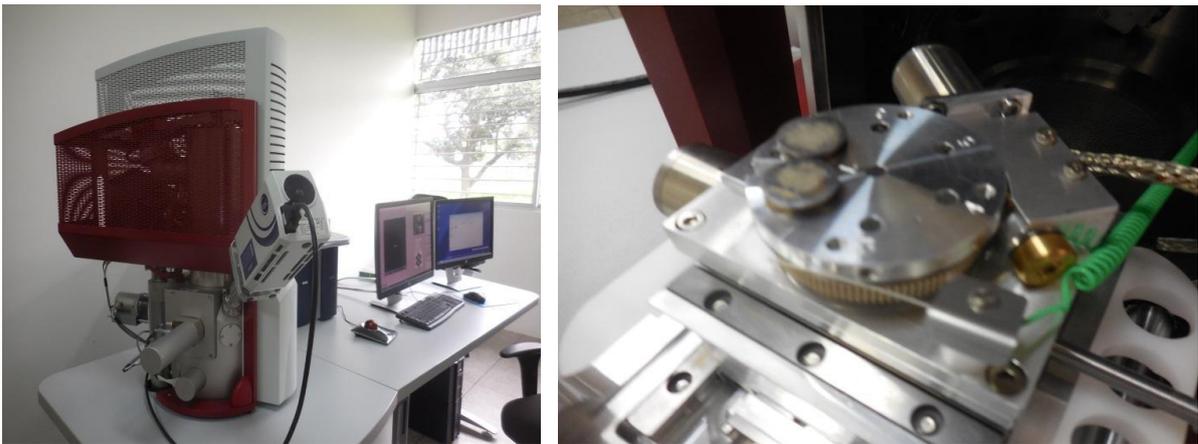
Figura 27 - Microscópio do LIKA – Laboratório de Imunopatologia Keiso Azami da UFPE



Fonte: A Autora

Outra análise de MEV foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica do INTM – UFPE. A figura 28 mostra o microscópio marca TESCAN modelo MIRA 3 de 30 kV e o equipamento para EDS marca OXFORD modelo X-act, PentaFET Precision.

Figura 28 - (a) Microscópio do Laboratório de Microscopia Eletrônica do INTM/UFPE
(b) câmara das amostras



(a)

Fonte: A Autora

(b)

3.2.1.1 Preparação das Amostras para Análise

As amostras em pó, com 0,4 g, foram secadas na estufa e metalizadas com uma camada de 20 nm de ouro durante 2 minutos em aparelho de vácuo de 10^{-1} Pascal e foram fixas na fita de carbono-grafite, sendo então levadas para a câmara de amostras.

Objetivo da realização da Microscopia Eletrônica de Varredura com EDS: obter a topografia, formato e o tamanho da partícula, bem como a sua composição química.

3.2.2 Difração de Raios-X para determinação do tamanho dos Cristalitos

Difração de Raios-X (DRX) - técnica de caracterização bastante utilizada na investigação científica das propriedades dos materiais e pode ser usada para a identificação de estruturas cristalinas, para determinar parâmetros de rede, tamanho

do cristalito, identificação das fases presentes e para medição de tensões residuais, além de um grande número de outras utilizações (CALLISTER, 2002; CULLITY, 1978; WASEDA, MATSUBARA AND SHINODA, 2011). Padrões de difração de Raios-X têm sido amplamente utilizados na pesquisa de nano partículas.

Um feixe de raios-X pode ser descrito como uma função de onda e como tal deve ser considerado quando interage com o material. Por outro lado, um cristal pode se comportar como uma grade de difração, desde que o feixe de raios-X tenha um comprimento de onda compatível com o parâmetro de rede. Além desta compatibilidade, esse feixe deve ser monocromático, isto é, ter um único comprimento de onda (BLEICHER, SASAKI 2000).

A diminuição do grau de cristalinidade é evidenciado por DRX pela diminuição da intensidade e aumento da largura a meia-altura dos picos de difração, o mesmo pode ser observado para cristalitos inferiores a 1 μm . Assim nanopartículas altamente cristalinas exibem um padrão de DRX caracterizado por picos largos e de baixa intensidade.

Neste trabalho, a medida de difração de Raios-X de alta resolução foi realizada no Difratorômetro marca Shimadzu XRD 7000, figura 29, composto de uma fonte de raios X em Cobre (Cu) do COMPOLAB – Laboratório de Materiais Compósitos e Integridade Estrutural do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPE. Os dados foram coletados para os ângulos de difração de $2\Theta = 10$ a 60° , com passo de $0,02^\circ$ e tempo de 1 s por passo. A interpretação dos difratogramas foi realizada com o software PCXRD da SHIMADZU usando o banco de dados do laboratório.

Figura 29 - Difratorômetro Shimadzu XRD 7000



Fonte: Shimadzu

3.2.2.1 Preparação das Amostras para Análise

A preparação das amostras para difração foi realizada compactando-se 0,5 g de pó de gesso-alfa no porta amostra e nivelando a superfície com uma lâmina.

Objetivo da realização da Difração de Raios X: obter a identificação das estruturas cristalinas das amostras, além de calcular o diâmetro médio do cristalito pela equação de Scherrer.

3.2.3 Espectroscopia de Infravermelho com ATR

Espectroscopia de Infravermelho com ATR - Refletância Total Atenuada (ATR) é uma técnica utilizada para se obter espectros no infravermelho de amostras como pastas, adesivos e pó que não podem ser analisados pelos métodos normais, como pastilhas ou filmes. O princípio deste tipo de espectroscopia baseia-se no fato de que quando um feixe de radiação passa de um meio mais denso (cristal de ATR) para um meio menos denso (amostra), ocorre reflexão. A fração do feixe de luz incidente que é refletida aumenta conforme aumenta o ângulo de incidência, e quando excede um determinado ângulo crítico a reflexão é completa. No ponto de reflexão (de acordo com observações experimentais) o feixe atua como se penetrasse a uma pequena distância dentro da amostra (0,5 a 5,0 μm)

Algumas vantagens da técnica de refletância total atenuada estão citadas abaixo:

- ✓ Rápida preparação da amostra
- ✓ As amostras sólidas podem ter espessuras superiores a 20 μm
- ✓ Dispensa a utilização de gás N_2 para purga, já que devido ao íntimo contato total entre a amostra e o cristal, o CO_2 e a umidade não interferem na obtenção do espectro.
- ✓ Alguns equipamentos possuem softwares avançados que permitem a prévia visualização dos espectros, garantindo o monitoramento da qualidade do mesmo antes da captura da imagem.

- ✓ Enquanto o espectro de transmissão tende a exibir diferenças significativas a cada vez que se realiza a leitura direta, devido à diferença de homogeneidade do filme e interferências do ambiente, como por exemplo, picos decorrentes das absorções de CO₂, o espectro de ATR apresenta mínima variação espectral nas diferentes leituras, favorecendo sua utilização em análises quantitativas, em que se faz necessário realizar curvas de calibração com espectros de intensidades reprodutíveis.

Na espectroscopia de absorção no infravermelho, existem três regiões distintas denominadas da seguinte forma:

- ✓ 10 a 400 cm⁻¹ IR longínquo ou distante (FIR)
- ✓ 400 a 4000 cm⁻¹ IR médio (MIR)
- ✓ 4000 a 12820 cm⁻¹ IR próximo (NIR)

O estudo em questão referiu-se à região média (MIR), onde se localizam as frequências vibracionais fundamentais dos grupos funcionais, que correspondem às transições vibracionais entre o nível de energia vibracional fundamental ($\nu = 0$) e o primeiro nível vibracional excitado de ordem 1 ($\nu = 1$).

As medidas na amostra de gesso por espectroscopia de infravermelho foram realizadas no Laboratório de Combustíveis – LAC – Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, usando a técnica de Refletância Total Atenuada de Infravermelho com Transformada de Fourier nas seguintes configurações:

Faixa: 4000 a 400 cm⁻¹ e 4000 a 650 cm⁻¹ ; Resolução: 4 cm⁻¹ ; Número de Scans: 16; Unidade de medida: Absorbância e %Transmitância; Tipo de Medida: ATR (Reflectância Total Atenuada); Equipamento: Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier - *Spectrum 400* da Perkin Elmer, figura 30.

Acessório: UATR, constituído por um cristal de diamante que apresenta uma única reflexão. O software utilizado na aquisição e processamento de dados foi o SPECTRUM DA Perkin Elmer.

Figura 30 - Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier



Fonte: Perkin Elmer

3.2.3.1 Preparação das Amostras para Análise

A preparação das amostras foi realizada secando-se 0,4 g das amostras 1 e 2 em pó numa estufa a 100 °C por 3 horas. O feixe de luz após passar no cristal de diamante penetra numa camada fina das amostras e sofre perda de energia nos comprimentos de onda em que o material absorve.

Objetivo da realização da Espectroscopia de Infravermelho com ATR: obter a confirmação da presença dos grupos funcionais referentes ao grupo (O-H), atribuídas às moléculas de água encontradas na estrutura do hemihidrato e gipsita e dos grupos sulfato (SO_4^{2-}).

3.2.4 Análise Química por Fluorescência de Raios-X

Fluorescência de Raios X (FXR) com WDS – técnica não destrutiva que permite identificar os elementos presentes em uma amostra (análise qualitativa) assim como estabelecer a proporção (concentração) em que cada elemento se encontra presente na amostra. A espectrometria de raios X é uma das técnicas mais comuns implementadas em MEV para microanálise. Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) e a espectroscopia de raios X de dispersão por comprimento de onda (WDS) são duas destas técnicas nas quais os raios X característicos gerados a partir da interação feixe-amostra de elétrons são analisados para proporcionar a composição elementar da amostra na forma de espectros (histogramas) nos quais, elementos individuais podem ser identificados.

Os picos nos espectros EDS e WDS correspondem a linhas de raios X característicos de um elemento específico. Assim, os espectros proporcionam uma caracterização química semi-quantitativa das amostras.

Em uma análise de EDS, toda a gama de energias de raios X característicos é medida simultaneamente em oposição ao WDS, em que apenas um único comprimento de onda (correspondente a um valor de energia) é medido de cada vez. Portanto, a análise EDS é mais rápida em comparação ao WDS. Em termos de resolução de energia, WDS oferece resolução significativamente melhor do que EDS. Os picos ausentes numa análise de EDS podem estar claramente resolvidos num espectro WDS.

A análise química por FRX foi realizada no NEG-Laboratório Núcleo de Estudos Geoquímicos-LABISE – Laboratório de Isótopos Estáveis do Departamento de Geologia da Universidade Federal de Pernambuco em espectrômetro de fluorescência de raios X marca Rigaku modelo ZSX Primus II, figura 31.

Os resultados da varredura semi-quantitativa foram recalculados para 100% após a incorporação do valor da perda ao fogo. Os resultados estão expressos em peso%. A técnica usada para análise semiquantitativa é a WDS - (Wavelength Dispersive Spectroscopy) Espectroscopia por Comprimento de Onda Dispersivo que possui alta resolução, excelentes limites de detecção, muito boa condição de análise de elementos de baixo número atômico e grande precisão para análises quantitativas quantitativas.

Figura 31 - Equipamento de medição de Fluorescência de Raios X



Fonte: Rigaku

3.2.4.1 Preparação das Amostras para Análise

Uma porção das amostras 1 e 2 em pó, 0,8 g de cada, foi secada em estufa a 110°C e levada a uma mufla a 1000°C por 2 horas para determinação da perda ao fogo. Uma outra porção de amostra seca foi prensada em cápsulas de alumínio a 30 toneladas de força. A pastilha prensada foi analisada em espectrômetro de fluorescência de raios X marca Rigaku modelo ZSX Primus II, equipado com tubo de Rh e 7 cristais analisadores.

Objetivo da realização da Análise Química por Fluorescência de raios X: obter os elementos químicos das amostras e verificar se são os comumente encontrados no gesso e na gipsita: cálcio, enxofre e oxigênio, além das impurezas.

3.2.5 Análise Térmica TG/DTA

Análise Térmica TG/DTA - As análises termo-diferencial e termogravimétrica (DTA-TG) são muito empregadas para a caracterização de minerais. O princípio da análise termogravimétrica (TG) é a medida da perda ou ganho de massa com a mudança de temperatura. Uma pequena quantidade de amostra é submetida a uma mudança programada de temperatura onde a variação do peso é registrada automaticamente. A perda de massa da amostra pode ser uma consequência da remoção de misturas adsorvidas, grupos hidroxilas ou substâncias voláteis. O ganho de peso é atribuído ao processo de oxidação (RAMACHANDRAN *et al.*, 2002).

A análise termo diferencial (DTA) é um complemento da análise termogravimétrica (TG), pois fornece informações sobre mudanças que não envolvem perda de massa, por exemplo, transição de fase. Este método inclui um grupo de técnicas em que as propriedades físicas específicas de um material são medidas em função da temperatura. Na análise termo-diferencial, são estabelecidas as diferenças de temperatura entre uma substância e um padrão inerte quando estas duas espécies estão sujeitas a idênticos regimes de aquecimento e resfriamento.

A técnica inclui a medida da temperatura com que as mudanças devem ocorrer, a medida da energia absorvida (transição endotérmica) ou liberada

(transição exotérmica) durante a transição de fase ou uma reação química. As reações exotérmicas são atribuídas aos processos de oxidação, recristalização ou colapso de estruturas defeituosas. As reações endotérmicas envolvem mudanças de fase, desidratação e decomposição. Estas informações típicas de um material, podem ser utilizadas para identifica-lo e ainda fornecer uma estimativa de sua concentração na amostra.

No processo de secagem natural do gesso após hidratação, a perda de água apresentada é apenas a água livre enquanto no processo de calcinação há a perda de água estrutural. A determinação do teor de água de cristalização é de grande importância, pois evidencia a condição de calcinação da gipsita, apresentando relação com a composição do gesso, variando entre a gipsita, hemi-hidrato e anidrita. Conforme a NBR 13207 (2017), o gesso deve apresentar um teor de água entre 4,2 a 6,2 %. Teores acima de 6,2 % podem indicar a presença de matéria não calcinada e abaixo de 6,2 %, super calcinada.

Neste contexto, John e Cincotto (2007) propuseram uma hipótese simplificada para determinar os compostos constituintes do gesso (gipsita, hemi-hidrato e anidrita) com base no teor de água combinada conforme mostra a Tabela 8 (JOHN, CINCOTTO, 2007 apud FERREIRA, FERNANDA CAVALCANTI, 2017).

Tabela 8 - Hipótese simplificada para determinação dos compostos constituintes do gesso por meio do teor de água de cristalização.

H₂O combinada - água de cristalização	Compostos constituintes do gesso
Se H₂O < 6,2 %	Há anidrita e hemi-hidrato
Se H₂O > 6,2 %	Há gipsita e hemi-hidrato
Se H₂O = 6,2 %	Há somente hemi-hidrato

Fonte: John, Cincotto, 2007

3.2.5.1 Preparação das Amostras para Análise

As amostras, com 0,4 g foram submetidas à análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA) no aparelho da marca SHIMADZU modelo DTG-

60H, figura 32, do Laboratório BSTR do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco. Foi utilizada 1 atmosfera de ar. A faixa de temperatura foi de 28, 1° a 1.100 °C, com taxa de aquecimento de 10°C/min. A amostra foi colocada em um cadinho de platina, o qual foi posto sobre uma balança. Também é colocado na balança um cadinho idêntico com o material de referência que não altera suas propriedades com o aumento da temperatura. O bloco contendo a amostra e o material inerte é colocado em um forno o qual pode ser programado para aumentar a temperatura linearmente com o tempo. A diferença entre os sinais dos termopares, um localizado na amostra e o outro na referência, foi amplificada e registrada em função da temperatura.

Figura 32 - Aparelho para Análise Térmica



Fonte: A Autora

Objetivo da realização da Análise Térmica TG/DTA: conhecer as mudanças de fase ocorridas nas amostras e sua perda de massa com a variação da temperatura.

3.2.6 Análise Granulométrica - Método de Dispersão por Laser

Análise Granulométrica - Método de Dispersão por Laser - O tamanho de partícula é considerado como um dos parâmetros mais importantes. Quando há redução no tamanho das partículas, no entanto, à medida que o tamanho das partículas diminui, a área superficial aumenta significativamente em comparação

com o volume, de modo que as propriedades da superfície determinam cada vez mais as características das dispersões.

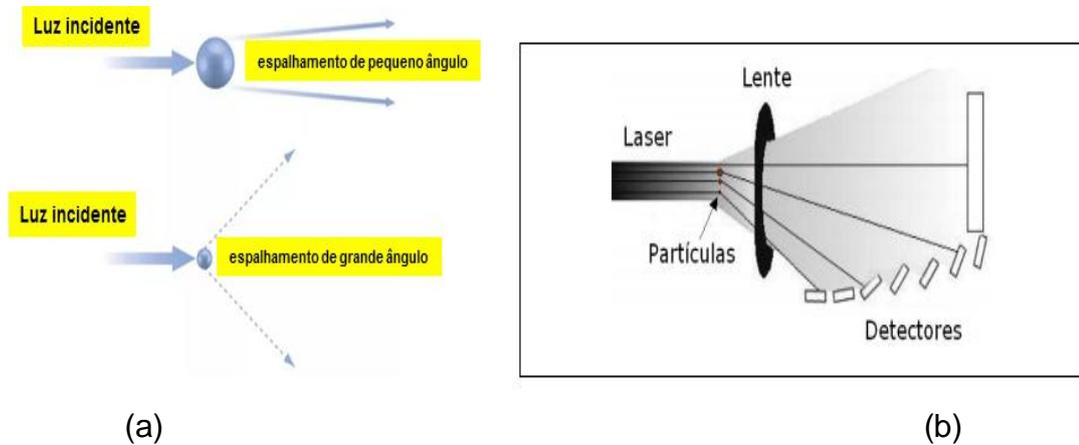
O Método de Espalhamento de Luz Laser, também chamado de Difração Fraunhofer, utiliza, como princípio, a interação de um feixe de luz com partículas em um meio fluido. A difração da luz que ocorre na superfície de uma partícula é devida às leves diferenças no caminho percorrido pelas ondas em função de sua interação com a superfície da partícula.

As pequenas diferenças nos caminhos percorridos pelas ondas causam interferências construtivas ou destrutivas, levando aos padrões característicos da difração (OLIVEIRA, André Giorgi de, 2010). Assim, quando um feixe paralelo de luz monocromática (laser) atravessa uma pequena região com partículas, é formada uma imagem frontal, maior que as partículas, composta de padrões difratados sobrepostos (OLIVEIRA, André Giorgi de, 2010). Isto se deve ao fato do feixe do laser, ao atravessar o meio contendo as partículas em movimento, espalhar-se com um ângulo que está diretamente relacionado ao tamanho da partícula, fazendo com que as ondas difratadas sejam espalhadas em diversas direções.

A relação entre o tamanho da partícula e o ângulo de espalhamento é logarítmica e inversamente proporcional. Partículas grandes e esféricas espalham geralmente na direção frontal, enquanto partículas menores promovem o espalhamento sob um ângulo maior. Os dados da intensidade de dispersão angular são então analisados para calcular o tamanho das partículas responsáveis pela criação do padrão de dispersão, usando a teoria de dispersão de luz de Mie. O tamanho de partícula é relatado como um diâmetro de esfera equivalente ao volume.

Partículas grandes e esféricas espalham geralmente na direção frontal, enquanto partículas menores promovem o espalhamento sob um ângulo maior, como ilustrado na figura 33 (a). A figura 33 (b) mostra o esquema da lente e detectores de partículas.

Figura 33 - (a) Dispersão de luz de pequenas e grandes partículas; (b) Representação da difração a laser ocorrida durante a análise do tamanho de partículas.



Fonte: Análise Microgranulométrica – MALVERN E SEDIGRAPH, Cap. 5

As curvas de distribuição granulométrica foram obtidas utilizando um analisador de tamanho de partícula a laser, marca Malvern modelo Mastersizer 2000 HYDRO 2000M U do LTM, usado para execução da análise, figura 34. Para cada caso analisado foi utilizada uma amostra com massa de aproximadamente 0,5 g. As medidas foram feitas utilizando o acessório via úmido, modelo Hidro 2000 MU, com índice de obscuridade igual a 10%. A partir das curvas de distribuição granulométrica foi obtido o parâmetro D50 que está relacionado à mediana da distribuição que corresponde ao diâmetro médio de partícula (D_m). A análise granulométrica - ATP foi feita no LTM – Laboratório de Tecnologia Mineral do Departamento de Engenharia de Minas da UFPE.

Figura 34 - Analisador de Tamanho de Partículas



Fonte: A Autora

3.2.6.1 Preparação das Amostras para Análise

0,5 g do pó de gesso-alfa da Amostra 2 foi misturado a 700 ml de água para que a análise fosse feita. A Amostra 1, coletada em meio líquido foi levada diretamente para o aparelho analisador de tamanho de partículas, na quantidade de 700 ml.

Objetivo da realização da Análise Granulométrica: obter os tamanhos das partículas que compõem as Amostras 1 e 2.

3.2.7 MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão - Um Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) é um microscópio no qual um feixe de elétrons é emitido em direção a uma amostra ultra fina, interagindo com a amostra enquanto a atravessa. A interação dos elétrons transmitidos através da amostra forma uma imagem que é ampliada e focada em um dispositivo de imagem, como uma tela fluorescente em uma camada de filme fotográfico, ou detectada por um sensor como uma câmera CCD(dispositivo de carga acoplada). Os feixes de elétrons possuem um poder de penetração muito fraco, de modo que tem que ser feitos cortes muito delgados do espécime (0,02 – 0,1 micrômetros). O poder de penetração dos elétrons é aumentado elevando-se a voltagem de aceleração. É possível agora, com voltagens de aceleração de um milhão de volts, usarem cortes mais espessos (1 – 5 micrômetros) e, ao mesmo tempo, obter maior resolução.

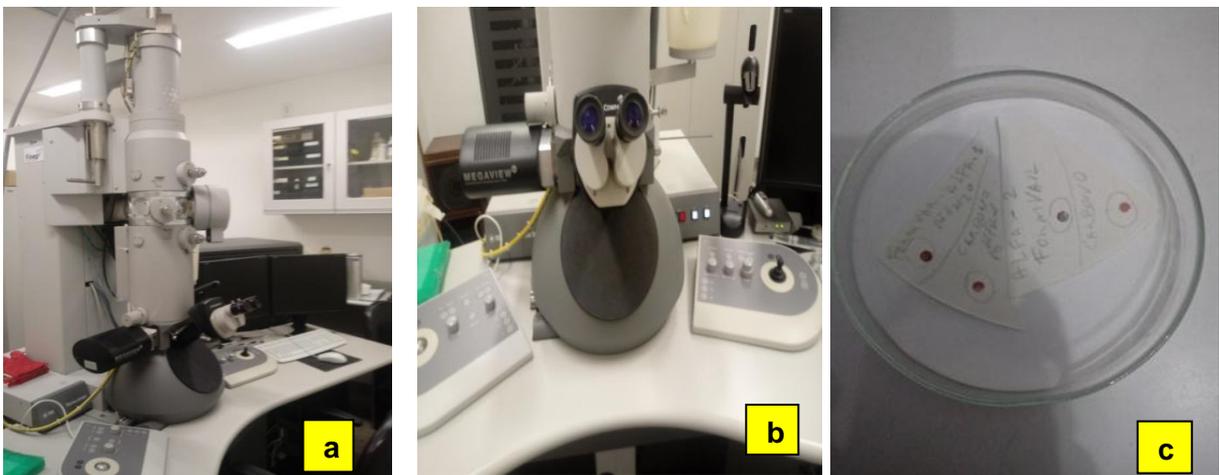
A TEM encontra aplicação na pesquisa de câncer , virologia e ciência dos materiais , bem como pesquisa de poluição , nanotecnologia, semicondutores, polímeros, cerâmicas, materiais metálicos, orgânicos, inorgânicos, biológicos e compósitos, pigmentos, cosméticos, látex, adesivos, catalisadores, petroquímica, coloides, nano partículas, **gesso**, cimento.

Na medição do tamanho de partícula, microscopia é o único método em que partículas individuais são diretamente observadas e medidas. Normalmente, os tamanhos calculados são expressos como o diâmetro de uma esfera que tem a mesma área projetada da imagem projetada da partícula. Imagens TEM também

podem ser usadas para julgar se uma boa dispersão foi alcançada ou se a aglomeração está presente no sistema.. Em combinação com estudos de difração de Raios X, a MET se torna uma ajuda muito valiosa para a caracterização de nano partículas.

A análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão foi realizada no Núcleo de Plataformas Tecnológicas (NPT) do Centro de Pesquisas Aggeu Magalhães (CPqAM), um dos componentes da estrutura centenária da Fiocruz Pernambuco, localizado no Campus da UFPE. Sua estrutura está disponível para a comunidade científica do CPqAM, permitindo o acesso de usuários múltiplos em uma condição organizacional e operacional. Foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Transmissão marca FEI de 120 kV, modelo Tecnai Spirit Biotwin G2, figura 35 (a) e (b) que produz imagens de alta resolução de ultra-estruturas de uma dada amostra. Na figura 35 (c) as amostras 1 e 2 na grade de Formvar, preparadas para a análise.

Figura 35 - MET do Centro de Pesquisas Aggeu Magalhães (a e b) e Amostras 1 e 2 apoiada em uma "grelha" (malha) preparada com Formvar para análise do MET (c).



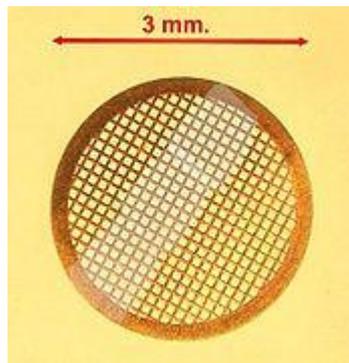
Fonte: A Autora

3.2.7.1 Preparação das Amostras para Análise

As amostras utilizadas em MET devem ter as seguintes características: espessura de 500 a 1000Å (dependendo do material e da tensão de aceleração utilizada e superfície polida e limpa dos dois lados. Durante a preparação, a amostra não deve ser alterada, como por exemplo, através de deformação plástica, difusão

de hidrogênio durante o polimento eletrolítico ou transformações martensíticas. As amostras em pó, em torno de 0,4 g de cada amostra, foram diluídas em água e então separou-se 5 μ l da solução que foi colocada na grade de 200 mesh, coberta com filme de formvar. Após 10 min remove-se o excesso, a grade com a amostra é seca em temperatura ambiente e vai para análise do MET.

Figura 36 - Grelha onde a amostra é colocada para análise do MET.



Fonte: Wikipedia

Objetivo da realização da Microscopia Eletrônica de Transmissão: conhecer a forma e o tamanho das partículas.

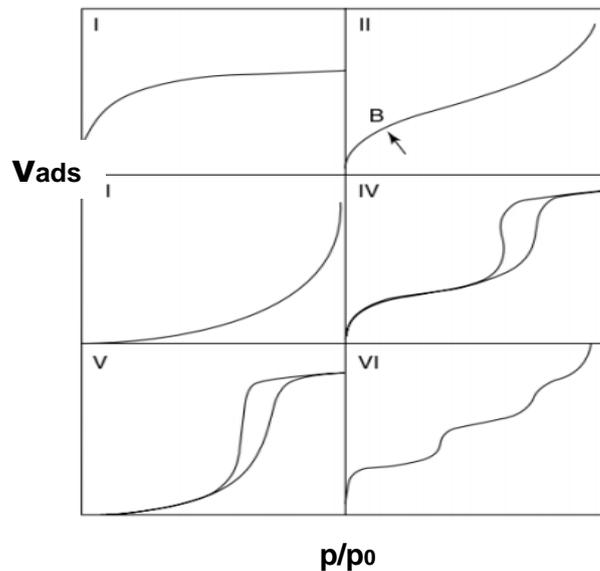
3.2.8 Método de BET (Brunauer, Emmett e Teller)

Adsorção e dessorção de nitrogênio.

A teoria BET fundamenta-se na adsorção física das moléculas de gás inerte, nitrogênio, 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 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).

As isotermas são classificadas pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) em 6 tipos, de acordo com seu formato e as áreas de histerese. O formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido. Várias são as formas de isotermas conhecidas até hoje, porém, todas são variações de seis tipos principais. A figura 37 mostra os seis tipos de isotermas.

Figura 37 - Tipos de isoterma de adsorção física



Fonte: IUPAC

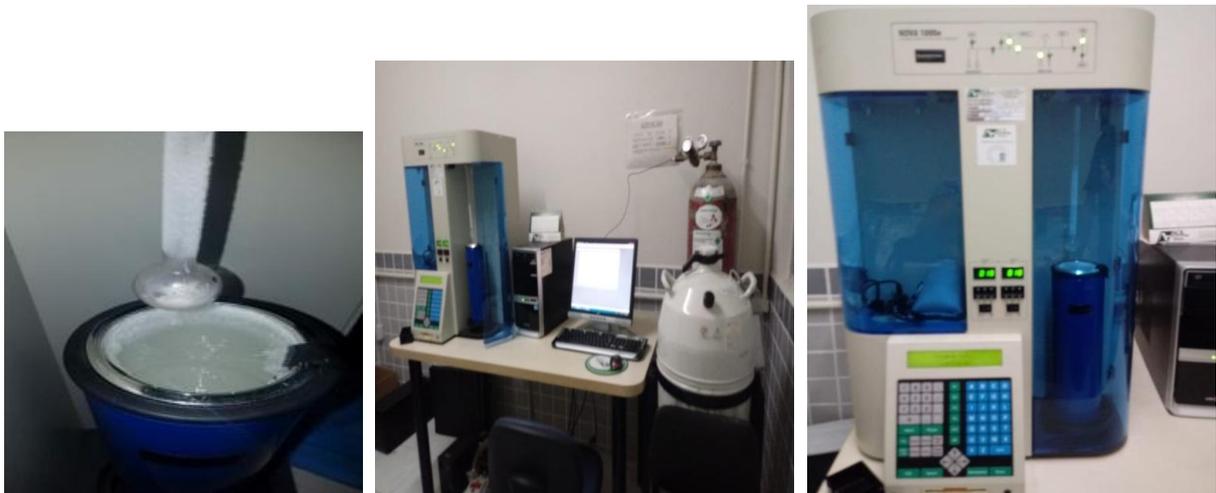
Uma isoterma do **tipo I** é típica de materiais microporosos. A isoterma **tipo II** é característica de materiais não porosos ou macroporosos. A coordenada no ponto B fornece um valor estimado da quantidade de adsorbato necessário para cobrir a unidade de massa de superfície do sólido com uma camada monomolecular completa (capacidade da monocamada). A isoterma do **tipo III** ocorre quando a interação adsorvente-adsorbato é mais fraca que a interação adsorbato-adsorbato, ocorrendo principalmente em multicamadas, sem que ocorra necessariamente a formação completa da primeira camada. A isoterma do **tipo IV** é típica de amostras com poros no intervalo de mesoporos a macroporos, em que a formação de multicamadas de adsorção é possível porém limitada a dimensão das porosidades do material. O laço de histerese é frequentemente associado ao preenchimento e esvaziamento de mesoporos por condensação capilar. As isotermas **tipo V** tem alguma similaridade com a isoterma **III**, sendo rara sua ocorrência. A isoterma do

tipo VI é obtida através da adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme, caso muito raro entre os materiais mais comuns, com múltiplas camadas de gás adsorvidas em torno da superfície (ROUQUEROL *et al.*, 2014).

Aplicou-se o Método de BET para avaliar a área superficial, e o Método BJH para avaliar o volume e tamanho do poro. Estes métodos determinam o volume absorvido por meio das isotermas de adsorção de nitrogênio (N_2).

As áreas superficiais foram determinadas por meio da adsorção-dessorção de N_2 a 77 °K em um equipamento da marca Quantachrome modelo NOVA-2000 do Laboratório de Processos Catalíticos – DEQ/UFPE, mostrado na figura 38.

Figura 38 - Equipamento BET



Fonte: A Autora

3.2.8.1 Preparação das Amostras para Análise

A amostra 1, 0,4g em pó, foi obtida por evaporação natural ao sol e a Amostra 2 foi liofilizada e foi usado 0,4 g para a análise BET. Desta maneira foram para o equipamento Quantachrome para ser realizada a análise BET.

Objetivo da realização da Análise BET: conhecer a área superficial específica com objetivo de calcular o diâmetro médio das partículas, além da porosidade do material e do volume e diâmetro do poro.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

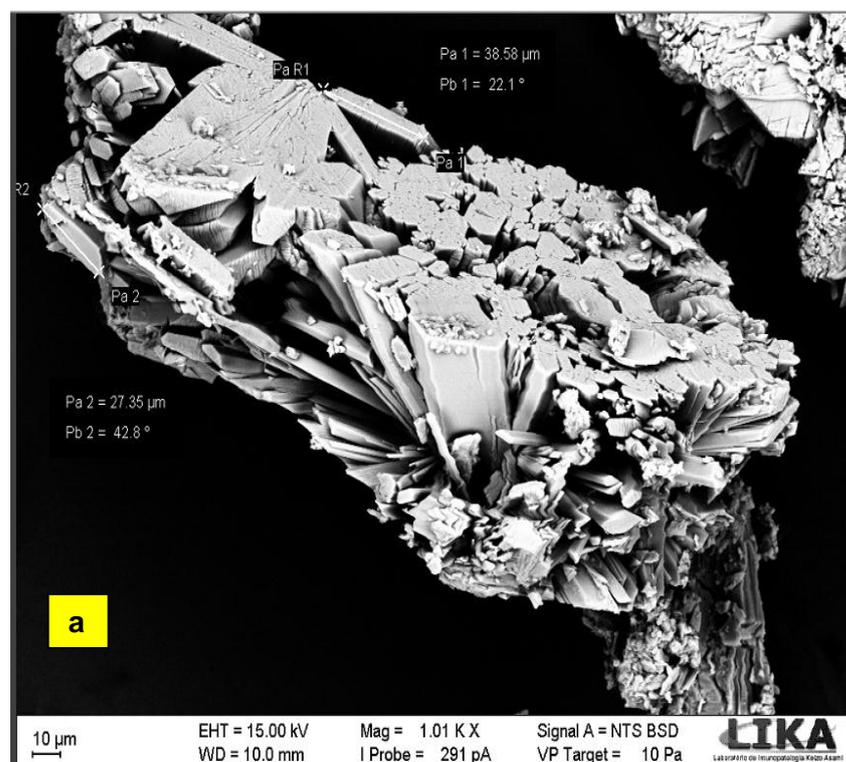
Neste capítulo, os resultados da análise dos particulados de menor dimensão crescidos pelo processo hidrotérmico de produção industrial de gesso-alfa no Polo Gesseiro do Araripe obtidos do efluente por secagem são apresentados e discutidos, visando produzir em escala industrial nanoparticulados de gesso-alfa.

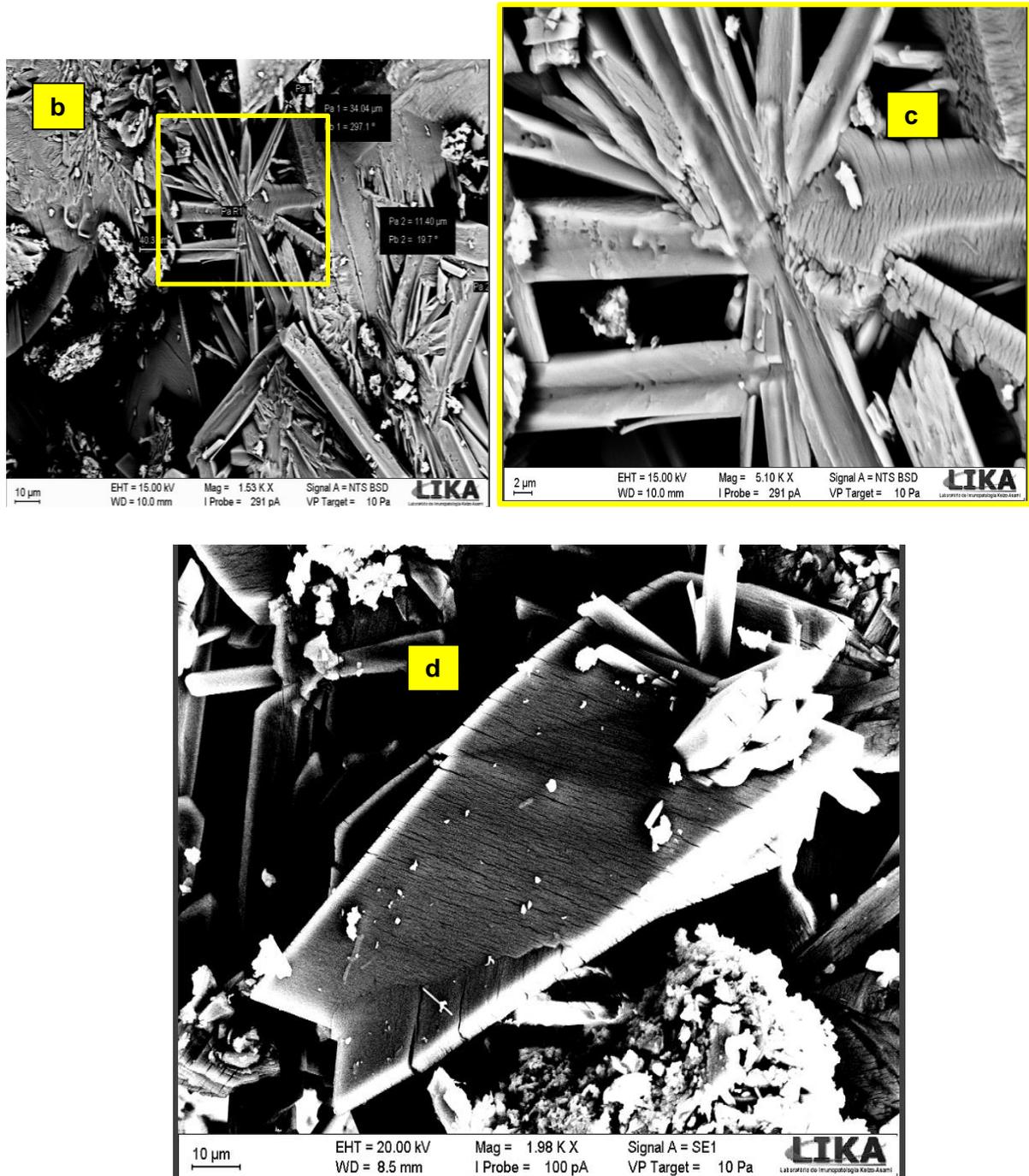
Inicialmente, visualmente não havia indícios que ainda poderia haver particulados sólidos no efluente.

4.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ANÁLISE QUÍMICA POR ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA

Análise dos particulados por microscopia eletrônica de varredura da amostra 1 ão apresentados nas imagens da figura 39 (a), (b) (c) e (d).

Figura 39 - Imagens dos particulados após secagem obtidas por MEV da Amostra 1: 1010X (a), 1530X, 5100X (c), e 1980X(d)





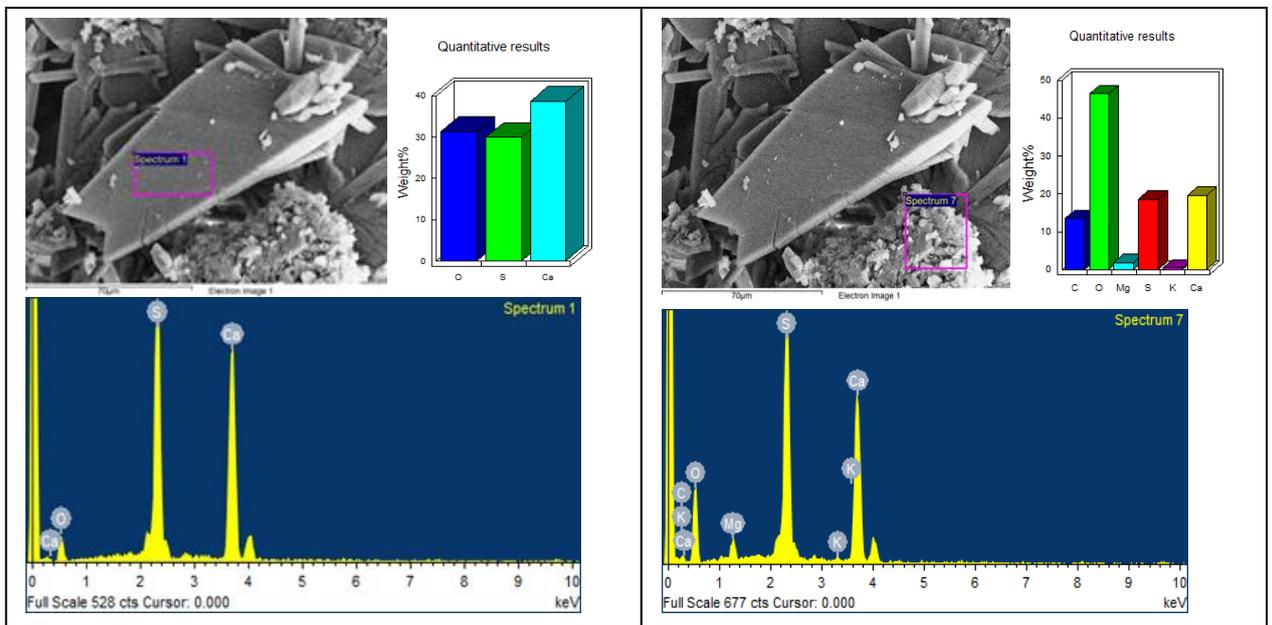
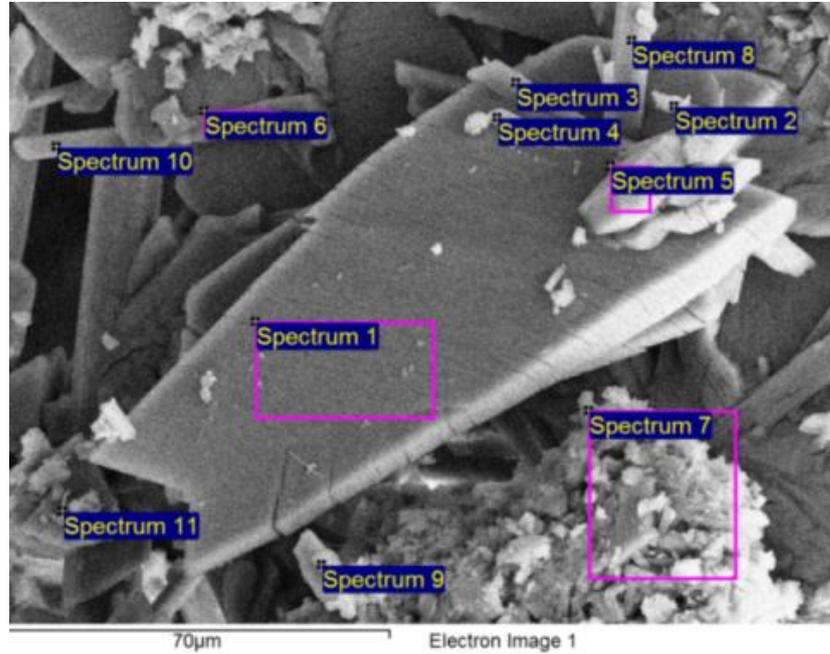
Fonte: A Autora

A figura 39 (a, b, c e d) mostra imagens com muitos agregados de cristais de hábito tabular, por vezes acicular com arranjo radial, não se percebendo partículas individualmente. As dimensões são variadas, ou seja, há partículas tanto menores quanto de maiores dimensões.

A análise por EDS, feita no LIKA mostrou que a Amostra 1 é constituída quimicamente pelos elementos característicos do gesso/gipsita: cálcio, enxofre e

oxigênio, além de impurezas como magnésio, carbono e potássio, conforme mostra a Figura 40 e a Tabela 9.

Figura 40 - Espectro 1 (a), espectro 7 (b) da Amostra 1



(a)

Fonte: A Autora

(b)

A tabela 9 apresenta o resultado da análise química por EDS da Amostra 1.

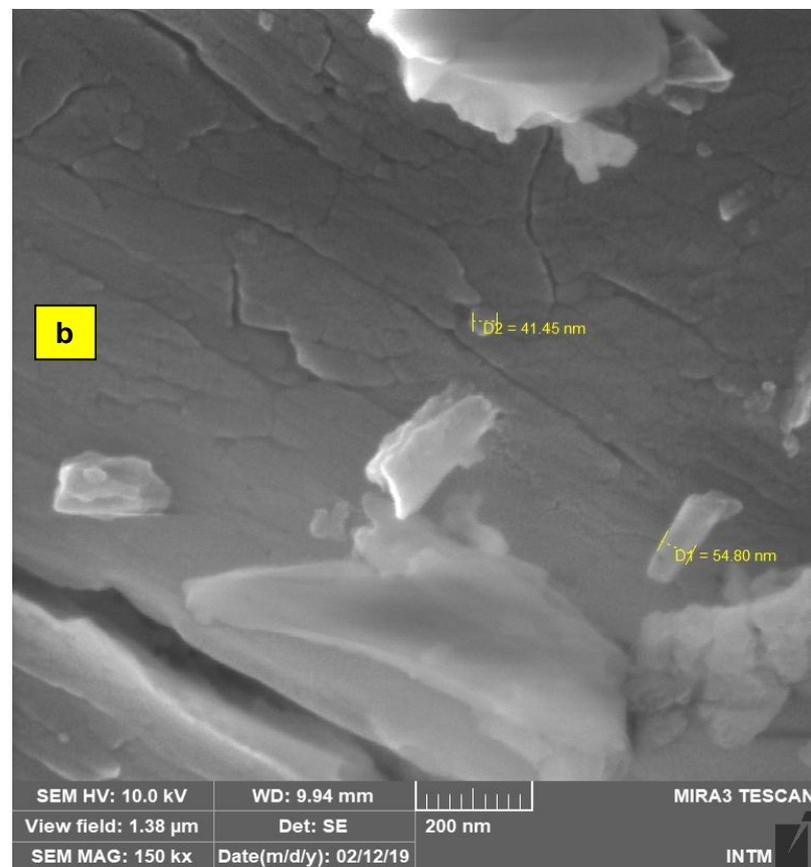
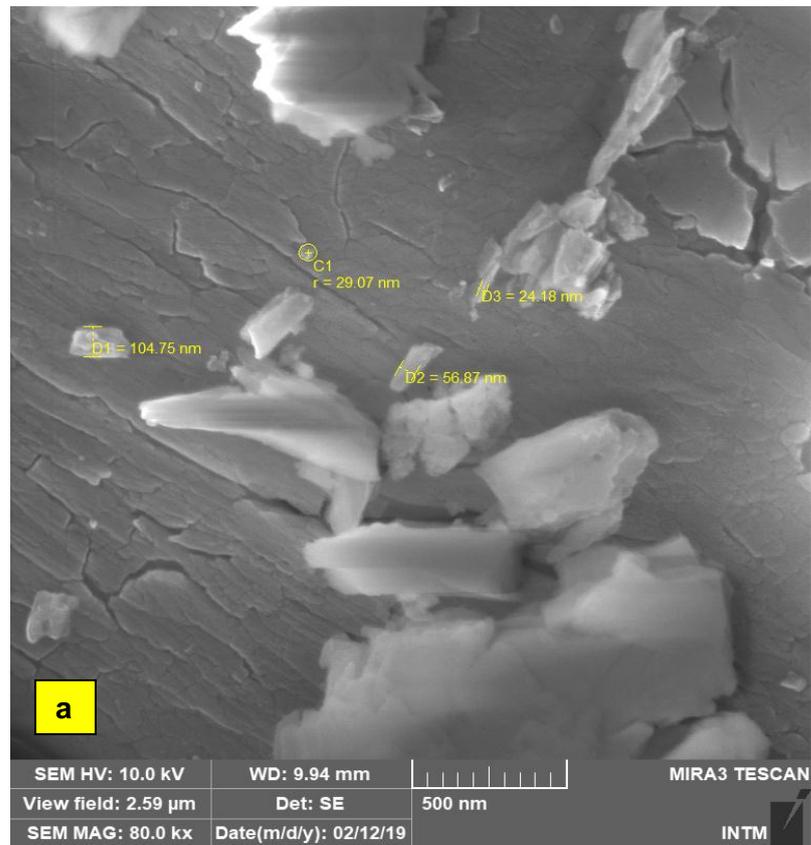
Tabela 9 - Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) com Elementos Químicos Encontrados para a Amostra 1.

Espectros	C	O	Mg	S	K	Ca	Total
Espectro 1		31.39		29.91		38.69	100.00
Espectro 2	10.44	52.03	1.52	17.56		18.45	100.00
Espectro 3		49.26	0.69	23.33		26.72	100.00
Espectro 4	7.41	44.93		21.99		25.67	100.00
Espectro 5		45.33		24.49		30.18	100.00
Espectro 6		35.05	1.20	26.46		37.29	100.00
Espectro 7	13.44	46.42	1.74	18.48	0.35	19.57	100.00
Espectro 8		55.22		21.09		23.69	100.00
Espectro 9	8.36	47.39		20.70		23.55	100.00
Espectro 10	36.22	29.67		10.71		23.41	100.00
Espectro 11				25.22		74.78	100.00
Max.	36.22	55.22	1.74	29.91	0.35	74.78	
Min.	7.41	29.67	0.69	10.71	0.35	18.45	

Resultados em peso %

Outra análise foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica do INTM – UFPE, por possuir equipamento com maior sensibilidade e precisão. A Figura 41(a) e (b) mostra imagens da Amostra 1.

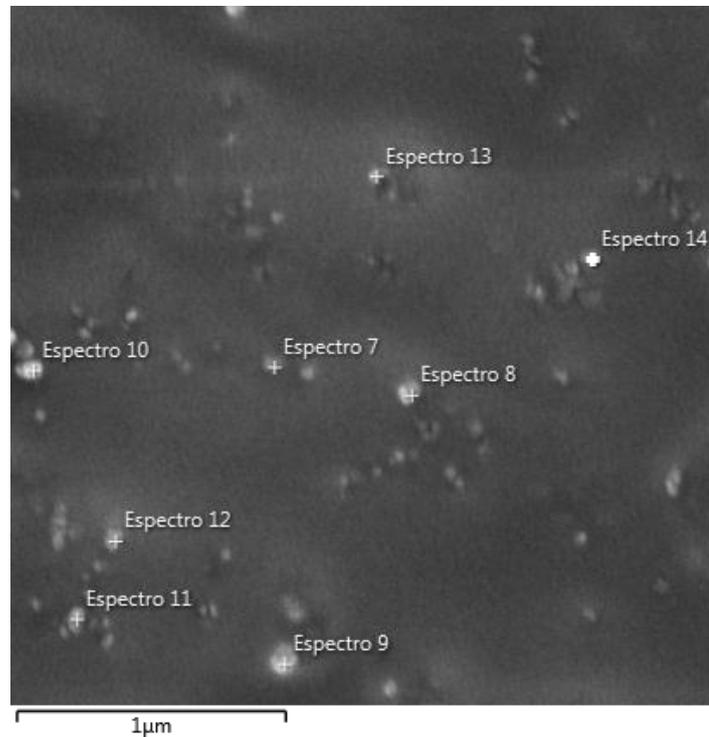
Figura 41(a) e (b) - Imagens obtidas por MEV da Amostra 1



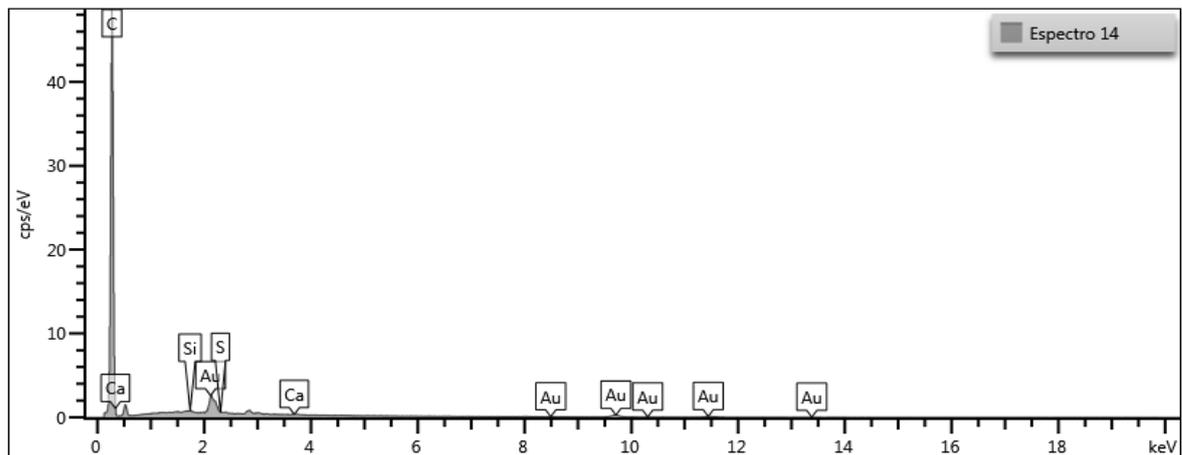
Fonte: A Autora

A Figura 42 mostra os resultados da Análise EDS - Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) com Elementos Químicos Encontrados para a Amostra 1.

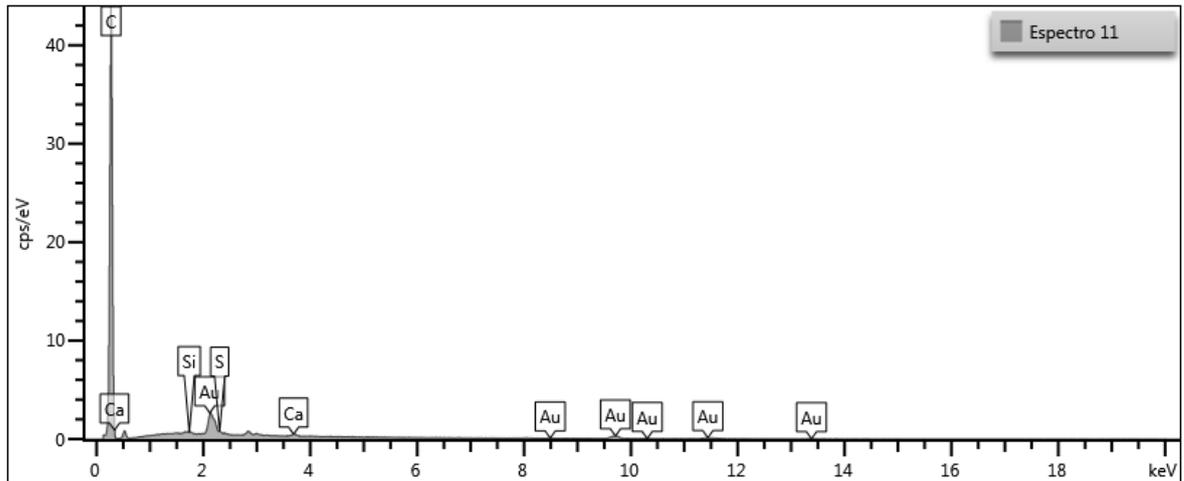
Figura 42 – Imagens EDS para a Amostra 1 com gráficos dos espectros



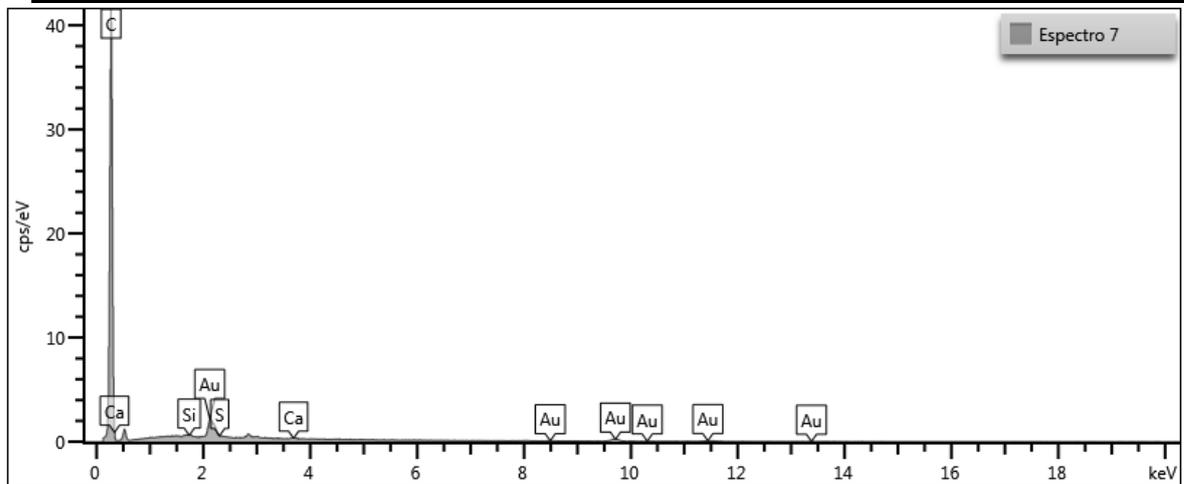
Fonte: A Autora



Elemento	Tipo de Linha	Concentração Aparente	Razão k	Wt%	Sigma Wt%	Rótulo Padrão
C	Série K	119,46	1,19457	93,75	0,2	C Vit
Si	Série K	0,23	0,0018	0,13	0,03	SiO2
S	Série K	0,13	0,00108	0,08	0,04	FeS2
Ca	Série K	0,15	0,00135	0,1	0,03	Wollastonite
Au	Série M	8,51	0,08513	5,95	0,19	Au
Total				100		



Elemento	Tipo de Linha	Concentração Aparente	Razão k	Wt%	Sigma Wt%	Rótulo Padrão
C	Série K	115,11	1,15112	92,56	0,2	C Vit
Si	Série K	0,22	0,00171	0,12	0,03	SiO ₂
S	Série K	0,42	0,00363	0,26	0,04	FeS ₂
Ca	Série K	0,53	0,00476	0,33	0,04	Wollastonite
Au	Série M	9,93	0,09927	6,73	0,19	Au
Total:				100		

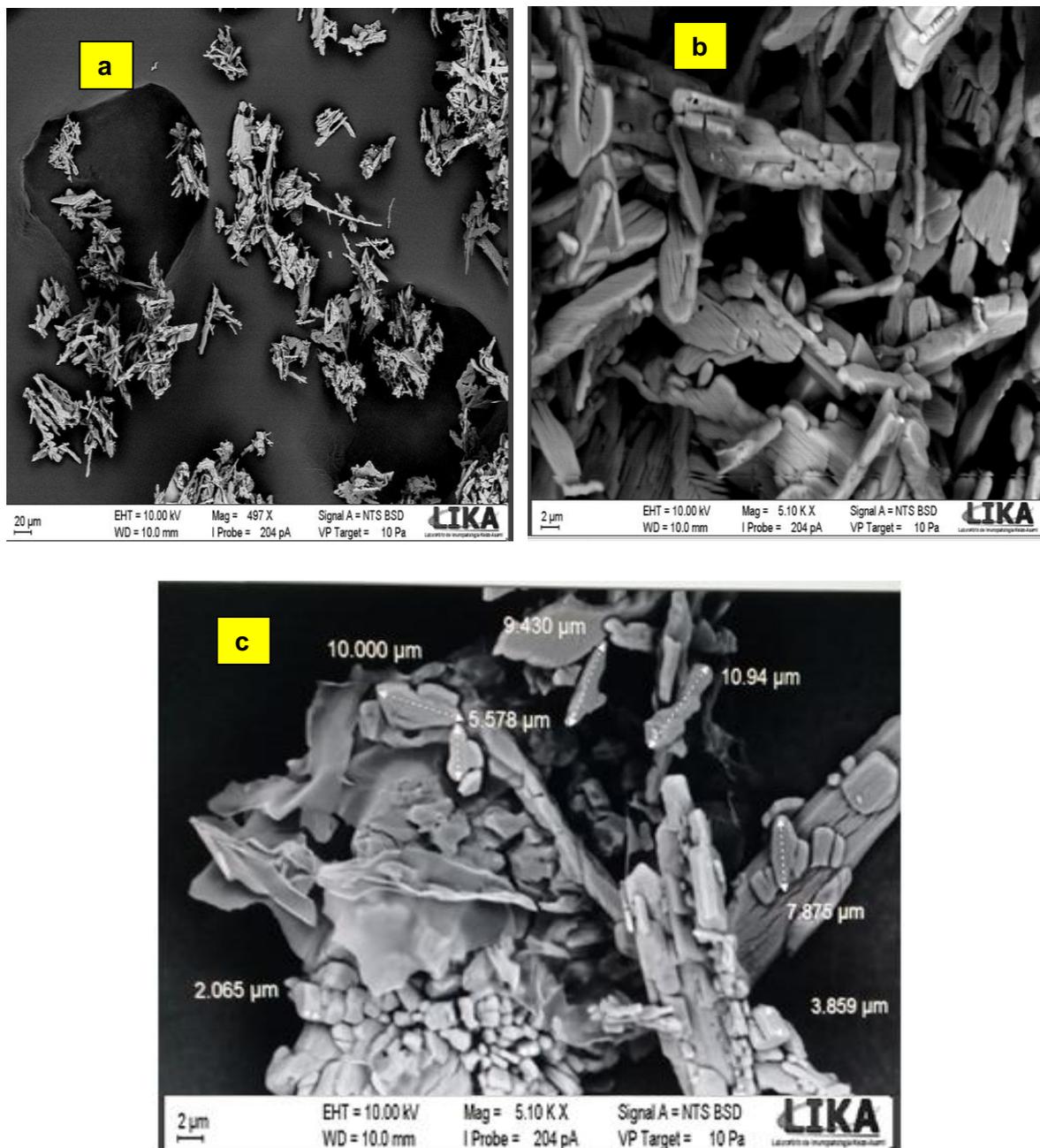


Elemento	Tipo de Linha	Concentração Aparente	Razão k	Wt%	Sigma Wt%	Rótulo Padrão
C	Série K	116,08	1,16081	93,54	0,2	C Vit
Si	Série K	0,2	0,0016	0,12	0,03	SiO ₂
S	Série K	0,21	0,00184	0,14	0,04	FeS ₂
Ca	Série K	0,21	0,00191	0,14	0,04	Wollastonite
Au	Série M	8,56	0,08558	6,07	0,19	Au
Total:				100		

Fonte: A Autora

As imagens da análise MEV para a Amostra 2 são apresentadas na figura 43.

Figura 43 - Imagens obtidas por MEV da Amostra 2: 497X(a), 5.100X(b) e (c)



Fonte: A Autora

A figura 43 mostra a heterogeneidade de formas na Amostra 2 e a existência de muitos agregados de cristais de hábito tabular, por vezes acicular com arranjo radial, não se percebendo partículas individualmente. As dimensões são variadas, ou seja, há partículas tanto menores quanto de maiores dimensões. A Tabela 10 apresenta o resultado da Análise EDS para a Amostra 2.

Tabela 10 - Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) com Elementos Químicos Encontrados para a Amostra 2.

Espectros	C	O	Mg	Si	S	Cl	K	Ca	Total
Espectro 1	26.87	37.76			16.46			18.90	100.00
Espectro 2	36.89	42.32			10.00			10.79	100.00
Espectro 3	20.45	41.30	0.47		17.52			20.27	100.00
Espectro 4	16.38	17.14			27.42			39.05	100.00
Espectro 5	32.72	49.12	0.32		8.68		0.12	9.03	100.00
Espectro 6	25.88	33.43			17.99			22.70	100.00
Espectro 7	17.53	37.08		0.51	20.40			24.48	100.00
Espectro 8	35.48				25.18			39.34	100.00
Espectro 9	36.36	32.33	0.54		12.84			17.93	100.00
Espectro 10	14.52	50.87	0.76		16.70			17.14	100.00
Espectro 11	16.41	47.89	0.52		16.73			18.44	100.00
Espectro 12					37.93			62.07	100.00
Espectro 13	28.94	41.94	0.58		13.21			15.35	100.00
Espectro 14	37.47	41.68	1.74		8.39	1.94		8.78	100.00
Max	37.47	50.87	1.74	0.51	37.93	1.94	0.12	62.07	
Min.	14.52	17.14	0.32	0.51	8.39	1.94	0.12	8.78	

Resultados em peso %

A análise EDS mostrou que a Amostra 2 é também constituída quimicamente pelos elementos característicos do gesso/gipsita: cálcio, enxofre e oxigênio, além de impurezas como magnésio, carbono, silício, cloro e potássio (FERREIRA, F.C., 2017).

Pela estequiometria temos que para a gipsita, as massas atômicas são:

Ca = 40g
S = 32 g
H = 1g
O = 16g

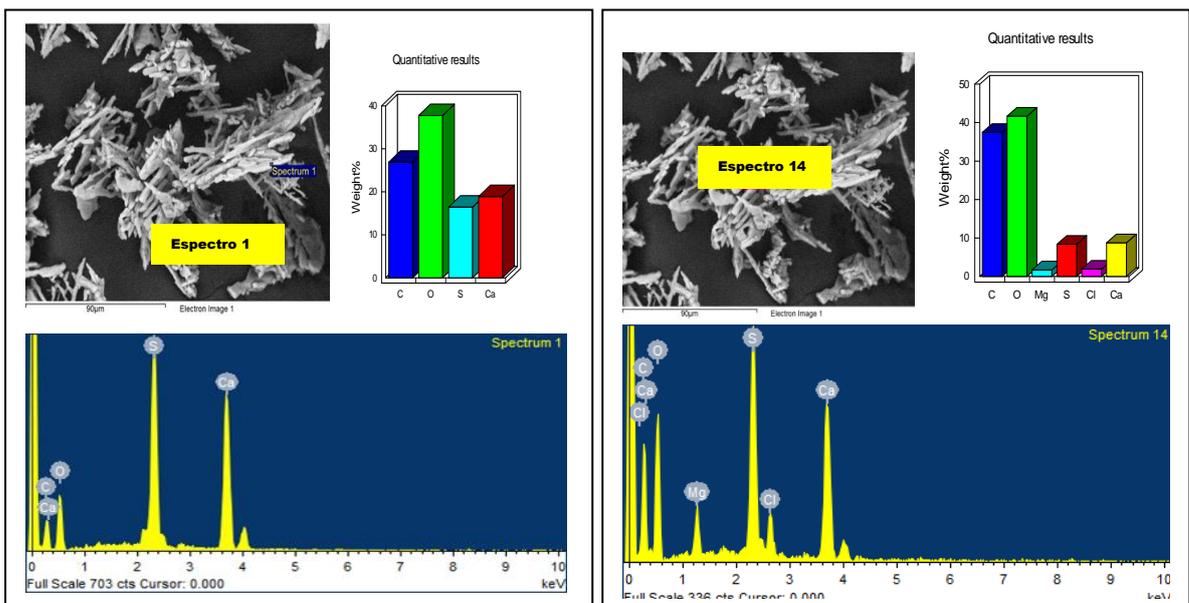
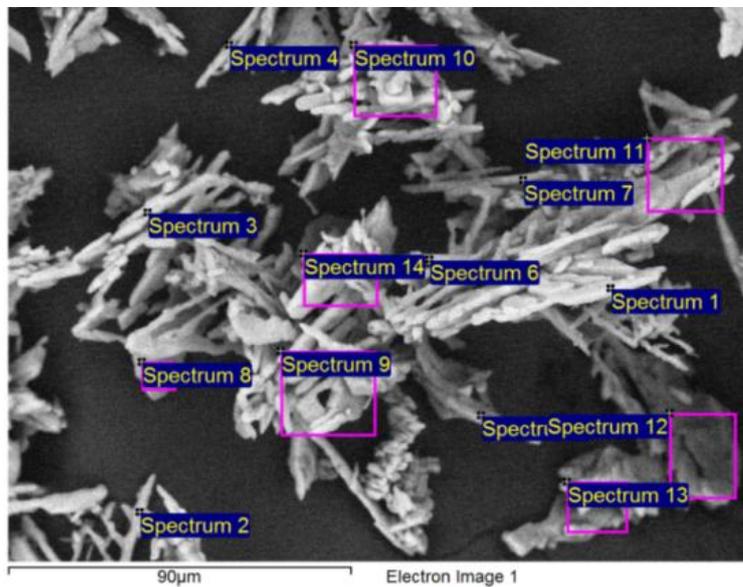
CaSO₄ 2H₂O:

No total temos para a gipsita: 40 (Ca) + 32 (S) + 96 (O) + 4 (H) = 172g. E, finalmente, o percentual de cada elemento na composição da gipsita será:

Ca = 23,26%
S = 18,6 %
O = 49,66 %

Observa-se que para os 11 espectros examinados em parte da amostra 1 e para os 14 espectros da Amostra 2, Figura 44, existe uma variação de ponto em ponto, mas conclui-se que o material examinado não deixa de ser material derivado da gipsita.

Figura 44 -: Espectro 1 (a) e espectro 14 (b) da Amostra 2



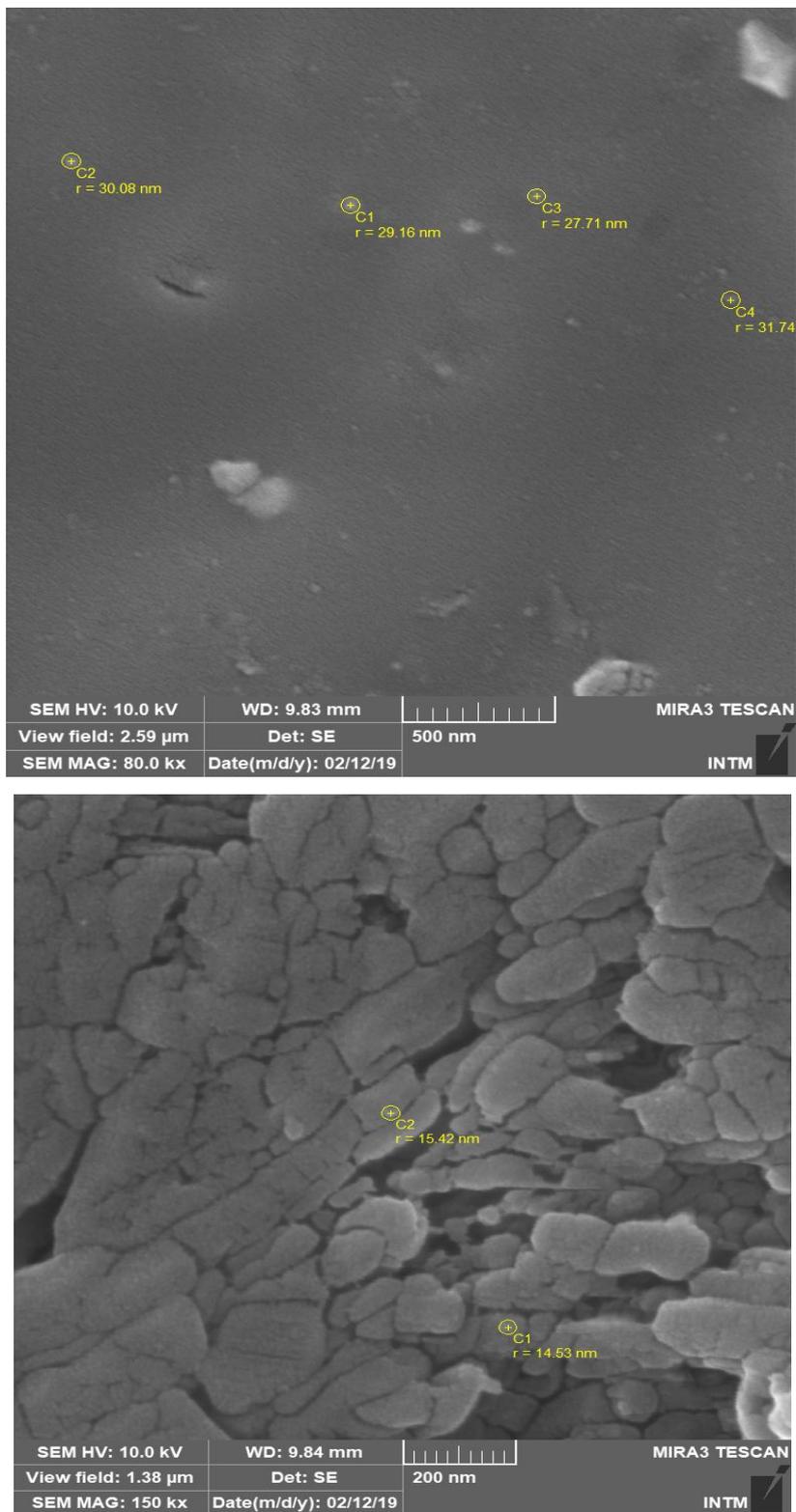
(a)

Fonte: A Autora

(b)

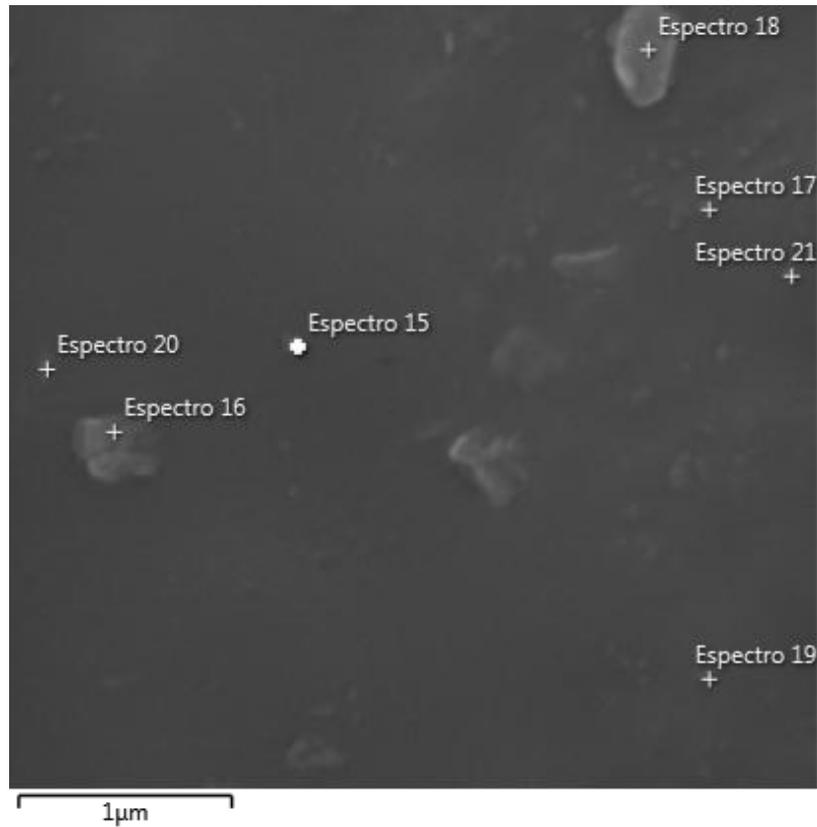
A Figura 45 apresenta imagens obtidas por MEV da Amostra 2 no INTM e a Figura 46 o resultado da Análise EDS.

Figura 45 – Imagens MEV da Amostra 2 feitas no INTM.

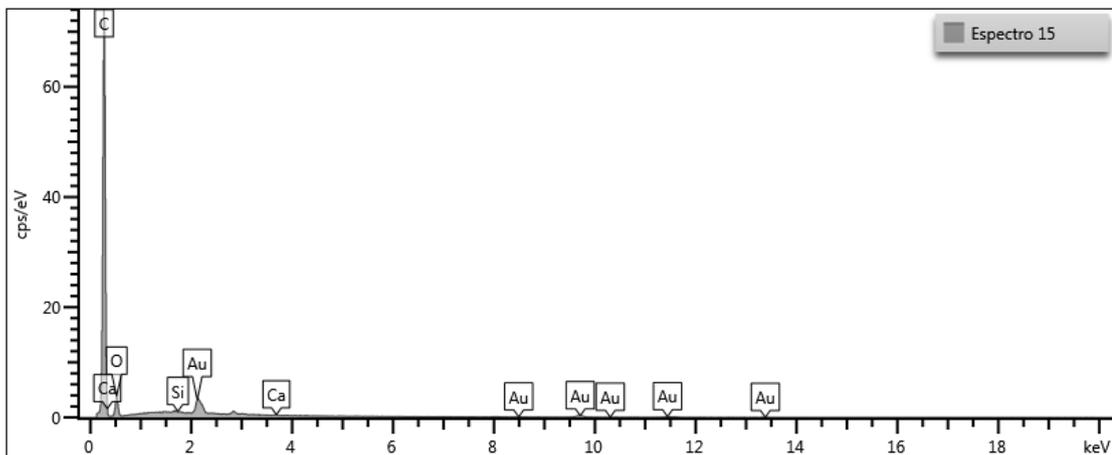


Fonte: A Autora

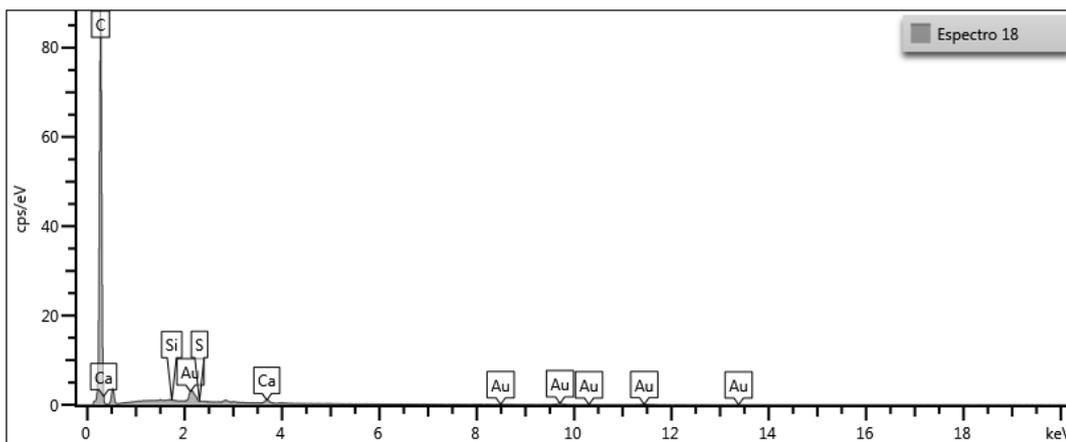
Figura 46 - Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) com gráficos dos Elementos Químicos Encontrados para a Amostra 2 no INTM.



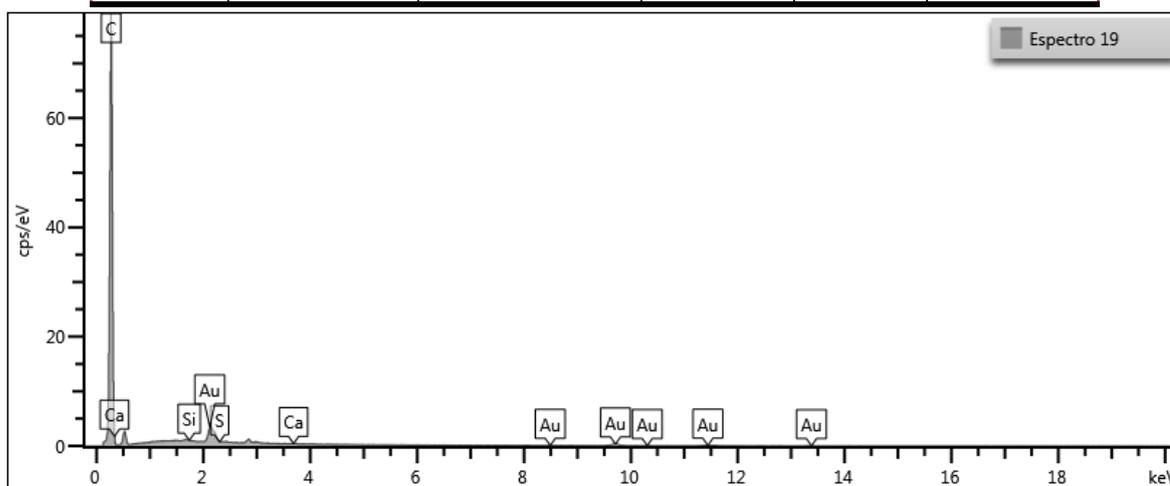
Fonte: A Autora



Elemento	Tipo de Linha	Concentração Aparente	Razão k	Wt%	Sigma Wt%
C	Série K	129,34	1,29336	81,38	0,29
O	Série K	11,75	0,03955	14,38	0,28
Si	Série K	0,07	0,00058	0,03	0,02
Ca	Série K	0,16	0,00145	0,08	0,02
Au	Série M	7,84	0,07842	4,14	0,13
Total:				100	



Elemento	Tipo de Linha	Conc. Aparente	Razão k	Wt%	Sigma Wt%
C	Série K	139,7	1,39699	94,74	0,17
Si	Série K	0,16	0,00125	0,08	0,02
S	Série K	0,15	0,00126	0,08	0,04
Ca	Série K	1,13	0,01006	0,64	0,04
Au	Série M	6,99	0,06994	4,45	0,16
Total:				100	



Elemento	Tipo de Linha	Conc. Aparente	Razão k	Wt%	Sigma Wt%
C	Série K	133,26	1,33263	94,35	0,18
Si	Série K	0,05	0,00038	0,03	0,03
S	Série K	0,07	0,00063	0,04	0,04
Ca	Série K	0,15	0,00133	0,09	0,03
Au	Série M	8,45	0,08451	5,5	0,18
Total:				100	

Fonte: A Autora

Nesta análise MEV mais detalhada e com maior precisão, foi possível observar partículas nanométricas nas duas amostras, com formatos aproximadamente

esféricos, e através da Análise por EDS pode-se determinar suas principais composições químicas. Cada espectro analisado mostrou conter cálcio e enxofre em diferentes percentuais, componentes químicos básicos da gipsita e do gesso-alfa, indicando que as partículas nanométricas podem ser gipsita ou gesso-alfa.

4.2 ANÁLISE DA FASE CRISTALINA E DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DOS CRISTALITOS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Como uma ferramenta de caracterização primária para obtenção de características críticas, como estrutura do cristal, tamanho de cristalito e tensão, padrões de difração de Raios-X têm sido amplamente utilizados na pesquisa de nano partículas.

O tamanho do cristalito para as duas amostras é mostrado nas Tabelas 11 e 12:

Tabela 11 - Cálculo do tamanho do Cristalito para a Amostra 1

Cálculo pela Equação de Scherrer – Tamanho do Cristal						
FWHM	2 Teta	2 Teta/ 2	2 Teta/2 rad	d radianos	D tamanho do cristal Å	D (nm)
0,74029	14,76	7,38	0,128805299	0,012920498	108,2096036	10,82096036
0,56748	25,7	12,85	0,224274809	0,009904394	143,5884862	14,35884862
1	29,76	14,88	0,259704993	0,017453293	82,19938257	8,219938257
0,75153	31,84	15,92	0,277856417	0,013116673	109,9242865	10,99242865
0,40593	49,32	24,66	0,430398194	0,007084815	215,3454599	21,53454599

Média do tamanho do cristalito da Amostra 1: 131,8534438 Å 13,18534438 nm

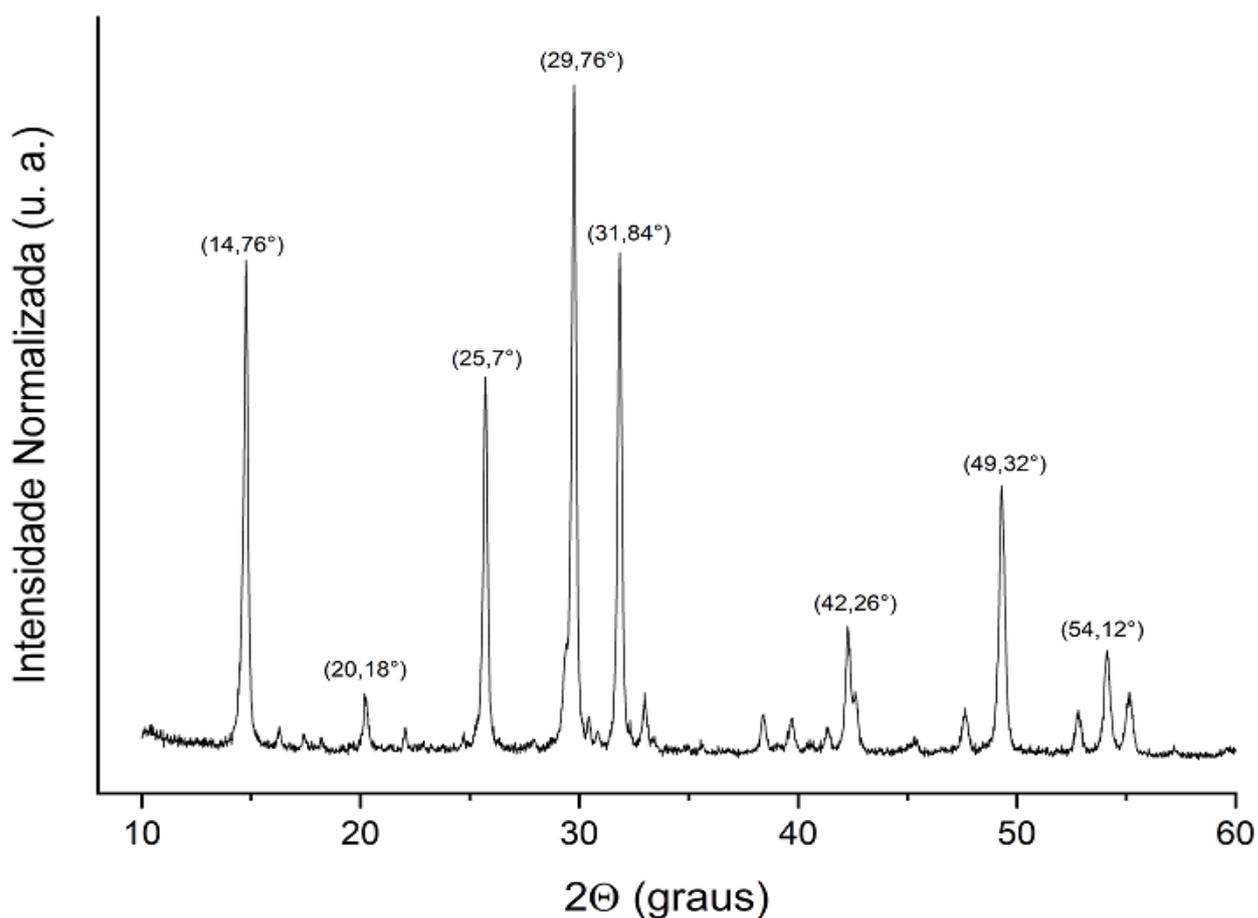
Tabela 12 - Cálculo do tamanho do Cristalito para a Amostra 2

Cálculo pela Equação de Scherrer – Tamanho do Cristal						
FWHM	2 Teta	2 Teta/ 2	2 Teta/2 rad	d radianos	D tamanho do cristal Å	D (nm)
0,16343	29,08606	14,54303	0,253823757	0,002852392	502,1877853	50,21877853
0,14959	20,69713	10,348565	0,180616532	0,002610838	539,8525737	53,98525737
0,137	11,60151	5,800755	0,101242274	0,002391101	582,8597152	58,28597152
0,1407	23,36136	11,68068	0,203866325	0,002455678	576,566115	57,6566115
0,16847	23,36136	11,68068	0,203866325	0,002940356	481,5269922	48,15269922
0,17016	31,07934	15,53967	0,271218406	0,002969852	484,585644	48,4585644

Média do tamanho do cristalito da amostra 1: 527.9298042 Å 52.79298042 nm

Para **Amostra 1** foram encontrados picos característicos do gesso alfa, $2\theta = 14,76; 20,18; 25,7; 29,76; 31,84; 42,26; 49,32$ e $54,12$, com fórmula $\text{CaSO}_4 \cdot 0,62\text{H}_2\text{O}$ (SOARES,2005) conforme se observa através do difratograma da figura 47 e do Banco de dados do COMPOLAB-DEMEC/CTG/UFPE (41-0225) no Anexo A (figura A-1).

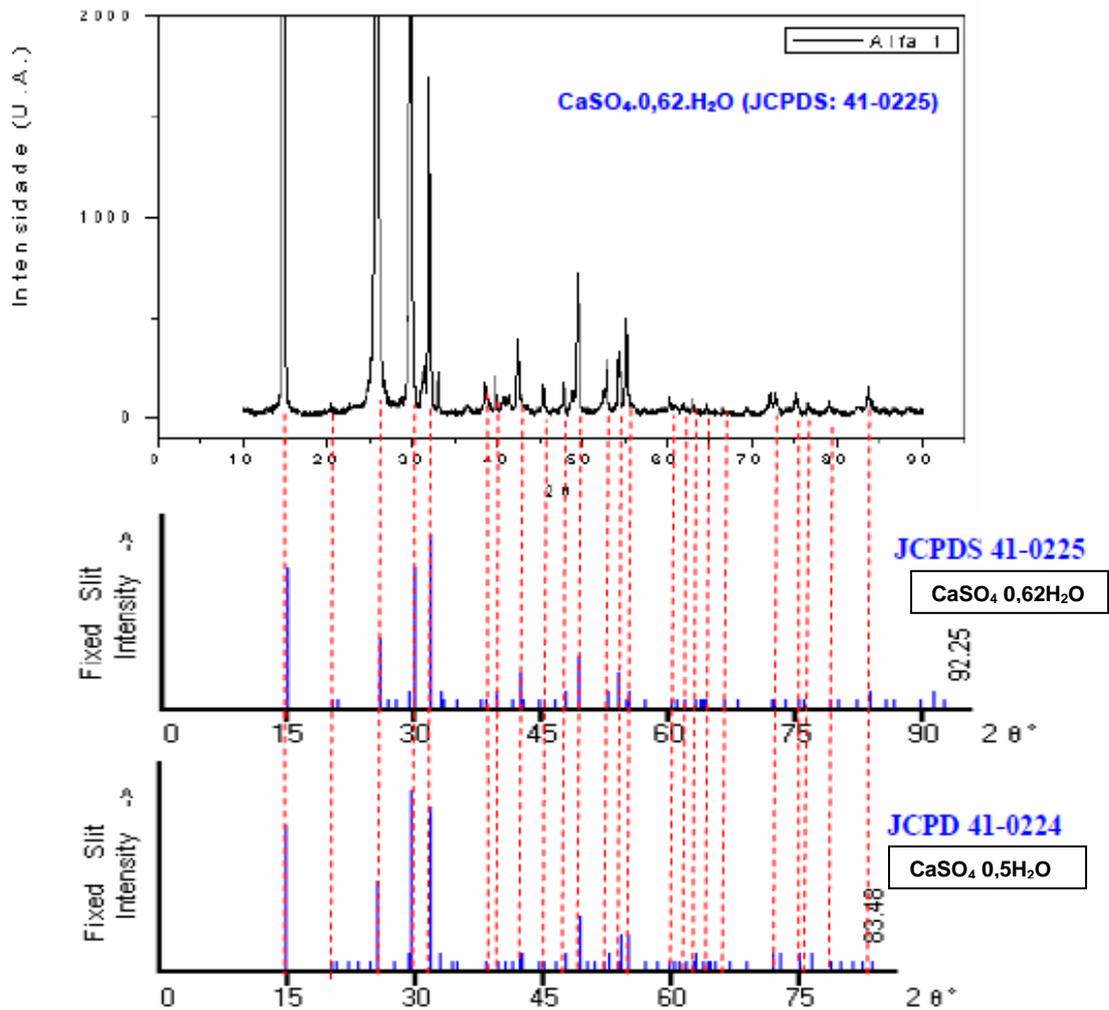
Figura 47 - Difratograma da Amostra 1 produzida por processo hidrotérmico mostrando picos característicos de bassanita.



Fonte: A Autora

O Difratograma da amostra de gesso **ALFA 1**, comparado ao banco de dados JCPDS 41-0225 ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,62\text{H}_2\text{O}$) e JCPD 41-0224 ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) é apresentado na figura 48. A amostra foi identificada como um sulfato de cálcio desidratado com estrutura hexagonal e fórmula química $\text{CaSO}_4 \cdot 0,62\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS 41-0225) e não $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ como tem sido divulgado (SOARES, 2005).

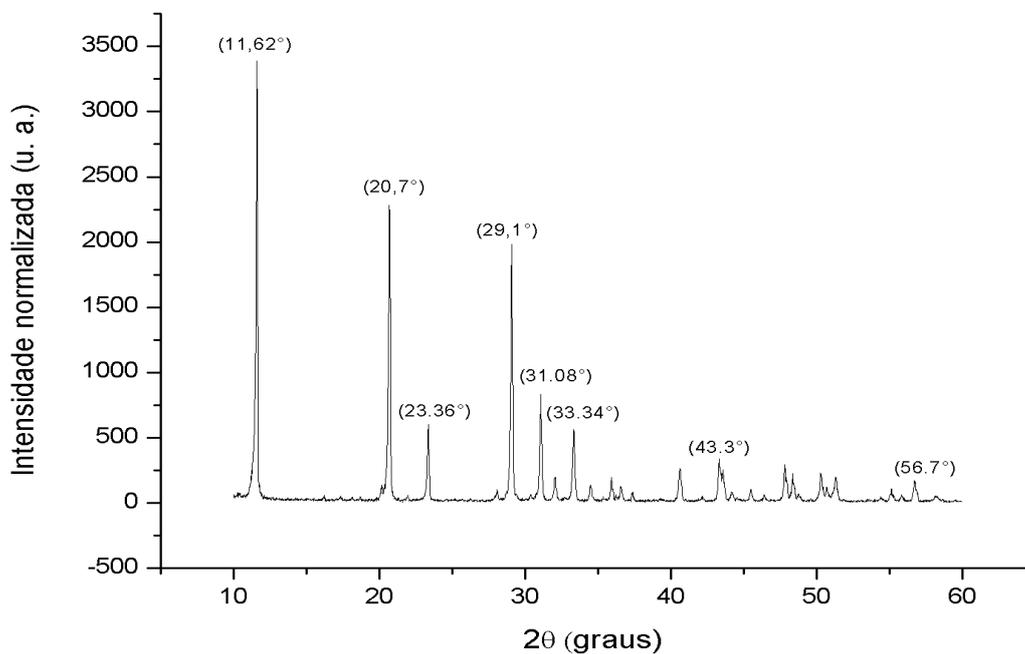
Figura 48 - Difratograma da amostra de gesso **ALFA 1**, comparado ao banco de dados JCPDS 41-0225 ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,62\text{H}_2\text{O}$) e JCPDS 41-0224 ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$).



Fonte: Laboratório de Tecnologia do Gesso/DEMEC/CTG/UFPE

O difratograma da **Amostra 2** apresenta picos de difração $2\theta = 11,6; 20,7; 23,3$ e $29,1$ que são característicos da gipsita, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, como se observa no difratograma da figura 49 e do Banco de dados do COMPOLAB-DEMEC/CTG/UFPE (33-0311) no Anexo A (figura A-2).

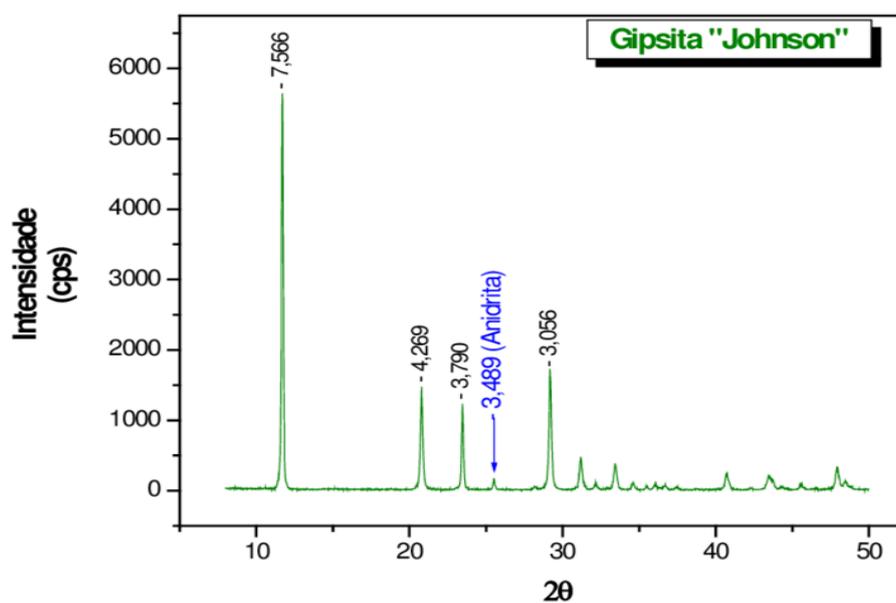
Figura 49 - Difratoograma da Amostra 2 produzida por processo hidrotérmico mostrando os picos de sulfato de cálcio dihidratado.



Fonte: A Autora

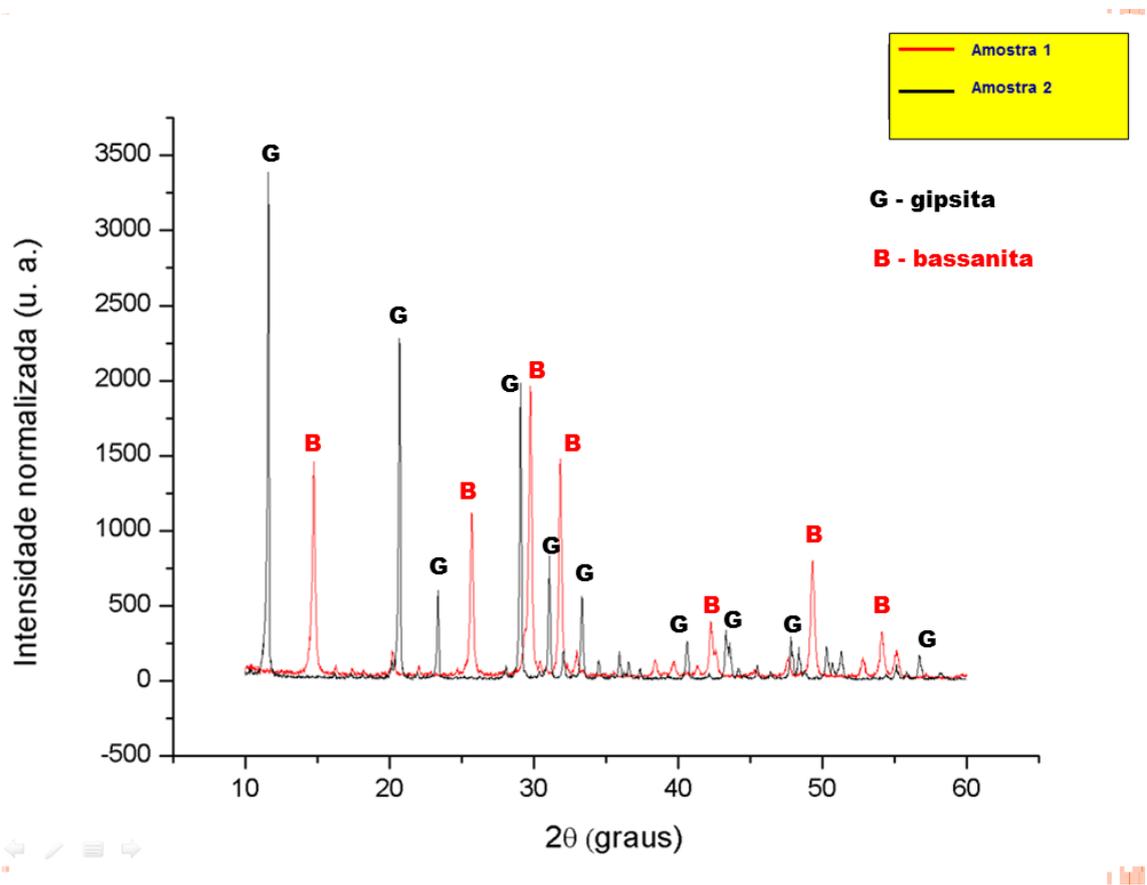
Observa-se na figura 49, picos semelhantes aos picos do difratograma da gipsita Johnson do Araripe apresentado na figura 50, estudada por Oliveira et al. em 2012.

Figura 50 - Difratoograma da Gipsita Johnson do Araripe



Fonte: Oliveira *et al.*, (2012)

Figura 51 - Sobreposição dos difratogramas das Amostras 1 e 2 de Gesso Alfa etapa após centrífuga, mostrando Amostra 1 com picos de difração mais intensos do que a Amostra 2.



Fonte: A Autora

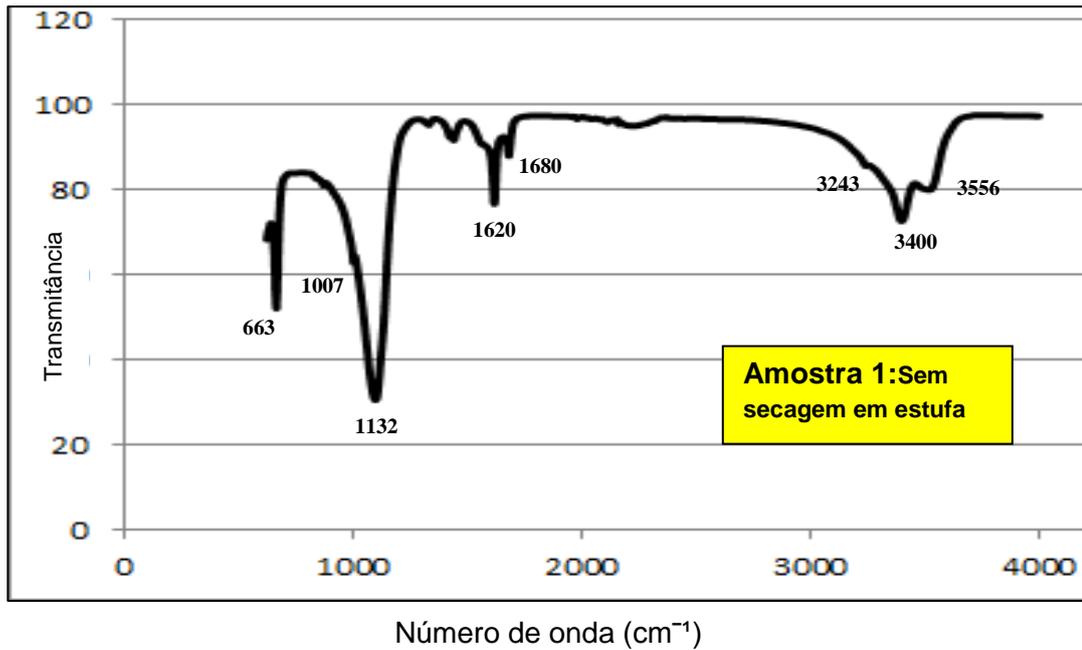
As amostras 1 e 2 apresentam difratogramas absolutamente distintos: o difratograma da Amostra 1 apresenta picos característicos da bassanita (B) e o difratograma da amostra 2 apresenta picos característicos da gipsita (G).

4.3 ANÁLISE DE GESSO-ALFA E GIPSITA POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM ATR-FTIR

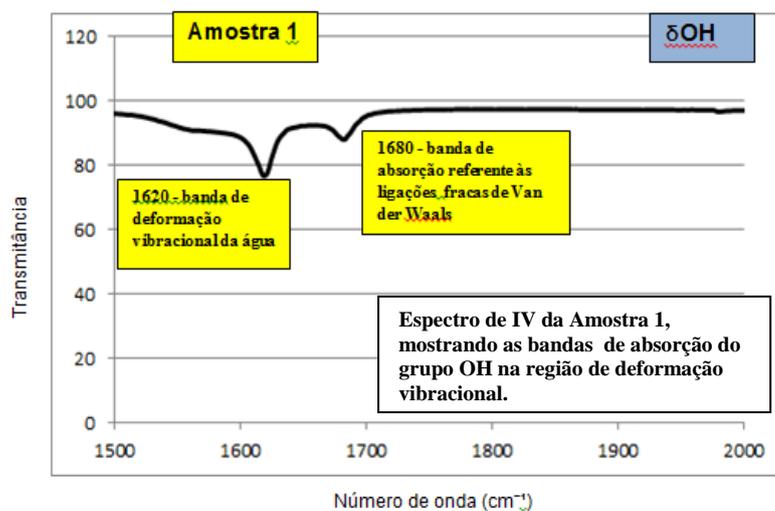
Os espectros de infravermelho foram medidos e analisados na região das bandas de absorção da água e do sulfato com a técnica de ATR-FTIR em amostra em pó de menor tamanho. Inicialmente, a Amostra 1 foi submetida à análise por espectroscopia de infravermelho tendo sido feita apenas a secagem ao sol, que do

ponto de vista industrial é muito interessante. O espectro de infravermelho é mostrado na figura 52.

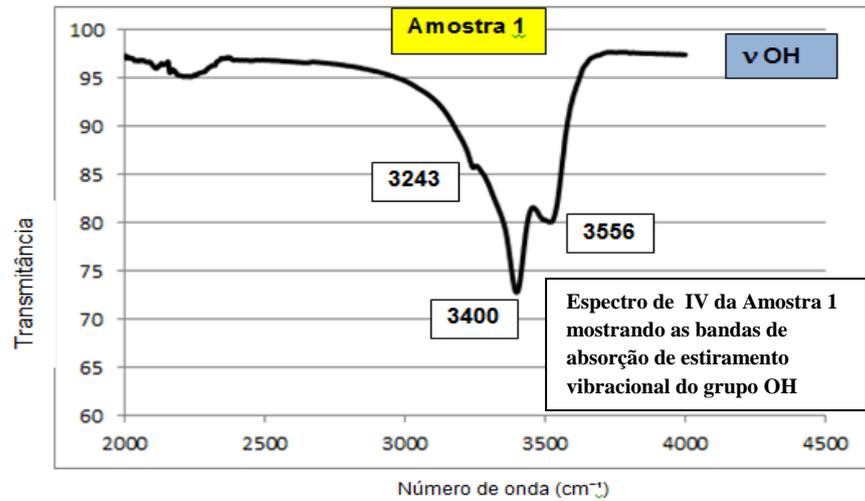
Figura 52 - Espectro de IV da Amostra 1 da amostra de pó de gesso-alfa secado somente à luz do sol (a), com as bandas de absorção na região de deformação vibracional (1500 a 1800 cm^{-1})(b), estiramento vibracional do grupo OH (2500 a 4500 cm^{-1}) (c) e deformação vibracional do SO_4 (500 a 1200 cm^{-1}) (d)



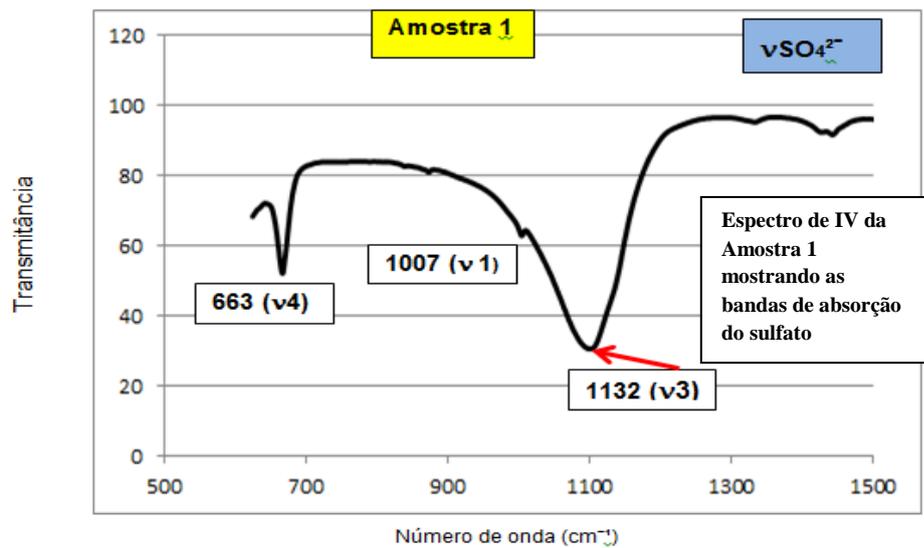
(a)



(b)



(c)



(d)

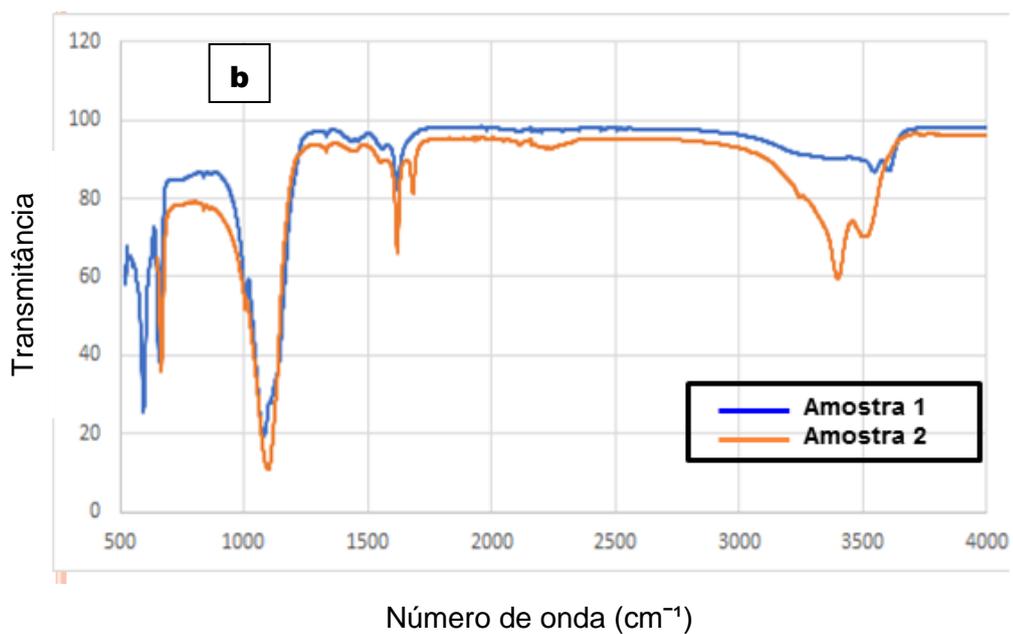
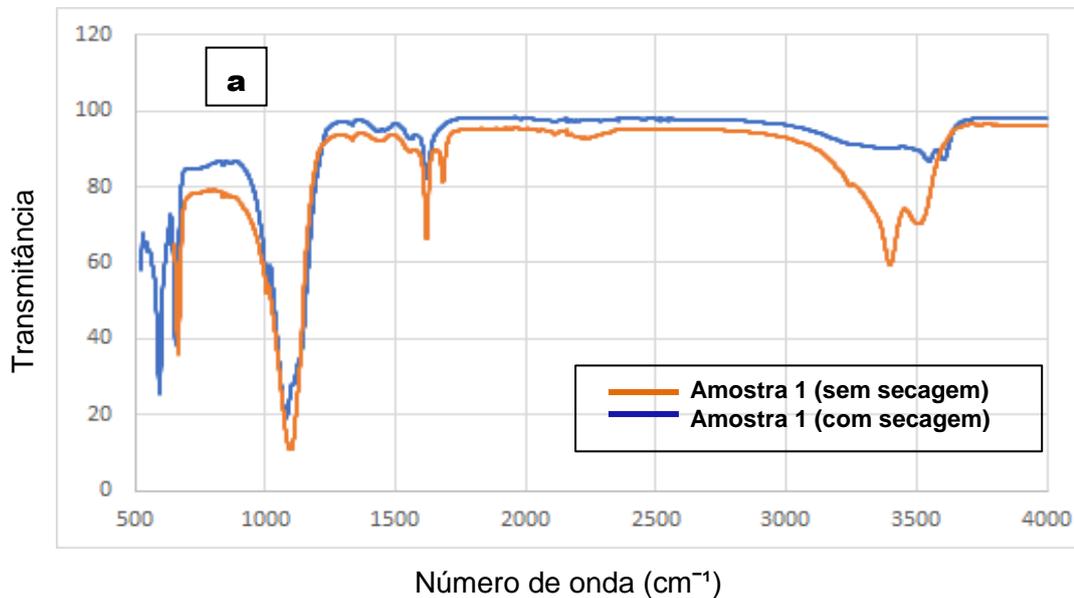
Fonte: A Autora

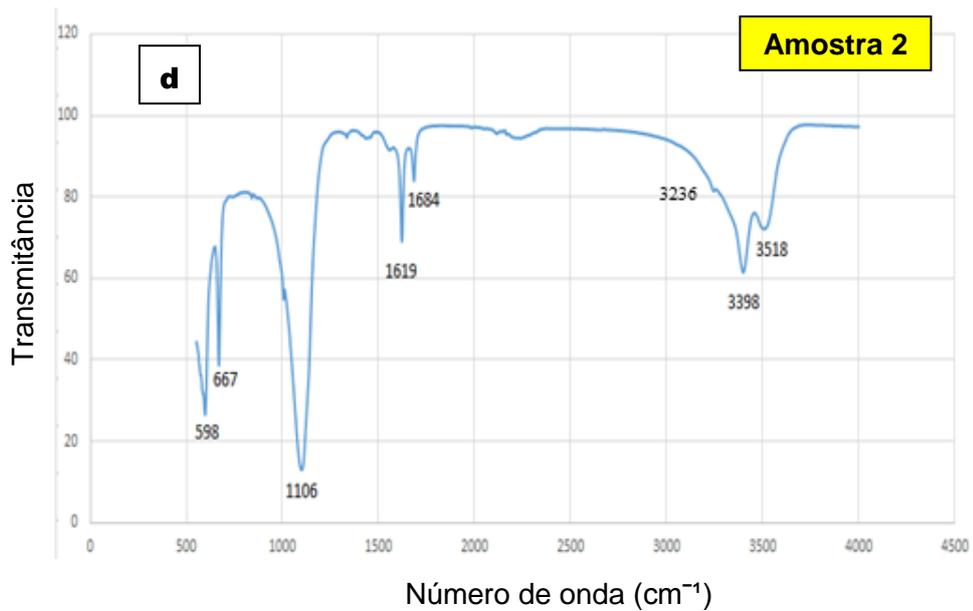
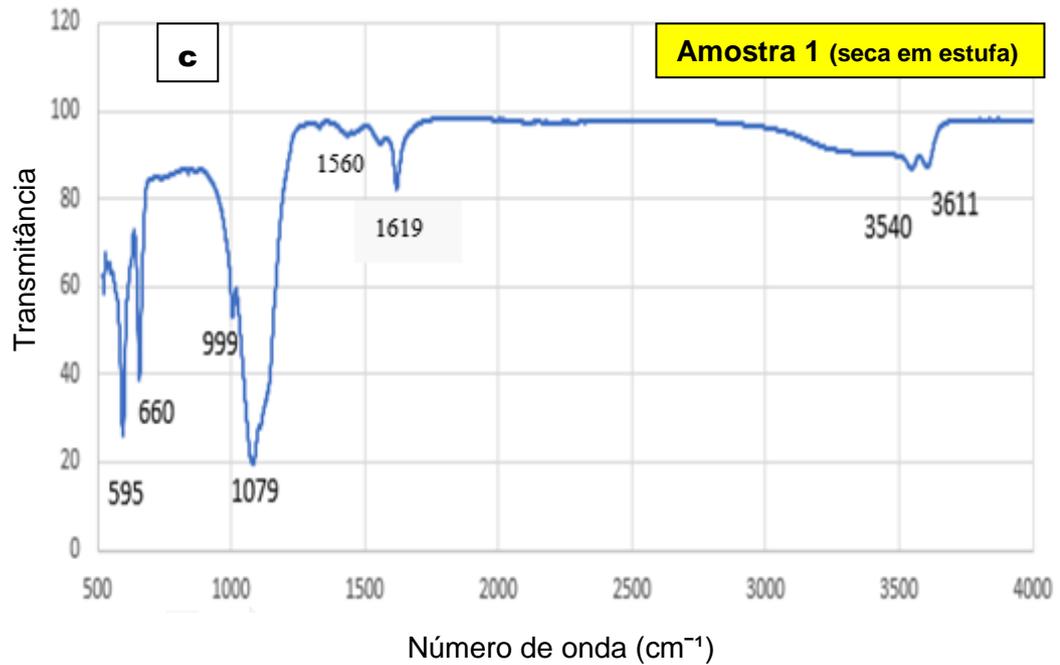
Após análise dos resultados observou-se que, apesar da análise por difração de raios X da Amostra 1 ter identificado como fase cristalina o gesso-alfa, o resultado do espectro de infravermelho apresentou bandas de gipsita e presença de alta umidade relativa.

Assim sendo, foi feita outra análise para a Amostra 1, cujo espectro é mostrado na figura 53 (c) que, antes da medição por espectroscopia de infravermelho, foi submetida a 3 horas de secagem a 100° C, na estufa do LAC – Laboratório de Combustíveis do DEQ/UFPE. O resultado dos dois espectros da Amostra 1 sem

secagem em estufa e com secagem em estufa são mostrados na figura 53 (a). Os resultados da medição de espectroscopia de infravermelho para as amostras 1 (com secagem em estufa) e Amostra 2 são mostrados superpostos na figura 53 (b), e separadamente na figura 53 (c) e (d).

Figura 53 - (a) Sobreposição dos espectros de IV da Amostra 1 sem secagem em estufa(laranja) e com secagem em estufa (azul). (b) Sobreposição dos espectros de infravermelho das Amostras 1 e 2. (c) Espectro de IV da Amostra 1 após secagem em estufa. (d) Espectro de IV da Amostra 2.





Fonte: A Autora

Observa-se a semelhança entre as figuras 4-15 (a) e (b), ou seja, no espectro da Amostra 1 sem secagem na estufa e no espectro da Amostra 2, que apresenta características da gipsita (SOARES, 2005), observando-se os picos apresentados, conforme Tabela 13.

Tabela 13 - Comparação entre os valores das bandas das Amostras 1, sem secagem na estufa e Amostra 2.

	Bandas de Absorção da água 1500 a 2000 cm^{-1}	Bandas de Estiramento do grupo OH 2000 4500 cm^{-1}	Bandas de Absorção do SO_4^{2-} 500 a 1500 cm^{-1}
Amostra 1 sem secagem na estufa	1620, 1680	3243,3400,3556	663,1007,1132
Amostra 2	1619,1684	3236,3398,3518	667,999,1106

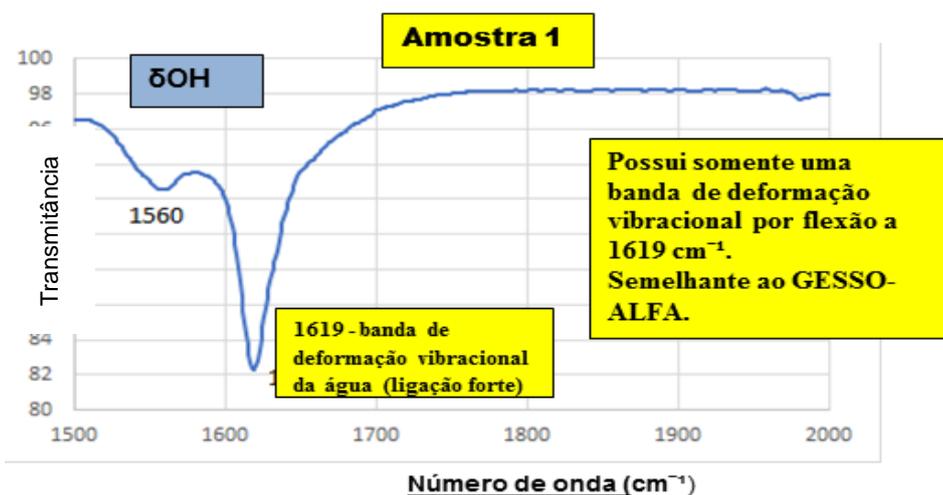
Fonte: A Autora

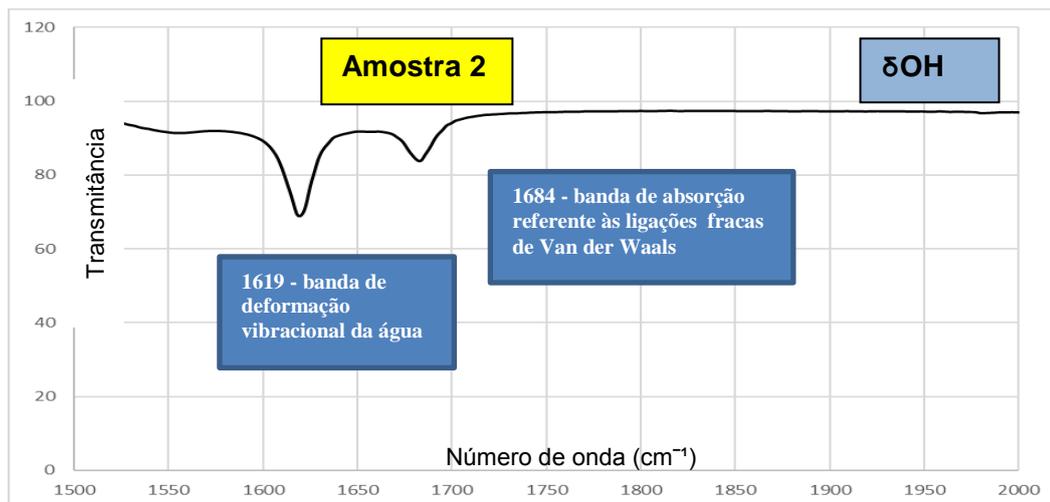
4.3.1 Bandas de Absorção relacionadas à Água

A presença de moléculas de água pode ser detectada por duas bandas de absorção características: na região de 1650 cm^{-1} (banda de deformação vibracional por flexão) e na região de $3600 \text{ a } 3200 \text{ cm}^{-1}$ (banda de estiramento vibracional). As absorções de infravermelho devido às moléculas de água são influenciadas fortemente pelas ligações de hidrogênio. A quantidade de ligações de hidrogênio presentes irá influenciar, na intensidade, na frequência e na largura das bandas. Como a gipsita apresenta maior quantidade de moléculas de água formando mais ligações O-H...O, seu espectro apresenta bandas de absorção mais largas que a do gesso. Isto pode ser observado na amostra 2 que apresenta duas bandas em $1619 \text{ e } 1684 \text{ cm}^{-1}$ (BUENO, 1990; B. STUART, 2004).

No gesso-alfa a banda referente á ligações fracas de Van der Waals de 1685 cm^{-1} não existe, o que se observa na Amostra 1, figura 54.

Figura 54 - Espectro de infravermelho das Amostras 1 e 2, mostrando as bandas de absorção do grupo OH da amostra de pó de gesso-alfa, na região de deformação vibracional.





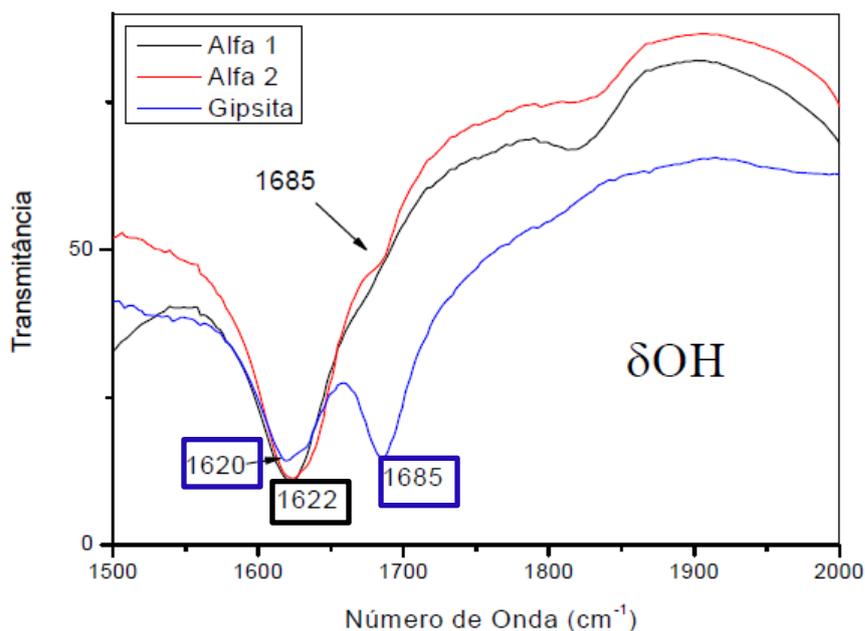
Fonte: A Autora

A Amostra 1 contém somente íons de água com ligações fortes e possui somente uma banda de deformação vibracional por flexão (1619 cm^{-1}), característica do gesso-alfa e a Amostra 2 apresenta as duas bandas bem definidas (1619 e 1684 cm^{-1}) de ligações fortes e de ligações fracas, características da gipsita. Com esta análise foi possível confirmar a presença dos seus grupos funcionais com banda em 1619 e 1684 cm^{-1} referente ao grupo (O-H), esta é atribuída às moléculas de água encontradas na estrutura das amostras (SOARES, 2005).

A título de comparação, análises por espectroscopia com Infravermelho da gipsita utilizada para produção de gesso-alfa, assim como de duas amostras de gesso-Alfa provenientes do Polo Gesseiro do Araripe: **Alfa-1**, produzido pelo processo hidrotermal e **Alfa-2** produzido pelo processo de calcinação a alta pressão de vapor de água em vaso de pressão foram realizadas e mostradas na figura 55.

Na Gipsita aparecem duas bandas a 1685 e 1620 cm^{-1} , que são devidas à presença de dois tipos de moléculas de água. A banda a 1685 cm^{-1} é característica de moléculas com ligações fracas, já a banda de 1620 cm^{-1} é características das moléculas com ligações fortes (MANDAL, 2002). O gesso-alfa contém somente íons de água com ligações fortes e possui somente uma banda de deformação vibracional por flexão (1622 cm^{-1}), Figura 55.

Figura 55 - Espectro de infravermelho mostrando as bandas de absorção das amostras de Gesso-alfa 1 e 2 e gipsita na região de deformação vibracional por flexão.



Fonte: Laboratório de Tecnologia do Gesso/DEMEC/CTG/UFPE

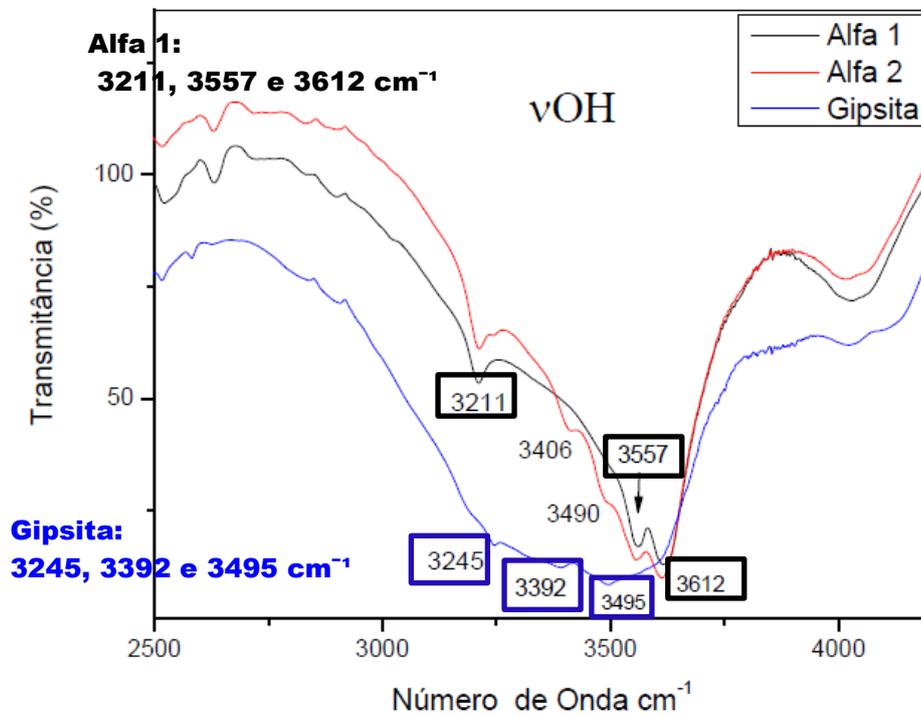
4.3.2 Bandas de Estiramento do Grupo OH no intervalo de 2500 a 4000 cm^{-1} .

As bandas de estiramento da água da gipsita e gesso-alfa são apresentadas no espectro mostrado na figura 56, no intervalo de 2500 a 4000 cm^{-1} .

A gipsita apresentou três bandas de absorção na região de estiramento do grupo OH (OH), estando posicionadas a 3245 cm^{-1} , 3392 cm^{-1} e 3495 cm^{-1} . No espectro de Alfa-1 as bandas estão posicionadas em 3211 cm^{-1} , 3557 cm^{-1} e 3612 cm^{-1} .

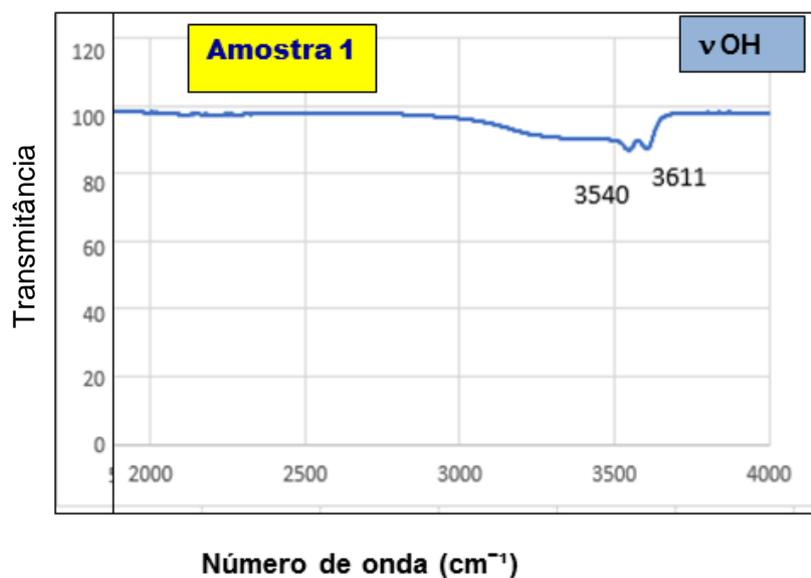
Para alguns espectros de infravermelho da gipsita, o posicionamento das bandas 3392 cm^{-1} e 3495 cm^{-1} , pode ocorrer por volta de 3400 cm^{-1} e 3540 cm^{-1} e com um formato mais definido. As diferenças de posicionamento entre as bandas de gipsita e do gesso-alfa são consequência das ligações formadas entre as moléculas de água que estão próximas, que no caso da gipsita aparecem em maior quantidade.

Figura 56 - Espectro de infravermelho, mostrando as bandas de absorção de estiramento do grupo OH na faixa de 4500 cm^{-1} a 2500 cm^{-1} para amostras de gesso-alfa e gipsita.

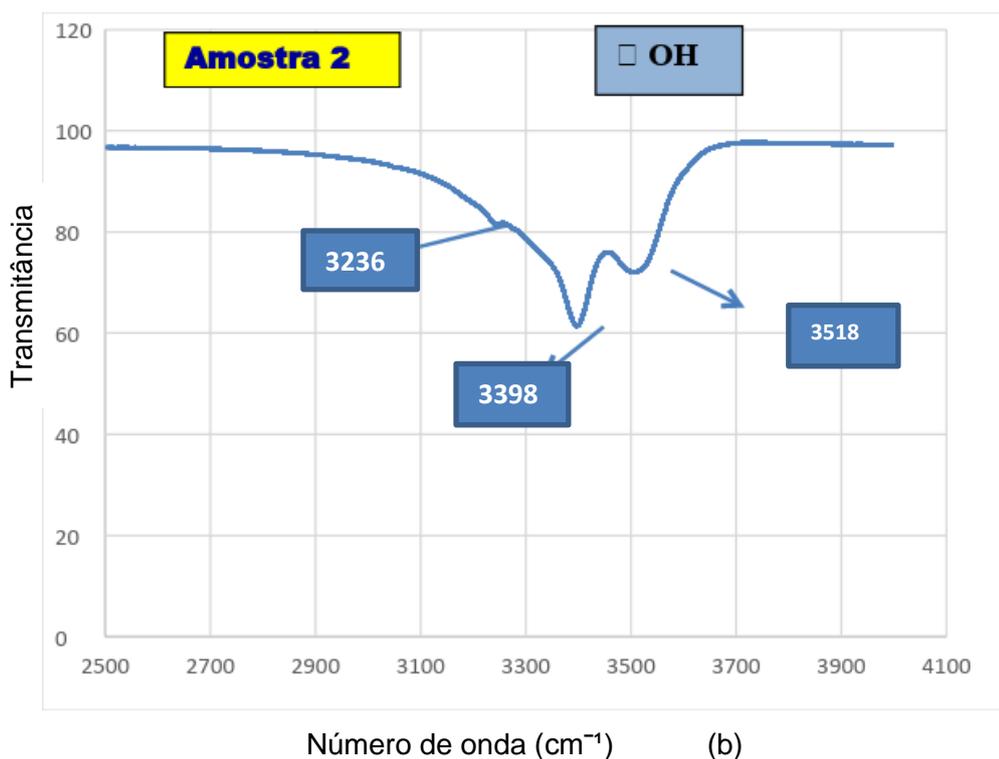


Fonte: Laboratório de Tecnologia do Gesso/DEMEC/CTG/UFPE

Figura 57 - Espectro de infravermelho das Amostras 1(a) e 2 (b), mostrando as bandas de absorção de estiramento vibracional do grupo OH na faixa de 2500 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} para o gesso-alfa pós centrifuga.



(a)



Fonte: A Autora

Não se observou a presença de gipsita na Amostra 1, porém a Amostra 2 tem três bandas semelhantes às da gipsita, como se observa na figura 57. Com esta análise foi possível confirmar a presença dos seus grupos funcionais com bandas em 3540 cm^{-1} e 3612 cm^{-1} referentes às bandas de absorção na região de estiramento ao grupo (O-H) para a Amostra 1 e 3236 cm^{-1} , 3398 cm^{-1} , 3518 cm^{-1} para a Amostra 2. Estas são atribuídas às moléculas de água encontradas na estrutura do gesso-alfa e da gipsita.

No caso da Amostra 1 foram encontradas duas bandas características do gesso-alfa (3540 cm^{-1} e 3611 cm^{-1}). No caso da Amostra 2, na região do estiramento do grupo OH, foram encontradas três bandas semelhantes às da gipsita (3236 cm^{-1} , 3398 cm^{-1} e 3518 cm^{-1}).

4.3.3 Bandas de Absorção do SO_4^{2-}

As quatro bandas de absorção do SO_4^{2-} estão ao redor de **1000 (v1)**, **450 (v2)**, **1105 (v3)** e **650 (v4)** cm^{-1} em soluções aquosas. **v1** corresponde ao modo de estiramento (alongamento) simétrico do SO_4^{2-} , **v2** corresponde ao modo de flexão (dobramento) simétrico SO_4^{2-} , **v3** corresponde ao modo de estiramento assimétrico

do SO_4^{2-} , e ν_4 corresponde ao modo de flexão (dobramento) assimétrico do SO_4^{2-} (STUART, 2004).

Tomando-se as amostras obtidas pelo processo hidrotérmico pós-centrífuga, observa-se que o espectro apresenta maior número de bandas de absorção verificadas nas regiões de 1200 a 500 cm^{-1} , referente ao grupo funcional do sulfato (HAND, 1997; SANTANA, 2008).

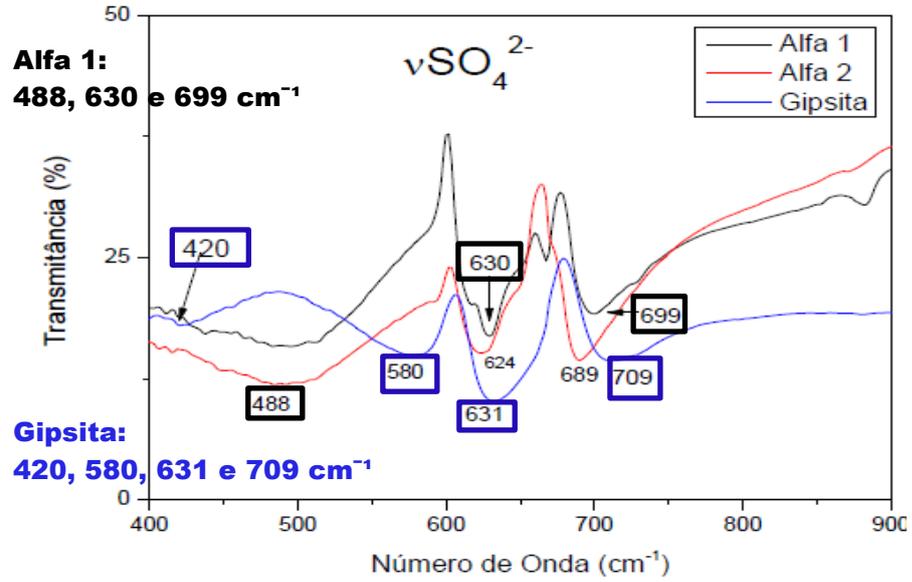
Os quatro modos vibracionais do sulfato foram observados no espectro das amostras de gesso-alfa 1 e alfa 2, figura 58, porém a banda de estiramento de $\text{SO}_4^{2-}(\nu_3)$ que ocorre geralmente por volta de 1120 cm^{-1} , para a gipsita, não foi observada na amostra analisada. Para as amostras de gesso-alfa 1 e alfa 2, as bandas de estiramento aparecem em 1080, 1104 e 1125 cm^{-1} .

Os espectros das duas amostras de gesso-alfa 1 e alfa 2 exibem as bandas de vibração por volta de 488 cm^{-1} , 630 cm^{-1} , 699 cm^{-1} e 1008 cm^{-1} . Para a gipsita essas bandas aparecem em 420 cm^{-1} , 631 cm^{-1} , 709 cm^{-1} , como mostrado na figura 58, e 1004 cm^{-1} observado na figura 59.

As bandas de 580 cm^{-1} , 631 cm^{-1} e 709 cm^{-1} aparecem como bandas fortes na gipsita, enquanto a banda a 420 cm^{-1} aparece como uma banda fraca. Para os gessos-alfa 1 e alfa 2 as bandas fortes estão por volta de 630 cm^{-1} e 699 cm^{-1} , enquanto que a banda de 488 cm^{-1} apresenta uma menor intensidade, visto na figura 58.

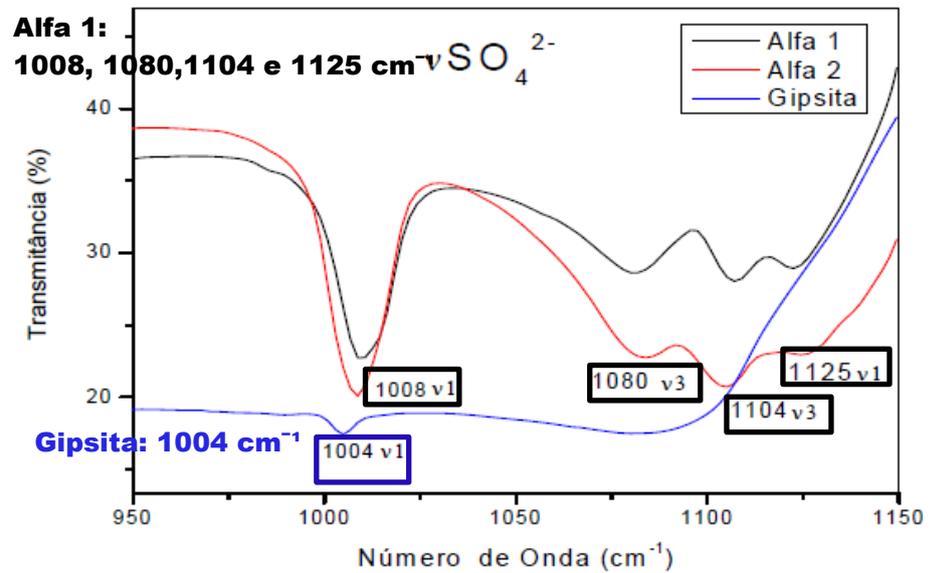
A banda que aparece a 1008 cm^{-1} , figura 59, nos gessos-alfa 1 e gesso-alfa 2 ocorre com menor intensidade na gipsita, devido à maior interação das moléculas de SO_4^{2-} com as moléculas de água gerando outros grupos funcionais. Para as bandas a 1080, 1104 e 1125 cm^{-1} , figura 59, que corresponde à região de estiramento dos íons sulfato, não foi encontrada a banda correspondente para a gipsita (SOARES, 2005).

Figura 58 - Espectro de infravermelho mostrando as bandas de absorção do sulfato na faixa de 900 cm^{-1} a 400 cm^{-1} para amostras de gesso-alfa 1, gesso-alfa 2 e gipsita



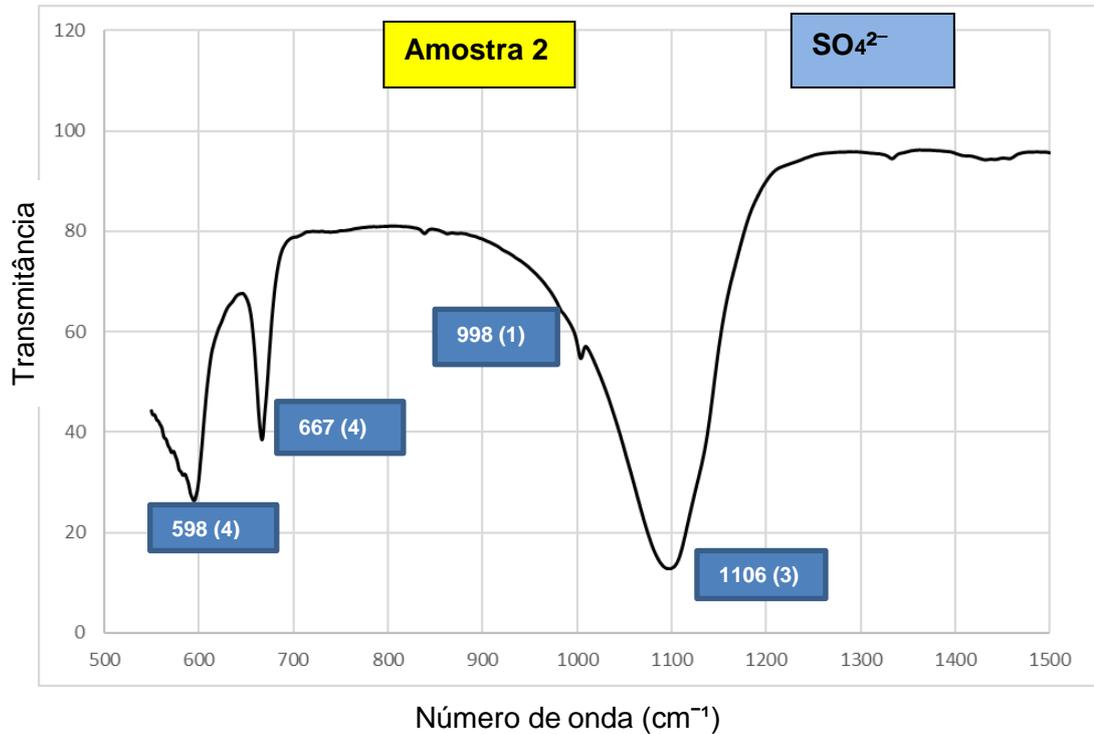
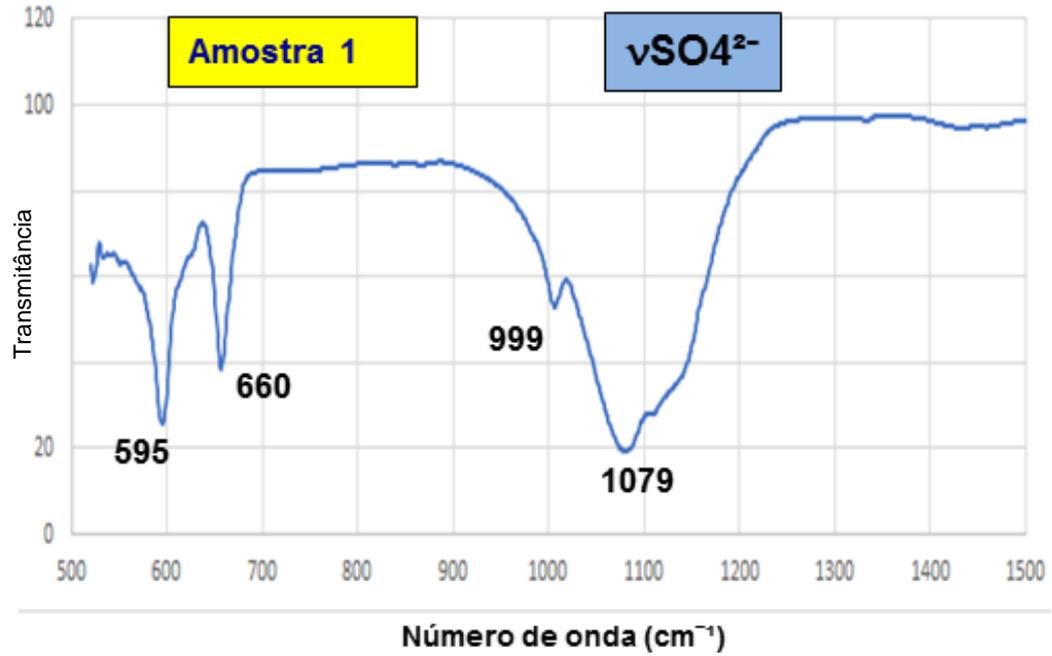
Fonte: Laboratório de Tecnologia do Gesso/DEMEC/CTG/UFPE

Figura 59 - Espectro de infravermelho mostrando as bandas de absorção do sulfato na faixa de 1150 cm^{-1} a 950 cm^{-1} para amostras de gesso-alfa 1, gesso-alfa 2 e gipsita.



Fonte: Laboratório de Tecnologia do Gesso/DEMEC/CTG/UFPE

Figura 60 - Espectro de infravermelho mostrando as bandas de absorção do sulfato para as Amostras 1 e 2, na faixa de 500 cm^{-1} a 1500 cm^{-1} .



Fonte: A Autora

Nas Amostras 1 e 2 foram observados três modos vibracionais, ν_1 , ν_3 e ν_4 . As bandas de estiramento assimétrico de SO_4^{2-} (ν_3) para as Amostras 1 e 2, aparecem em 1079 cm^{-1} e 1106 cm^{-1} respectivamente e não existem para a gipsita conforme se observa na figura 59. Para o gesso-alfa 1 as bandas de estiramento do íon sulfato aparecem em 1080 cm^{-1} , 1104 cm^{-1} e 1125 cm^{-1} .

As bandas ν_1 correspondentes ao modo de estiramento (alongamento) simétrico do SO_4^{2-} aparecem em 999 cm^{-1} (Amostra 1) e 998 cm^{-1} (Amostra 2), figura 60, e ocorrem com pouca intensidade, assim como também para a gipsita (1004 cm^{-1}), figura 59, devido à maior interação das moléculas de SO_4^{2-} com as moléculas de água gerando outros grupos funcionais.

. As bandas ν_4 correspondentes ao modo de flexão (dobramento) assimétrico do SO_4^{2-} aparecem em 660 cm^{-1} (Amostra 1) e 667 cm^{-1} (Amostra 2), figura 60.

A banda que aparece em 999 cm^{-1} na amostra 1 ocorre com grande intensidade no gesso-alfa 1 (1008 cm^{-1}).

Os espectros das duas amostras, 1 e 2, exibem as bandas de vibração por volta de 595 cm^{-1} , 660 cm^{-1} e 999 cm^{-1} para a Amostra 1 e 598 cm^{-1} , 667 cm^{-1} e 998 cm^{-1} para a Amostra 2, figura 60. Para a gipsita estas bandas aparecem em 580 cm^{-1} , 631 cm^{-1} , 709 cm^{-1} e 1004 cm^{-1} e para o gesso-alfa 1 em 488 cm^{-1} , 630 cm^{-1} e 699 cm^{-1} (figura 58).

As bandas fortes estão por volta de 595 cm^{-1} , 660 cm^{-1} e 1079 cm^{-1} para Amostra 1 e 598 cm^{-1} , 667 cm^{-1} e 1106 cm^{-1} para Amostra 2. Na gipsita as bandas fortes aparecem em 580 cm^{-1} , 631 cm^{-1} e 709 cm^{-1} , enquanto a banda de 420 cm^{-1} aparece como banda fraca. No gesso Alfa 1 as bandas fortes aparecem em 630 cm^{-1} e 699 cm^{-1} enquanto que a banda de 488 cm^{-1} apresenta uma menor intensidade, figura 58.

A Tabela 14 resume o posicionamento das principais bandas de absorção para Alfa 1, Gipsita, Amostra 1 pré e pós secagem em estufa e Amostra 2, comparando com valores tirados de trabalhos publicados.

Tabela 14 - Posicionamento das bandas de absorção do infravermelho para as amostras 1 e 2, Alfa 1 e Gipsita.

AMOSTRA 1 Pré secagem em estufa	AMOSTRA 1 Pós secagem em estufa	AMOSTRA 2	ALFA 1 PROC. ÚMIDO	GIPSITA	GIPSITA literatura Na	ATRIBUIÇÃO
-		-	488	420	416 (Chang)	v2, SO ₄ ²⁻
595 660	- 663	667	630 699	631 709	625 (Kloprogge) 672 (Chang)	v4, SO ₄ ²⁻
999	1007	998	1008	1004	1010 (Chang)	v1, SO ₄ ²⁻
1079	- 1132	- 1106	1080 1104	- -	1120 (Mandal)	v3, SO ₄ ²⁻
-	-	-	1125	-	-	v1, SO ₄ ²⁻
1619 -	1620 1680	1619 1684	1622 -	1622 1685	1620 (Mandal) 1680 (Mandal)	δ (O-H)
- - 3540 3611	3243 3400 - 3556 -	3236 3398 3518 - -	3211 - - 3557 3612	3245 3392 3495 - -	3245 (Smith) 3405 (Kloprogge) 3491 (Kloprogge)	v (O-H)

Comparando os resultados obtidos com trabalhos publicados (MANDAL 2002; SMITH 1999; CHANG 1999; KLOPROGGE 2000 apud SOARES, J. DA P. 2005) foi observada a correspondência para quase todas as bandas do espectro experimental.

4.4 ANÁLISE QUÍMICA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X E ESPECTROPIA DE ENERGIA DISPERSIVA

O resultado da análise química semi-quantitativa por fluorescência de raios-X aplicando o método de parâmetros fundamentais é apresentada na Tabela 15, com a Perda ao Fogo. A perda ao fogo à 1000 C por 2 h indica perda de teor de água de cristalização e demais substâncias tais como CO₂.

A análise de fluorescência de raios-X nos fornece os principais elementos químicos que compõem a amostra de gesso- α , na forma de óxidos e mostra traços de outros componentes que se apresentam como impurezas no gesso (Na₂O, MgO, Al₂O₃, SiO₂, P₂O₅, K₂O, Mn, Cr₂O₃, Fe₂O_{3t}, NiO, Br e SrO). Para a Amostra 1 este valor é de 4,17 % e para a Amostra 2 este valor é de 4,99%, indicando que a Amostra 1 apresenta maior grau de pureza que a Amostra 2.

Tabela 15 - Análises químicas semi-quantitativas por fluorescência de raios-X e por EDS-MEV das Amostra-1 e 2.

Composto	XRF		Elementos Químicos	EDS-MEV	
	Amostra-1	Amostra-2		Amostra-1	Amostra-2
Na ₂ O	0,34	0,06	Na	-	-
MgO	2,01	0,62	Mg	1,74	1,74
Al ₂ O ₃	0,04	0,10	Al	-	-
SiO ₂	1,21	0,44	Si	-	0,51
P ₂ O ₅	0,01	0,00	P	-	-
SO ₃	48,34	39,04	S	29,91	37,93
Cl	-	0,26	Cl	-	1,94
K ₂ O	0,21	0,24	K	0,35	0,12
CaO	35,19	40,56	Ca	38,69	39,34
MnO	0,01	-	Mn	-	-
Cr ₂ O ₃	-	0,02	Cr	-	-
Fe ₂ O _{3t}	0,11	0,11	Fe	-	-
NiO	-	0,02	Ni	-	-
Br	-	0,02	Br	-	-
SrO	0,23	3,10	Sr	-	-
PF	12,31	15,40			
TOTAL	100,00	100,00			-

Fonte: A Autora

A Amostra 1 apresenta valor de 48,34% para o SO₃ e 35,19% para CaO. O percentual de anidrido sulfúrico (SO₃) para a Amostra 2 (39,04), está bem abaixo dos valores encontrados para Gesso Beta (49,76 a 56,11%), onde a NBR 13207 (2017) estabelece um percentual mínimo de 38% de óxido de cálcio (CaO) e de 53 % de anidrido sulfúrico (SO₃), (FERREIRA, F.C., 2017).

A Tabela 16 apresenta a composição química do mineral gipsita.

Tabela 16 - Composição química teórica do mineral gipsita

Composto	Composição (%)
CaO	32,5
SO₃	46,6
H₂O	20,9

Fonte: Rochas e Minerais Industriais – CETEM/2005

Confirmou-se pela análise de fluorescência de raios X a mesma composição química obtida pela análise EDS, conforme mostra a tabela 15, apenas com quantidades diferenciadas.

4-5 ANÁLISE TÉRMICA POR TG/DTA E TG/DSC

Através da curva de análise termo diferencial (DTA) foi possível estabelecer de forma qualitativa as mudanças de fase ocorridas durante a desidratação do gesso.

Pode-se verificar três eventos pela curva de DTA:

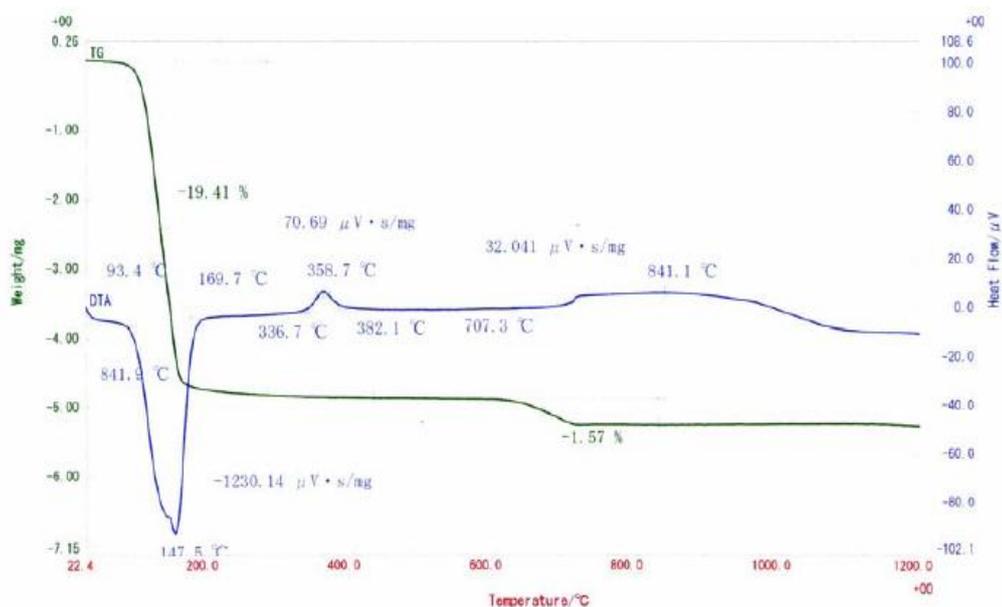
1. Em torno de 50°C, há perda de água livre. É uma reação endotérmica;
2. Em torno de 150°C, há perda de água de cristalização. É uma reação endotérmica, onde o hemi-hidrato (CaSO₄.0,5H₂O) perde 0,5 molécula de água, transformando-se em anidrita III (CaSO₄). A perda de massa dos gessos, próxima de 6%, é justificada estequiometricamente pela reação (CaSO₄.0,5H₂O + calor → CaSO₄ + 0,5H₂O), onde a meia molécula de água representa 6,2% da massa. Como o material não é composto somente por hemi-hidrato, o valor obtido não é exato;

3. Entre 330 e 360°C, ocorre a reação exotérmica de transformação da anidrita III (solúvel) em anidrita II (insolúvel). Não ocorre variação de massa, confirmada pela curva de TGA, apenas alteração do polimorfo (FERREIRA, F.C., 2017).

Em seguida, mostra-se os termogramas TG-DTA de gipsita e selenita do Araripe analisados na Universidade de Tóquio, Japão, conforme mostrado nas figuras 61 e 62, respectivamente. Sendo a selenita, gesso em sua forma mais pura, é um importante material de referência para analisar a matéria-prima e os produtos obtidos no Polo Gesseiro do Araripe.

A gipsita também pode ser diferenciada dos hemidratos através das curvas de DTA, figura 61, onde inicialmente nota-se a presença de dois picos endotérmicos: um referente à reação de desidratação da gipsita em hemidrato, à 147,5 °C e o outro praticamente sobreposto ao primeiro referente á passagem de hemidrato para anidrita III. Um pico exotérmico à 358,7 °C refere-se à passagem de anidrita III para anidrita II (RAMACHANDRAN *et al.*, 2002). Foi possível confirmar que a perda de massa que ocorre na faixa de temperatura de 600 ° a 800 °C trata-se realmente de impurezas, quando foi feita a análise da selenita, que é uma forma pura da gipsita, e não foi verificada essa perda de massa à essa temperatura, figura 61.

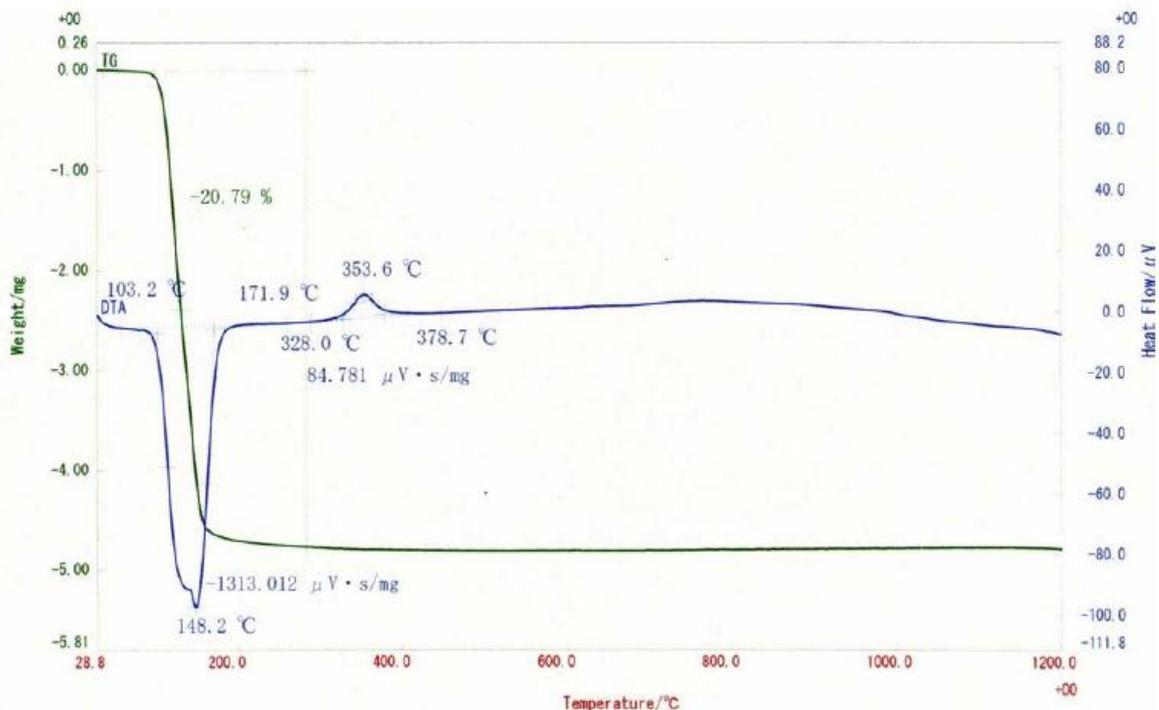
Figura 61 - Curva de análise termo-gravimétrica e termodiferencial da gipsita



Fonte: Laboratório de Tecnologia do Gesso/DEMEC/CTG/UFPE

Nesta curva TG/DTA da selenita, figura 62, nota-se a presença de dois picos endotérmicos: um referente à reação de desidratação da gipsita em hemidrato, à 148,2 °C e o outro praticamente sobreposto ao primeiro referente à passagem de hemidrato para anidrita III. Um pico exotérmico à 353,6 °C refere-se à passagem de anidrita III para anidrita II (RAMACHANDRAN *et al.*, 2002). Na faixa de temperatura de 600 ° a 800 °C não foi verificada perda de massa, devido à pureza da selenita.

Figura 62 - Curva de análise termo-gravimétrica e termodiferencial da selenita



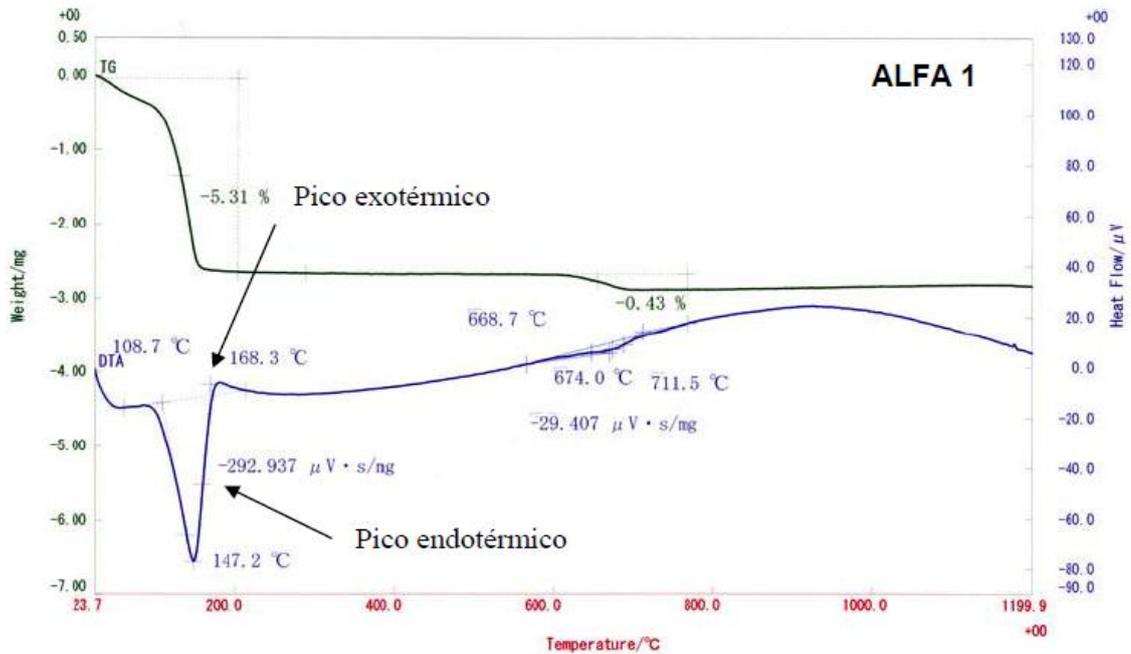
Fonte: Laboratório de Tecnologia do Gesso/DEMEC/CTG/UFPE

A amostra de Gesso Alfa 1, produzido pelo processo hidrotérmico no Polo Gesseiro do Araripe e caracterizado por Análise Térmica TG/DTA na Universidade de Tóquio, Japão na dissertação de Joelma Soares da Penha. (2005), mostra uma perda de massa inicial de 5,31% que ocorreu na faixa de temperatura de 23 a 147 °C, e uma outra pequena variação de massa de 0,43% entre as temperaturas de 617 e 697 °C.

A curva de DTA mostra o pico endotérmico de transformação do hemidrato a anidrita III (ou anidrita solúvel) na temperatura de 147,2 °C, seguido pelo pico exotérmico à 168,3 °C, da transformação da anidrita III para anidrita II (anidrita estável). Por volta de 674 °C ocorre um pico endotérmico proveniente de impurezas.

Em geral essas impurezas são carbonatos que estão presentes na gipsita natural. (Figura 63)

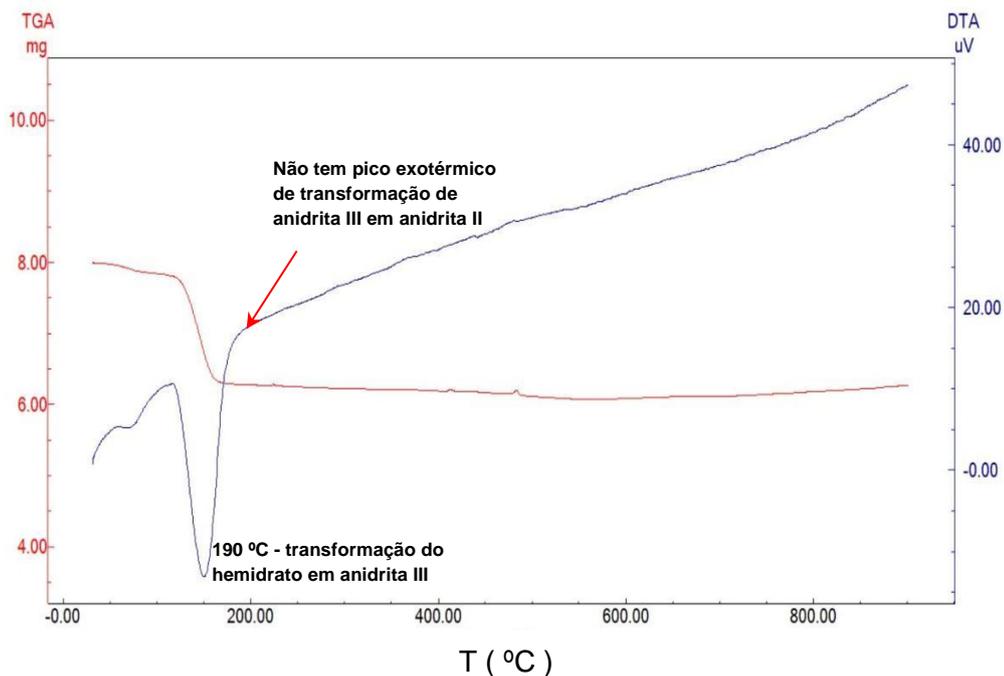
Figura 63 - Curva de análise termogravimétrica e termo diferencial do Gesso Alfa 1



Fonte: Laboratório de Tecnologia do Gesso/DEMEC/CTG/UFPE

A curva TG da Amostra 1 mostra uma perda de massa inicial de 1,9%, que ocorreu até 100 ° C, devido à perda de umidade adsorvida nos grãos (evento endotérmico) (MANDAL, 2002) e outra variação de massa de 19,6% entre as temperaturas de 100 ° e 190 ° C (evento endotérmico), representando a saída de água estrutural do hemidrato na formação de anidrita III. A amostra foi pesada e o resultado foi 8,0 mg. Ao final do teste, 6,26 mg permaneceram. Houve uma perda total de massa de 21,5%. A curva DTA mostra o pico endotérmico à temperatura de 100 °C. À cerca de 190 °C outro pico endotérmico, mostrando a transformação do hemidrato em anidrita, figura 64.

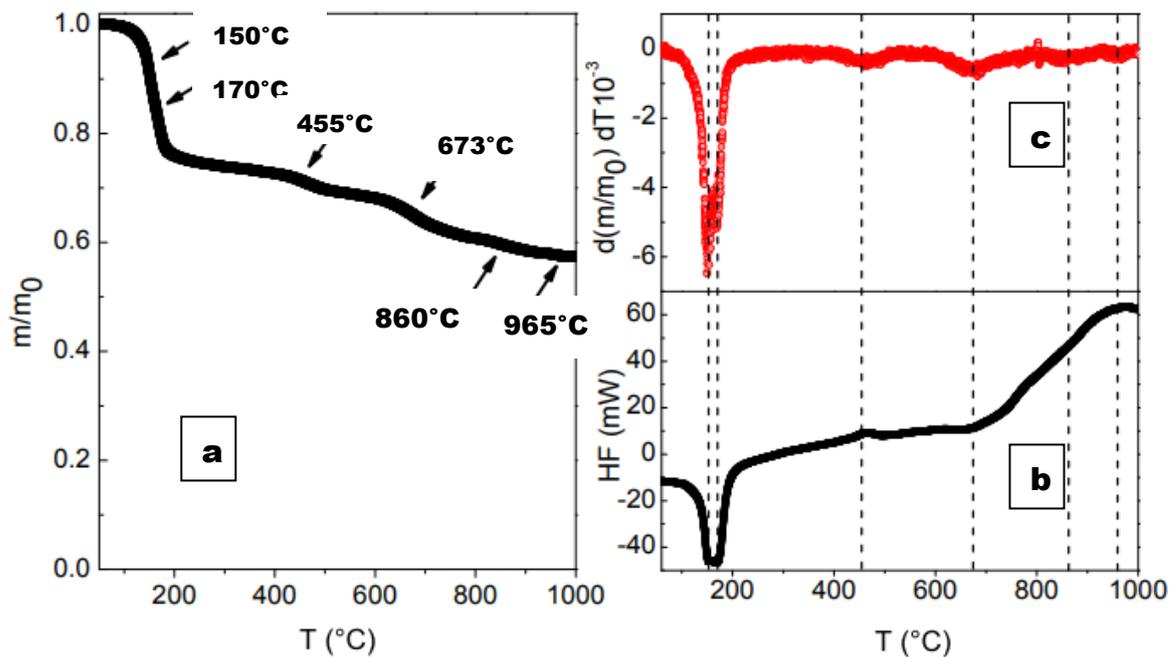
Figura 64 - Termograma TG-DTA da **Amostra 1**



Fonte: A Autora

Para A Amostra 1 foi realizada uma análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) no Departamento de Física da UFPE e o resultado é apresentado na figura 65 (a), (b) e (c).

Figura 65 - (a) curva TG da perda de massa; (b) ensaio DSC e (c) curva DTG para a Amostra 1



Fonte: A Autora

Na figura 65 (a) observa-se para a linha preta (TG) um decaimento intenso entre 150 °C correspondente à perda de água com transformação do diidrato em hemidrato e 170 °C correspondente à transformação do hemidrato em anidrita III (170 °C) que tem fórmula $\text{CaSO}_4 \cdot \varepsilon \text{H}_2\text{O}$ onde ε varia de 0,11 e 0,06, essa variação é ávida por água sendo muito instável e podendo retornar à forma de hemidrato em presença de água. Dois decaimentos com a primeira variação (455 °C) provavelmente se refere à perda de água que transforma a anidrita III em anidrita II (insolúvel), e a segunda (673 °C) proveniente de impurezas.

Os menos intensos estão possivelmente relacionados à transformação de anidrita II (insolúvel), forma da anidrita que não possui água (CaSO_4) é considerada como material inerte, não é capaz de fazer pega e não retorna ao estado hidratado (860 °C), em anidrita I. Já o último decaimento (965 °C) refere-se à provável perda de CO_2 , originário da decomposição da dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) já que a gipsita ocorre associada com calcário, folhelhos, margas e argilas junto a halita, celestita, calcita, aragonita, anidrita, dolomita e enxofre. A porcentagem de massa residual encontrada é a massa de produtos inertes restantes após o aquecimento.

Para a linha vermelha (DTG) temos as mesmas variações em forma de picos, no entanto o pico para a transformação da anidrita III em anidrita II é muito suave e não é pontual, logo não é possível percebê-lo com facilidade. Dois picos de variação exotérmica são observados ao final da análise. As temperaturas em que essas perdas ocorrem são, para o primeiro, entre 150°C e 170°C, para o segundo pico, em 455°C e para o último decaimento temos 673 °C. Às temperaturas de 860 e 965 °C observa-se picos de variação exotérmica.

Os picos endotérmicos encontrados no ensaio de DSC são divididos em três diferentes variações da amostra. O primeiro pico é referente à perda água que, para os gessos hidratados corresponde à transformação de gipsita em hemidrato (150 °C) e o segundo pico a 170 °C referente à transformação de hemidrato em anidrita III . A variação mais suave que acontece em 455°C está relacionada também à perda de água da reação da anidrita III em anidrita II. A 673 °C ocorre outro evento endotérmico, provavelmente relacionado á perda de impurezas. A 860 e 965 °C

encontram-se dois picos exotérmicos, acusando uma transformação da anidrita II, provavelmente em anidrita I.

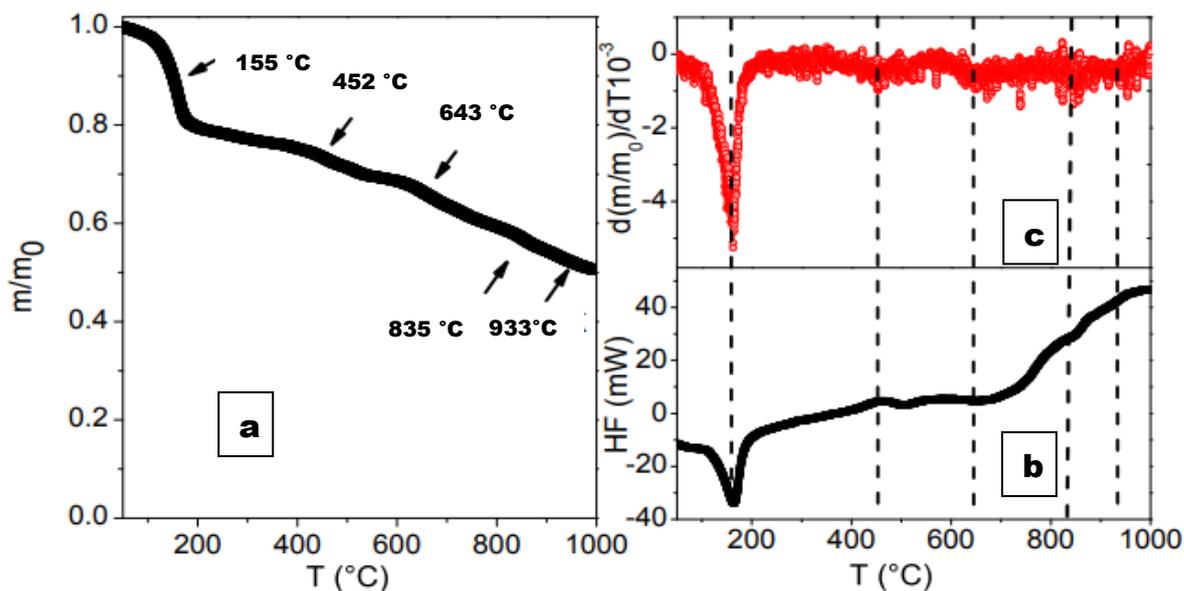
Para a Amostra 2, na figura 66 (a) observa-se para a linha preta (TG) um decaimento intenso a 155 °C correspondente à transformação do hemidrato em anidrita III e dois outros decaimentos: o primeiro a 452 °C referindo-se à perda de água que transforma a anidrita III (solúvel), em anidrita II (insolúvel) e o segundo a 643°C é proveniente de impurezas.

Os menos intensos estão possivelmente relacionados à transformação de anidrita II (835 °C), em anidrita I. Já o último decaimento (933 °C) refere-se à provável perda de CO₂, originário da decomposição da dolomita.

Para a linha vermelha (DTG) temos as mesmas variações em forma de picos, no entanto o pico para a transformação da anidrita III em anidrita II é muito suave e não é pontual, logo não é possível percebê-lo com facilidade. Dois picos de variação exotérmica são observados ao final da análise. As temperaturas em que essas perdas ocorrem são, para o primeiro, 155°C, para o segundo pico, em 452°C e para o último decaimento temos 643 °C. Às temperaturas de 835 e 933 °C observa-se picos de variação exotérmica.

O primeiro pico (endotérmico) é referente à perda de água que, para os gessos hidratados corresponde à transformação do diidrato em hemidrato. Esse pico ocorre em temperatura de 150 °C. A variação mais suave que acontece em aproximadamente em 452 °C (exotérmico) está relacionada também à perda de água da reação em anidrita II. A 643 °C ocorre outro evento endotérmico, provavelmente relacionado à perda de impurezas. A 835 e 933 °C encontram-se dois picos exotérmicos, acusando uma transformação da anidrita III em anidrita I.

Figura 66 - (a) curva TG da perda de massa; (b) ensaio DSC- Calorimetria Exploratória Diferencial (c) curva DTG para a Amostra 2



Fonte: A Autora

A curva TG-DTA da Amostra 2, figura 67, mostra uma perda de massa inicial de 2,6% que ocorreu na faixa de temperatura de 28,81 °C a 87 °C. No segundo evento, houve uma perda abrupta de massa de 19,1% até 173 °C, relacionado à perda de água de cristalização dos produtos hidratados, como demonstrado pelo processo endotérmico de DTA (MANDAL, 2002). Houve uma perda total de massa de 21,7%.

Na curva de DTA, este segundo evento a 173 °C mostra a transformação do hemidrato em anidrita (pico endotérmico) que é instável, portanto altamente reativa e necessitada de água, podendo reagir e formar hemidrato apenas com o contato com a umidade do ar. O pico exotérmico que aparece entre 600 e 700 °C necessita ser investigado, figura 67.

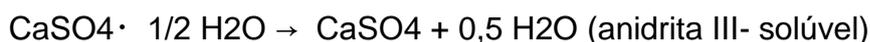
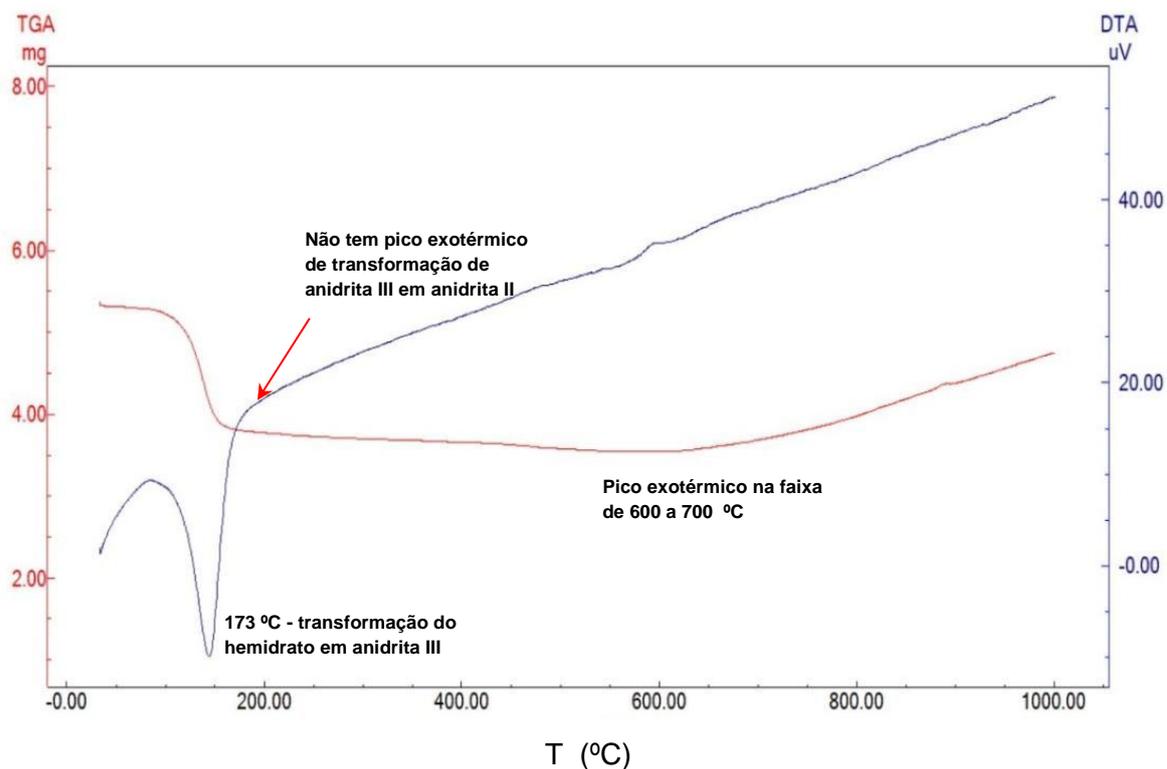


Figura 67 - Termograma TG-DTA da **Amostra 2** com taxa de aquecimento de 10 °C/min.



Fonte: A Autora

Segundo Kanno (2009), em secagens nas temperaturas superiores a 63°C, ocorre a desidratação em que há a perda da água estrutural e desintegração do cristal, facilitando a moagem com a fragilidade do cristal (KANNO apud TROVÃO, A.P.M., 2012).

Enquanto que na amostra de gesso alfa 1, produzido pelo processo hidrotérmico a perda de massa foi de 5,31% (SOARES, J. da P., 2005), a perda de massa das amostras 1 e 2 do gesso alfa coletadas após centrifugação, produzidas pelo processo hidrotérmico foi de 21,5% e 21,7% respectivamente, aproximando-se bastante da perda de massa da gipsita e da selenita (SOARES, J. da P., 2005).

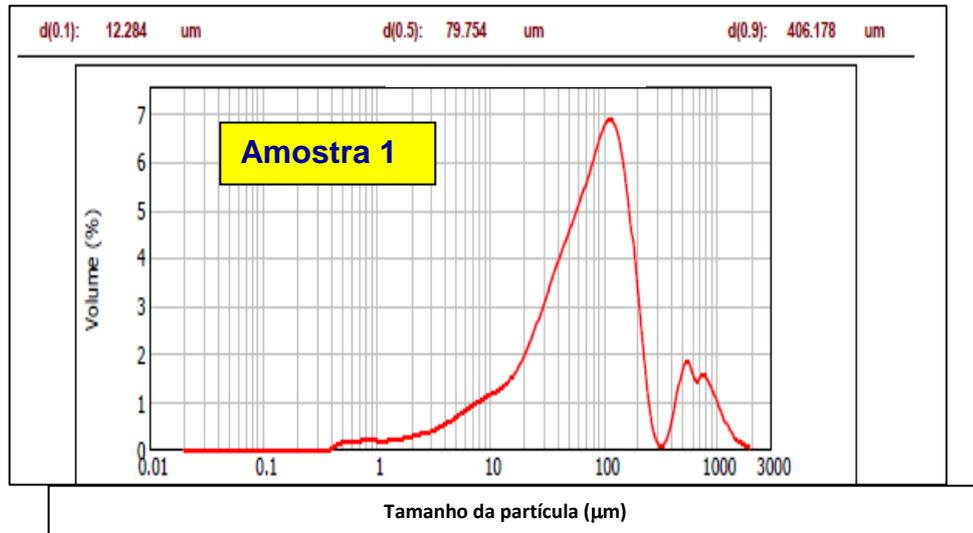
4.6 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA - MÉTODO DE DISPERSÃO POR LASER

A análise granulométrica - ATP foi feita no LTM – Laboratório de Tecnologia Mineral do Departamento de Engenharia de Minas da UFPE, com sensibilidade de leitura a partir de 10nm. A amostra 1 foi analisada tomando-se 700 ml da solução

proveniente de Araripina. Foi feita a limpeza e a calibração do equipamento e o resultado da análise é mostrado na figura 68.

Figura 68 - Curva de Distribuição Granulométrica para a Amostra 1 (Solução) sem dispersante.

Nesta análise foram encontradas partículas com 417 nm até 1659 µm.



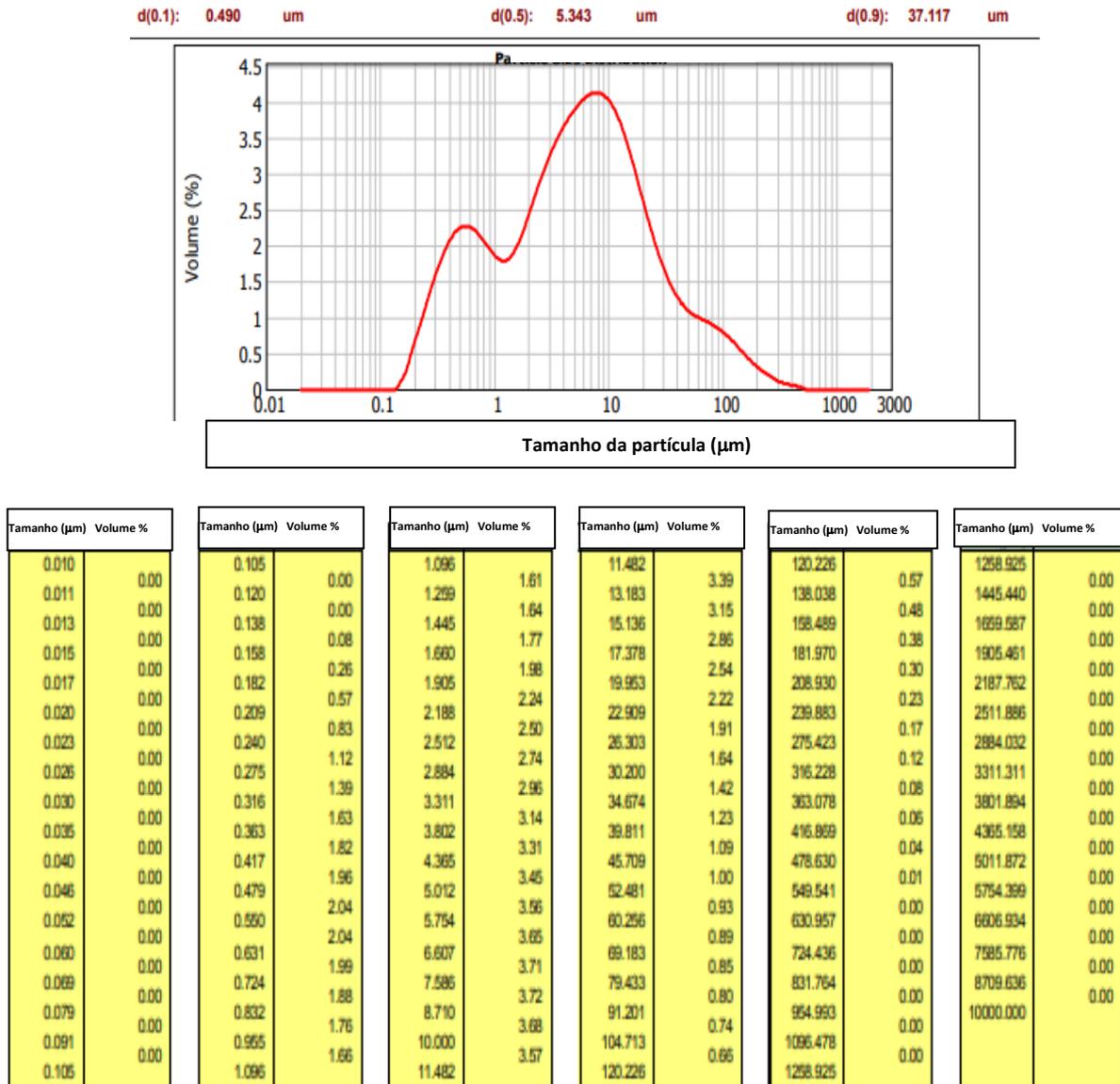
Tamanho (µm)	Volume %								
0.105	0.00	1.096	0.17	11.482	1.13	120.226	6.07	1258.925	0.30
0.120	0.00	1.259	0.17	13.183	1.25	138.038	5.51	1445.440	0.14
0.138	0.00	1.445	0.19	15.136	1.40	158.489	4.52	1659.587	0.07
0.158	0.00	1.660	0.21	17.378	1.61	181.970	3.23	1905.461	0.01
0.182	0.00	1.905	0.24	19.953	1.88	208.930	1.88	2187.762	0.00
0.209	0.00	2.188	0.27	22.909	2.21	239.883	0.70	2511.886	0.00
0.240	0.00	2.512	0.30	26.303	2.58	275.423	0.14	2884.032	0.00
0.275	0.00	2.884	0.35	30.200	2.97	316.228	0.07	3311.311	0.00
0.316	0.00	3.311	0.40	34.674	3.35	363.078	0.36	3801.894	0.00
0.363	0.00	3.802	0.47	39.811	3.70	416.869	1.01	4365.158	0.00
0.417	0.07	4.365	0.56	45.709	4.04	478.630	1.59	5011.872	0.00
0.479	0.11	5.012	0.64	52.481	4.38	549.541	1.51	5754.399	0.00
0.550	0.15	5.754	0.73	60.256	4.75	630.957	1.29	6606.934	0.00
0.631	0.16	6.607	0.82	69.183	5.16	724.436	1.39	7585.776	0.00
0.724	0.17	7.586	0.90	79.433	5.60	831.764	1.18	8709.636	0.00
0.832	0.17	8.710	0.98	91.201	5.99	954.993	0.87	10000.000	0.00
0.955	0.17	10.000	1.05	104.713	6.20	1096.478	0.55		
1.096	0.17	11.482		120.226		1258.925			

Fonte: A Autora

Num segundo momento, foi feita a adição do dispersante na solução de gesso alfa, Silicato de Sódio (Na_2SiO_3), usando-se para seu preparo, 150 g do pó do Silicato de Sódio para 500 ml de água. Feito o preparo do dispersante misturou-se então 50 ml deste dispersante para 700 ml da amostra 1 em solução, obtendo-se uma solução leitosa, bastante turva. Com estes 750 ml foi feita uma análise inicial,

que, no entanto, por apresentar altíssimo obscurecimento (64,45 %, muito maior do que o valor de 10% padrão do equipamento) não pode ser considerada como resultado confiável. Nesta análise, no entanto, foram detectadas partículas bem menores, da ordem de 138 nm, figura 69.

Figura 69 - Curva de Distribuição Granulométrica para a Amostra 1 (Solução) com Dispersante (Silicato de Sódio) e obscurecimento de 64,45%.

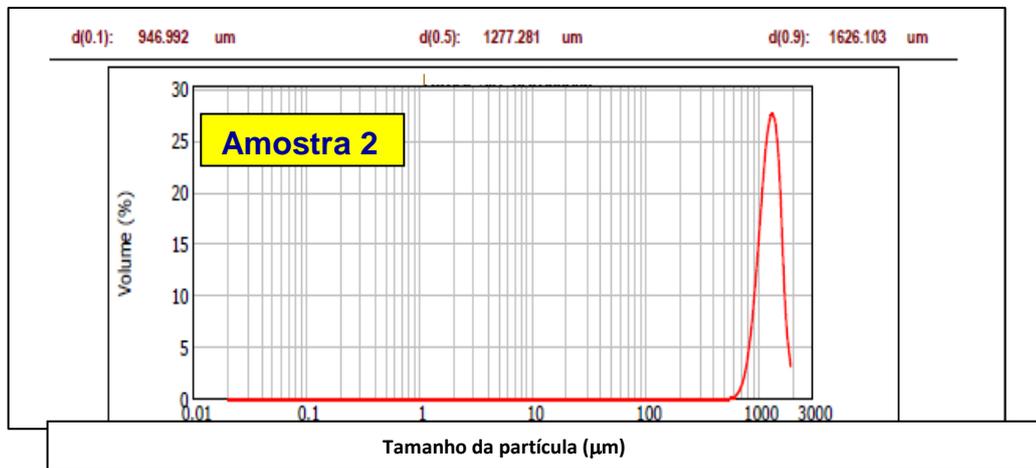


Fonte: A Autora

Como o aparelho pede um teor de obscurecimento de 10%, foram colocados 700 ml de água num Becker e foi-se adicionando, aos poucos, com uma pipeta, quantidades da mistura Amostra 1 + Dispersante até se conseguir um teor de 10%, padrão do equipamento para realizar a análise. A velocidade de rotação do agitador

Na figura 71 apresenta-se o resultado da análise granulométrica para a Amostra 2, sem dispersante. A amostra 2, obtida por liofilização foi levada em pó para a análise. Lá então foi misturada à 700 ml de água e levada ao equipamento para ser realizada a leitura. Observa-se que o gráfico apresentou-se com limites do pico bem definidos e um tamanho médio de partícula de 1277 μm . Os valores encontrados foram muito maiores do que os encontrados para a Amostra 1. Presume-se que, pelo fato de que a Amostra 2 ter sido diluída em água na hora da análise, esta diluição não se deu integralmente e muitos aglomerados permaneceram.

Figura 71 - Curva de Distribuição Granulométrica para a Amostra 2 (Suspensão)



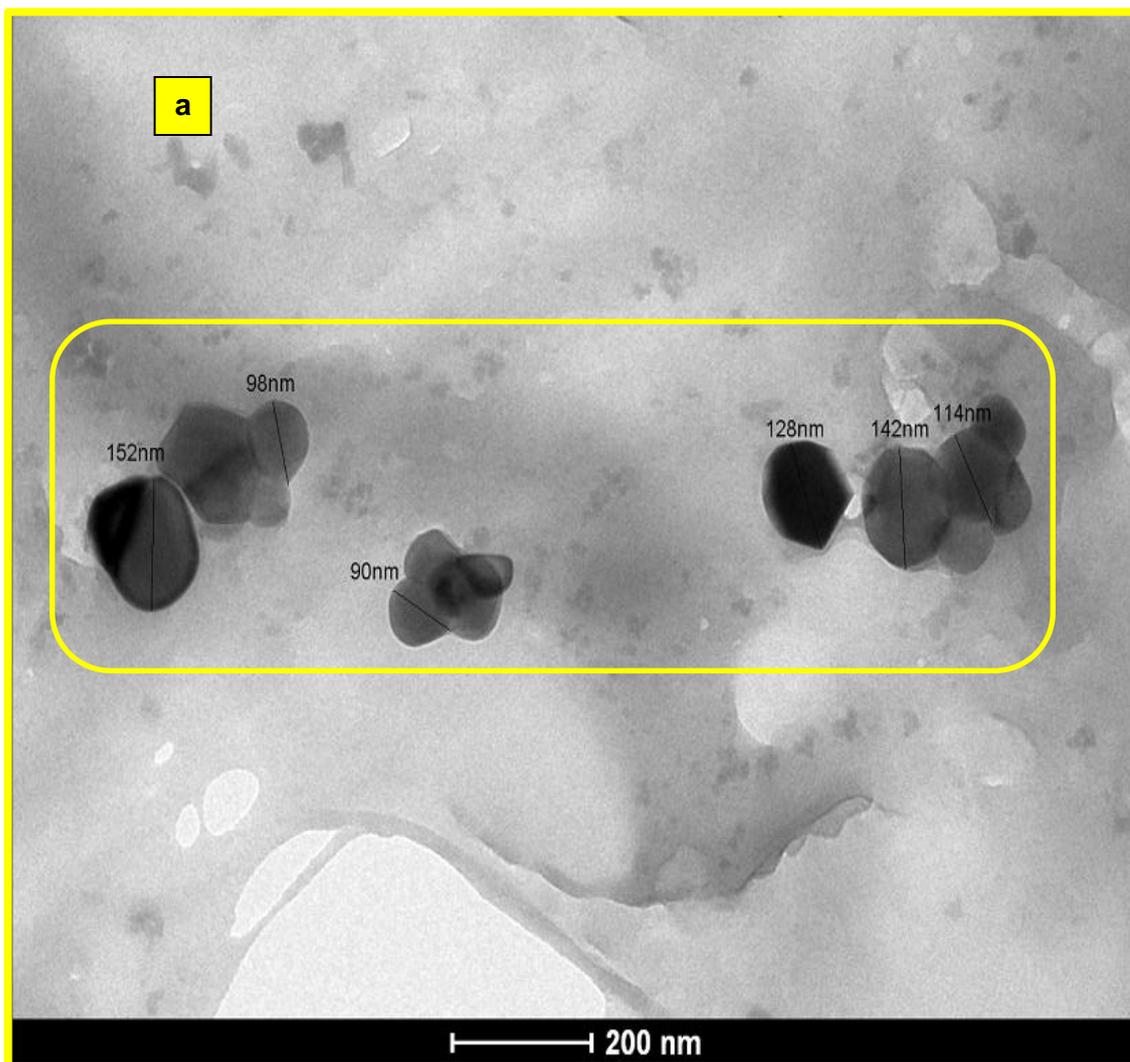
Tamanho (μm)	Volume em %	Tamanho (μm)	Volume em %
120.226	0.00	1258.925	24.90
138.038	0.00	1445.440	19.76
158.489	0.00	1659.587	6.52
181.970	0.00	1905.461	1.41
208.930	0.00	2187.762	0.00
239.883	0.00	2511.886	0.00
275.423	0.00	2884.032	0.00
316.228	0.00	3311.311	0.00
363.078	0.00	3801.894	0.00
416.869	0.00	4365.158	0.00
478.630	0.00	5011.872	0.00
549.541	0.00	5754.399	0.00
630.957	0.04	6606.934	0.00
724.436	0.61	7585.776	0.00
831.764	2.68	8709.636	0.00
954.993	14.59	10000.000	0.00
1096.478	22.19		
1258.925			

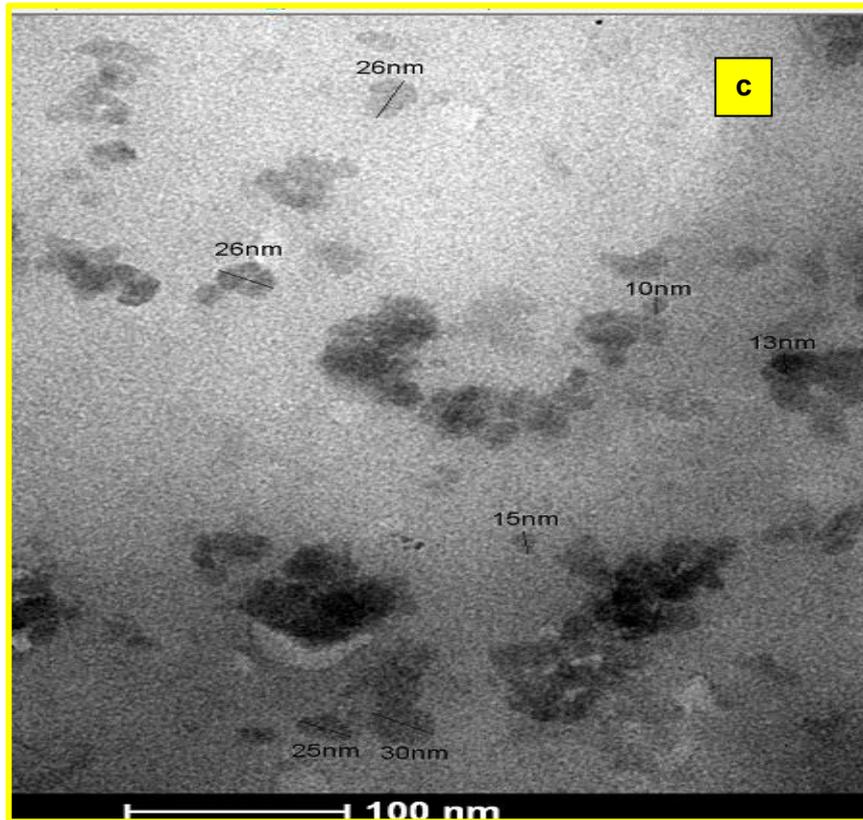
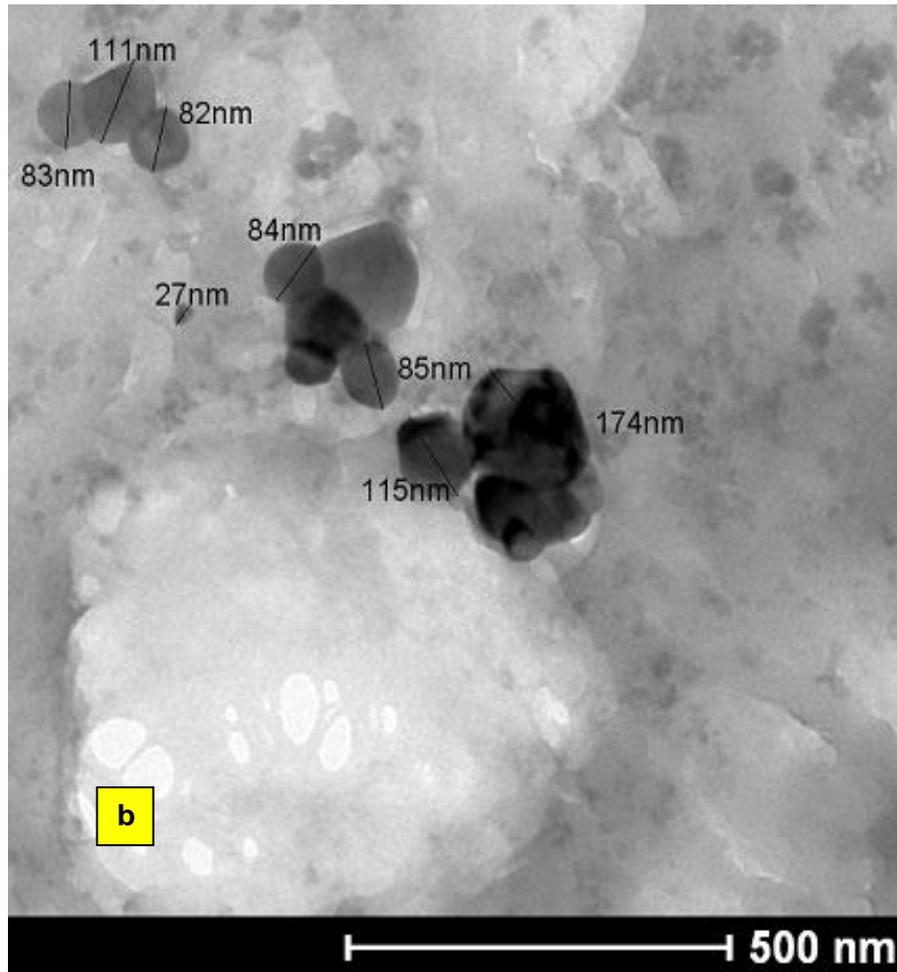
Fonte: A Autora

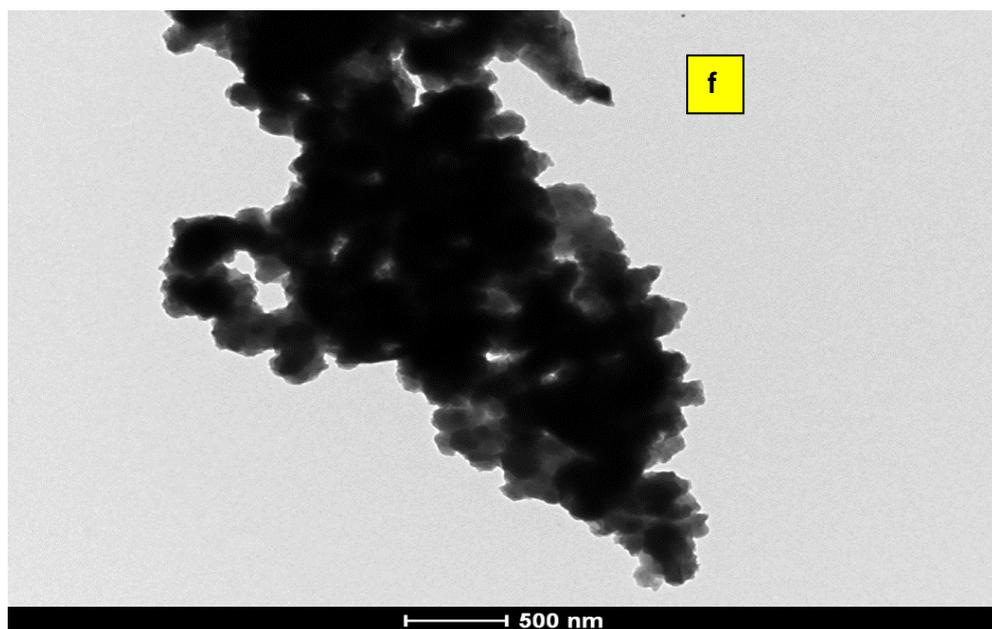
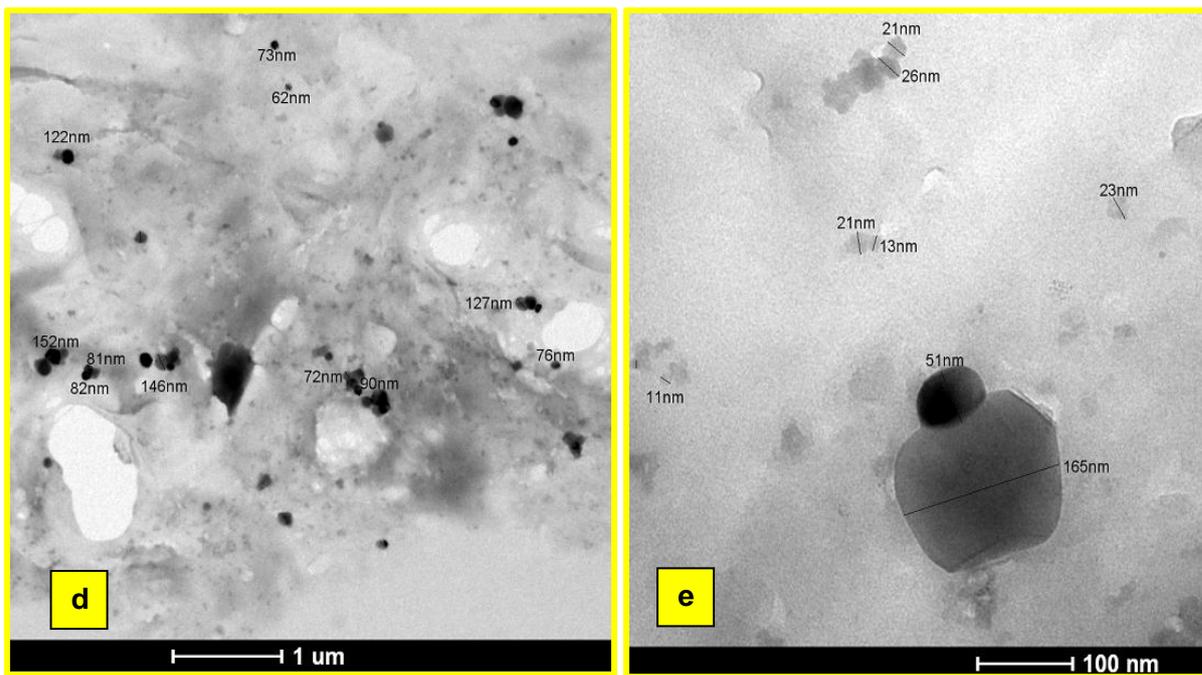
4.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

As imagens da análise de MET referentes à Amostra 1 são mostradas na figura 72, apresentando partículas de tamanhos nanométricos, micrométrico e alguns aglomerados. Nesta análise pode-se perceber partículas mais isoladamente, com formatos esféricos, o que também foi conseguido na MEV realizada no INTM.

Figura 72 - Resultados da Análise TEM para a Amostra 1, (a), (b), (c), (d), (e) e (f)





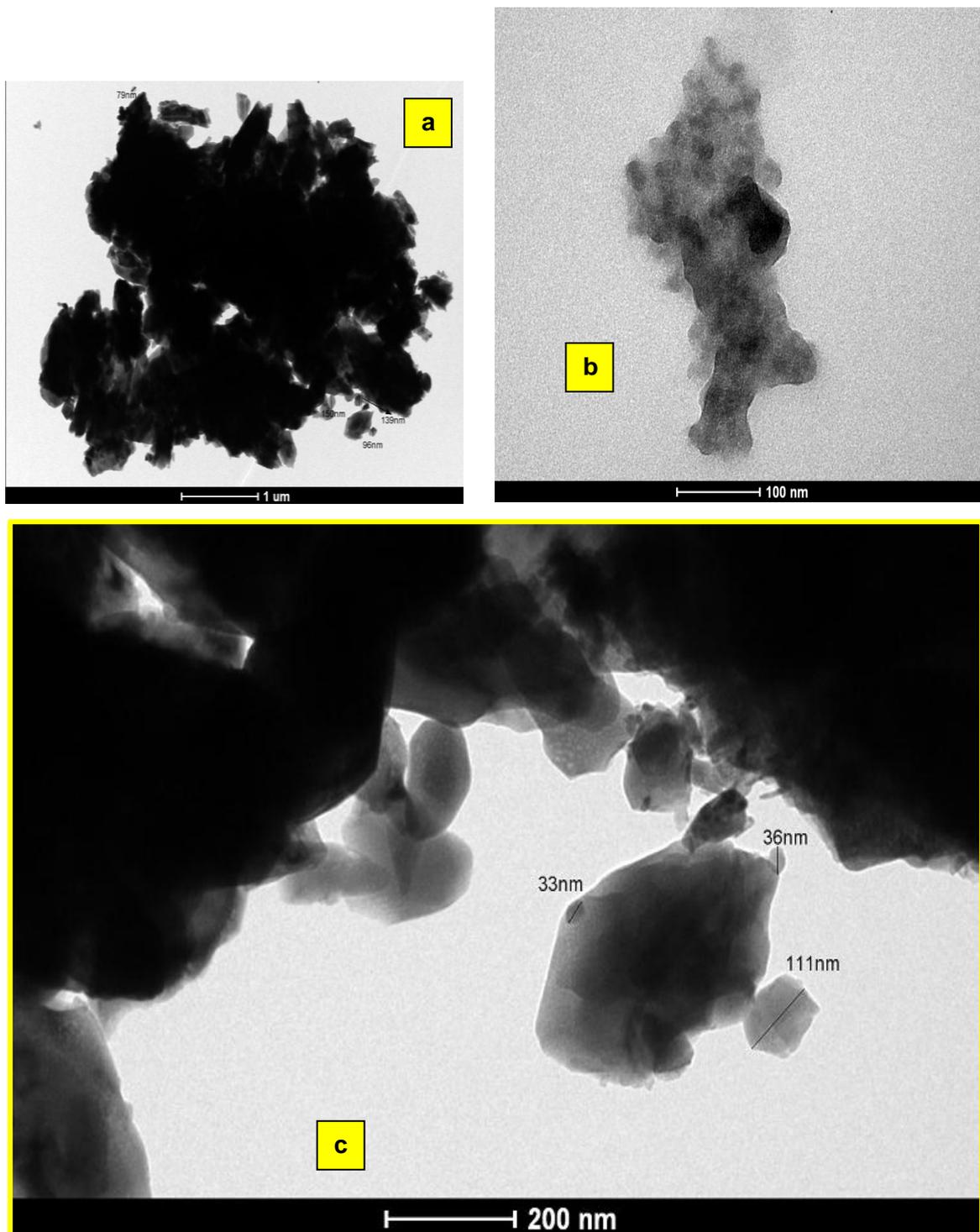


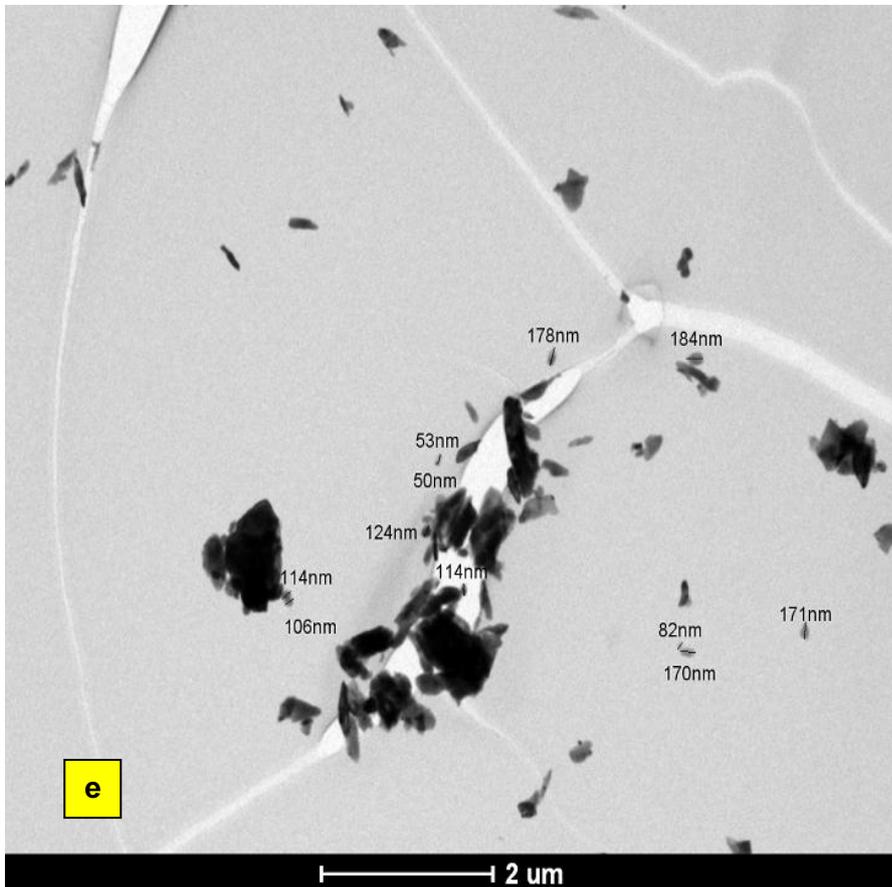
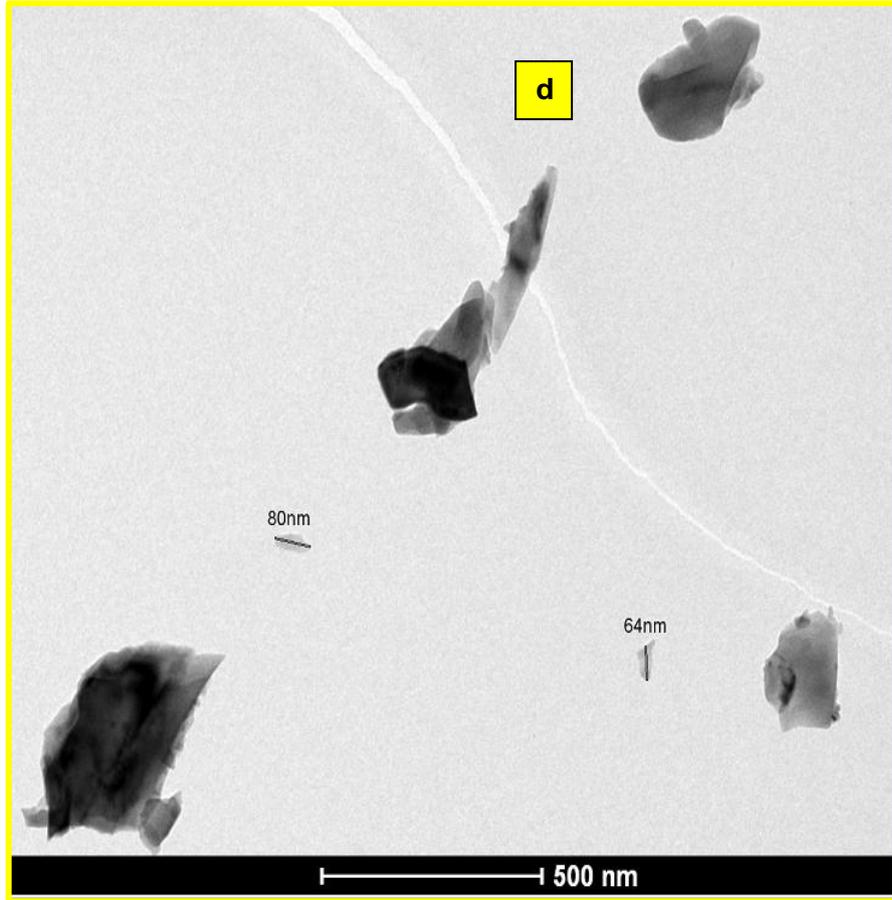
Fonte: A Autora

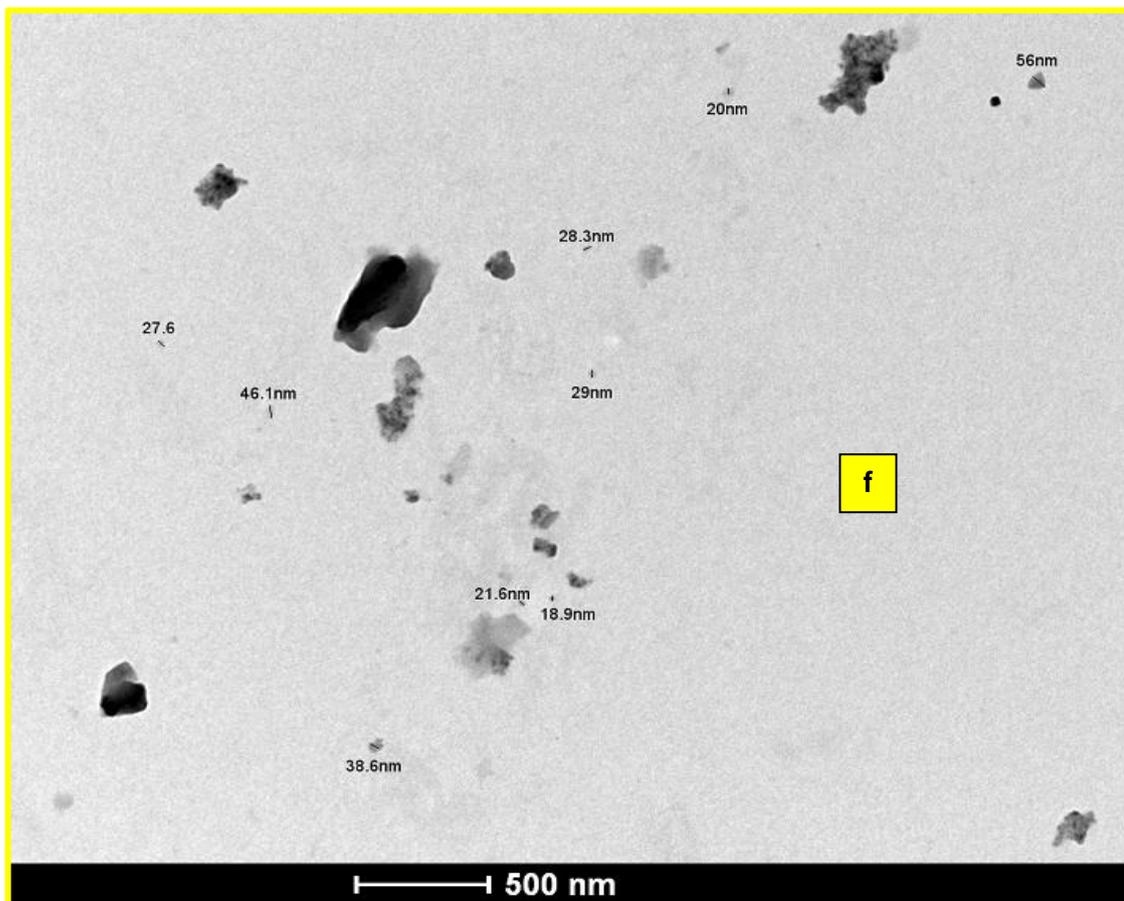
As imagens da análise de MET referentes à Amostra 2 são mostradas na figura 73 (a), (b), (c), (d), (e) e (f). Nesta amostra também conseguiu-se visualizar partículas de tamanhos nanométricos, micrométrico e alguns aglomerados com formatos esféricos, que confirmou as observações feitas na análise do MEV no INTM.

Imagens TEM também podem ser usadas para julgar se boa dispersão foi alcançada ou se a aglomeração está presente no sistema (**B. AKBARI et al., 2011**).

Figura 73 - Resultados da Análise TEM para a Amostra 2 (a), (b), (c), (d), (e) e (f)





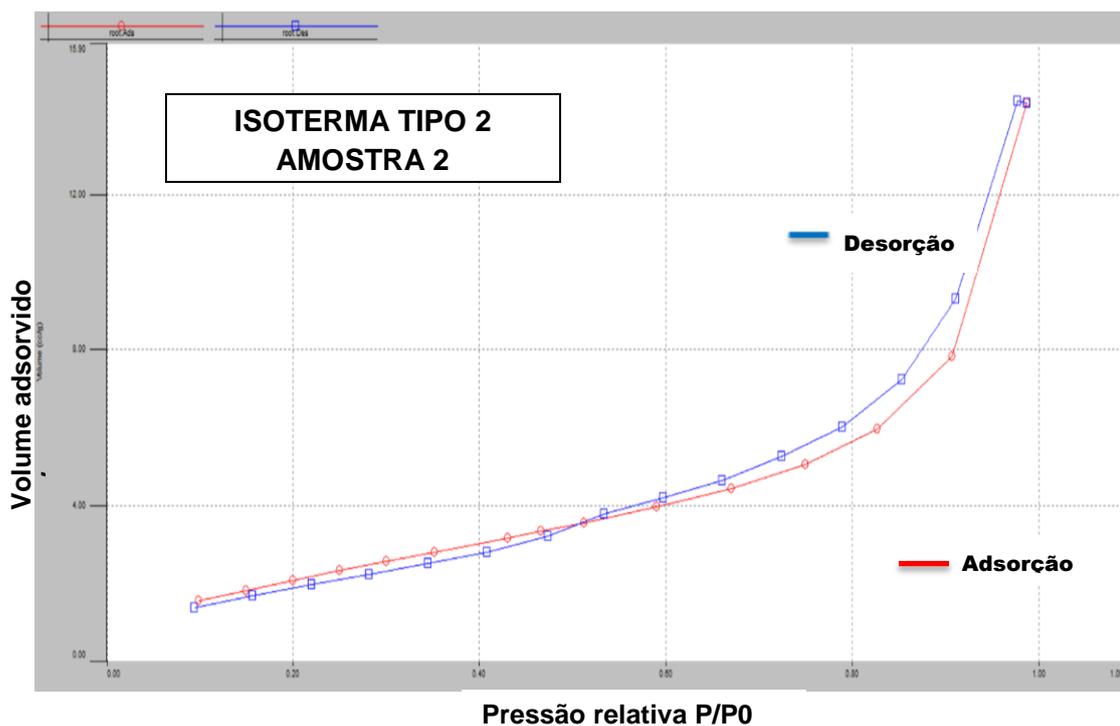
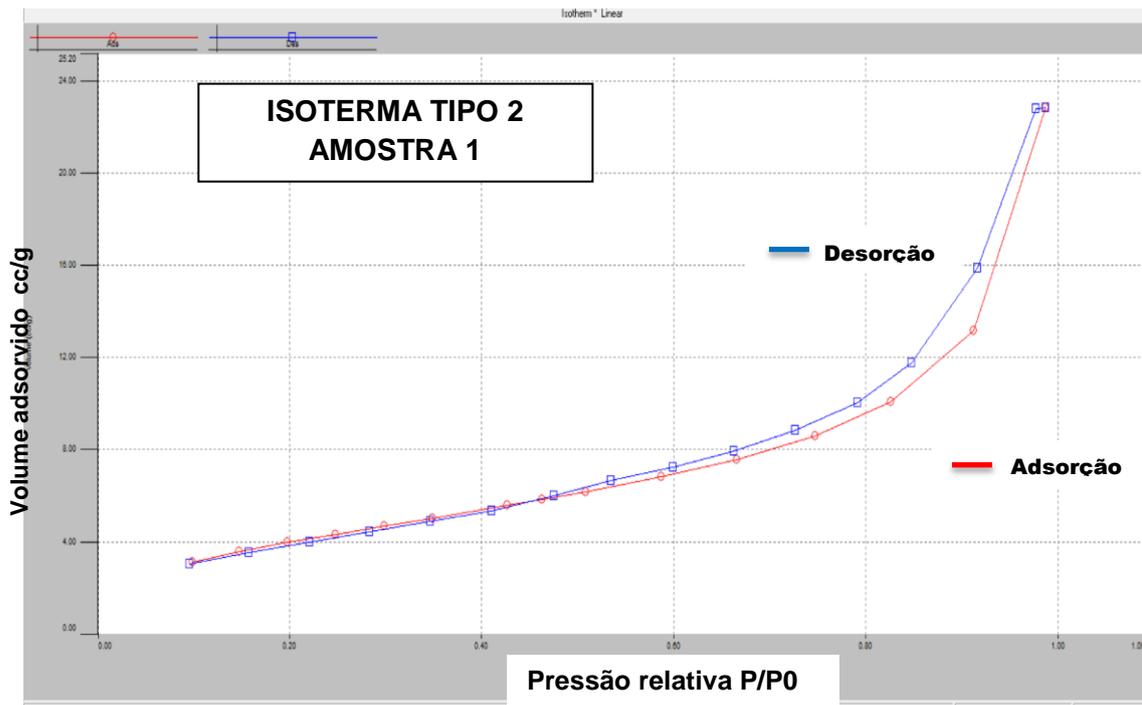


Fonte: A Autora

4.8 MÉTODO DE BET (BRUNAUER, EMMETT E TELLER)

Na figura 74 são apresentadas as isotermas encontradas para as Amostras 1 e 2, na análise BET. As isotermas foram do tipo II, características de material não poroso (ROUQUEROL *et al.*, 1999).

Figura 74 - Isotermas **tipo II**, características de materiais não porosos, das Amostras 1 e 2



Fonte: A Autora

Isotermas do tipo II são as mais comuns de serem encontradas em medidas de adsorção e ocorrem em sistemas não porosos e macroporosos.

Na Tabela 17 são apresentados os valores dos resultados da análise BET para a área superficial específica, o volume específico de poros e o diâmetro do poro. Na última coluna encontram-se os valores dos diâmetros médios da partícula para cada amostra.

Tabela 17 - Resultados da Análise de BET

AMOSTRA	SSA (m ² /g) Área superficial específica	Vp (cm ³ /g) Volume específico de poros	Dp (nm) Diâmetro do poro	Diâmetro Médio da partícula (nm)
AM1 (bassanita)	3,312	0,0353	1,78	663,59
AM2 (gipsita)	2,016	0,0217	2,05	1287

Fonte: A Autora

Segundo (ROUQUEROL *et al.*, 1999) o sólido não poroso apresenta baixa área superficial específica e baixo volume específico de poros. As amostras estão enquadradas nesta definição.

Segundo a IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry (União Internacional de Química Pura e Aplicada), os poros apresentam a classificação por tamanho mostrada na tabela 18.

Tabela 18 - Classificação dos Poros segundo seu diâmetro

Classificação	Diâmetro (nm)
Microporo	$\phi < 2,0$
Mesoporo	$2,0 < \phi < 50,0$
Macroporo	$\phi > 50,0$

Fonte: IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry

A análise do Método de BET forneceu valores pequenos de áreas de superfície específica, demonstrando assim um diâmetro médio micrométrico. Devido ao pequeno volume de poros e ao seu diâmetro nanométrico, as amostras se

mostraram não-porosas, fato comprovado pelas isotermas obtidas, que foram do tipo II. Se as partículas não se ligarem muito bem, então o gás acessa a maior parte da área de superfície do pó e fornece uma boa medida do real tamanho de partícula independente da aglomeração. Este é o tamanho das partículas primárias de que o aglomerado é composto (B. AKBARI et al., 2011).

4.8.1 Cálculo do Diâmetro da Partícula para as duas Amostras

Considerando-se as partículas esféricas e usando-se a seguinte equação:

$$d_{BET} = 6/SSABET \rho$$

pode-se calcular o diâmetro médio das partículas das amostras 1 e 2. Considerou-se a Amostra 1 como sendo bassanita, devido ao resultado da difração de raio X e espectroscopia de infravermelho e a Amostra 2 como sendo gipsita, deviso também aos resultados obtidos na difração de raios X e espectroscopia de infravermelho. A densidade de cada amostra foi considerada como sendo 2,73 g/cm³ para a amostra 1 e 2,31 g/cm³ para a amostra 2. Tomando-se os dados encontrados para a área de superfície específica pela análise do BET, Tabela 4-9, tem-se:

AMOSTRA 1 (bassanita)

$$\rho = 2,73 \text{ g/cm}^3$$

$$SSABET = 3,312 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$d_{BET} = 6/SSABET \rho$$

$$d_{BET} = \frac{6}{\quad \quad \quad}$$

$$3,312 \text{ m}^2/\text{g} \times 2,73 \text{ g/ } 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$d_{BET} = \mathbf{663,59 \text{ nm}}$$

AMOSTRA 2 (gipsita)

$$\rho = 2,31 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{SSABET} = 2,016 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$\text{dBET} = 6/\text{SSABET } \rho$$

$$\text{dBET} = \frac{6}{2,016 \text{ m}^2/\text{g} \times 2,31 \text{ g} / 10^{-6} \text{ m}^3}$$

$$\text{dBET} = 1287 \text{ nm}$$

5 CONCLUSÕES

A ciência e a tecnologia da nanoestrutura, área interdisciplinar da atividade de pesquisa e desenvolvimento, tem potencial de revolucionar as formas pelas quais os materiais e produtos são criados e o alcance e a natureza das funcionalidades que podem ser acessadas. Este fato motivou a realização do presente estudo para avaliar a potencialidade de produção de nanoparticulados de gesso-alfa em escala industrial utilizando o processo industrial hidrotérmico atualmente em uso no Polo Gesseiro do Araripe, uma vez que o gesso é um dos principais produtos e atividade econômica de Pernambuco. Ademais, através da revisão de literaturas sobre a síntese de nanoparticulados com dimensões menores de 100 nm, verificou-se que o processo hidrotérmico é um dos processos utilizados para a síntese de nanoparticulados dos variados tipos de materiais. Assim sendo, para execução do presente estudo, partiu-se da hipótese que o processo hidrotérmico atual e em operação no Polo Gesseiro do Araripe já produz nanoparticulados de gesso-alfa, mas num volume extremamente pequeno porque as condições de síntese do gesso-alfa pelo processo hidrotérmico estão ajustadas para nucleação e crescimento visando a produção de cristais de gesso-alfa bem cristalizados e de dimensão de alguns milímetros de comprimento. Entretanto, para comprovar a hipótese que já há a síntese de nanoparticulados de gesso-alfa no Polo Gesseiro do Araripe, inicialmente, procurou-se a estudar os particulados sólidos de menor dimensão sintetizados pelo processo hidrotérmico no Polo Gesseiro do Araripe. Após analisar o processo de síntese hidrotérmico do Polo Gesseiro do Araripe, notou-se que os particulados sólidos de gesso-alfa de menor dimensão poderiam estar no efluente após o processo de separação por centrífuga do gesso-alfa da solução de síntese. A solução do efluente coletada era de altíssima transparência, que secada por dois processos. Os particulados sólidos obtidos foram caracterizados pelas técnicas avançadas de caracterização de materiais tais como difração de raios-X, fluorescência de raios-X, microscopia eletrônica de varredura acoplado com EDS, microscopia eletrônica de transmissão, análise térmica por TG/DTA e TG/DSC, tratamento térmico, espectroscopia de infravermelho, método BET. A partir de resultados e de suas análises, as seguintes conclusões foram obtidos.

A caracterização das amostras de pó pela técnica de difração de raios-X de alta resolução indicou que tanto Amostra 1 como Amostra 2 são cristalinos e pela agudez dos picos de difração, indica uma boa cristalização, com tamanho dos cristalitos de 13,2nm para a Amostra 1 e 52,8 nm para a Amostra 2. Para a determinação das fases cristalinas presentes, análise química foi realizada por fluorescência de raios-X com WDS e detectou elementos químicos comumente encontrados no gesso-alfa e na gipsita: cálcio, enxofre e oxigênio como principais componentes e também concentrações de traços de Na, Mg, Al, Si, P, K, Mn, Cr, Fe, Ni, Br e Sr. A presença de Cl foi detectada somente na Amostra 2, que foi obtido pela liofilização. Em termos de identificação, a Amostra 1 apresentou picos característicos essencialmente de gesso-alfa. Por outro lado, a Amostra 2 apresentou picos de difração de raios-X característicos essencialmente de gipsita. A mesma conclusão sobre a estrutura cristalina foi obtida através da análise por espectroscopia de infravermelho.

Na análise por MEV observou-se uma grande heterogeneidade na morfologia de particulados, variando de dimensões micrométricas a nanométricas. A análise dos elementos químicos por EDS detectou nos particulados analisados principais componentes do gesso e da gipsita: cálcio, enxofre e oxigênio. Com respeito a observação de nanoparticulados com aumento de 150 mil vezes de aumento e sua análise química, a presença de cálcio e enxofre, que são principais componentes do gesso-alfa e gipsita foram confirmados. Em comparação com as imagens de nanoparticulados por MEV, as imagens de nanoparticulados por MET são bem mais definidas, que mostrou que as dimensões de nanoparticulados são polidispersivos.

A análise termogravimétrica por TG/DTA e por TG/DSC permitiu avaliar efeito termodinâmico em amostras sintetizadas pelo processo hidrotérmico visando a produção de gesso-alfa. Inicialmente, indicou uma perda de massa nas Amostra 1 e na Amostra 2 devido a perda de água de cristalização, sendo maior na Amostra 2. Amostras 1 e 2 tratadas termicamente à 500 C e 800 C, essencialmente são cristalinas e análise por difração de raios-X e são formadas por anidrita. Diferente do comportamento termodinâmica em comparação com a gipsita natural e selenita, as amostras 1 e 2 não apresentaram picos exotérmico de transformação de anidrita III para anidrita II.

Com respeito análise dimensional dos particulados, à distribuição granulométrica dos particulados, análise por DLS por difração de raios-X, BET, conhecendo o comprimento de onda dos raios-X e a largura do pico de difração à meia altura, o tamanho médio dos cristalitos foram calculados pela equação de Scherrer e o tamanho médio do cristalito foram de 13,2 nm e 52,8 nm para amostras 1 e 2; respectivamente. Dimensões obtidos com DLS e BET foram da ordem de micrométricas a milímetros. Ademais, o método de BET indicou que os particulados analisados apresentam baixa porosidade.

Para realizar o presente estudo, partiu-se da hipótese que no efluente do processo industrial hidrotérmico para a produção de gesso-alfa no Polo Gesseiro do Araripe poderia haver a presença de nano particulados de gesso-alfa. Através das análises por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão foi mostrada a presença de nano particulados. Pela possibilidade de ajustar as condições de síntese de gesso-alfa pelo processo hidrotérmico no Polo Gesseiro do Araripe, conclui-se que há uma grande potencialidade de produzir nano particulados de gesso-alfa em escala industrial no Polo Gesseiro do Araripe.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Embora já exista no Polo Gesseiro do Araripe o processo de síntese hidrotérmico de gesso-alfa para produção em escala industrial e sua comercialização, através de realização do presente estudo, que visou avaliar o potencial de produzir nano particulados de gesso-alfa em escala industrial a partir de processo de síntese hidrotérmico no Polo Gesseiro do Araripe, vários estudos e testes ainda devem ser realizados. Como alguma das sugestões para trabalhos futuros:

1. Previamente, através do conhecimento sobre o processo de síntese hidrotérmico do Polo Gesseiro do Araripe, realizar um estudo sistemático por simulação numérica para avaliar as condições que o processo industrial atual devem ter para sintetizar nano particulados de gesso-alfa monodispersivo,
2. Para validar as condições simuladas numericamente, sintetizar nano particulados de gesso-alfa em escala laboratorial e piloto variando as condições de síntese num autoclave de escala laboratorial e de piloto,
3. Avaliar as propriedades mecânicas, físicas e químicas de nano particulados de gesso-alfa.
4. Compreender o porquê os particulados sólidos obtidos a partir do efluente pelo processo de liofilização apresentaram estrutura cristalina essencialmente de gipsita,
5. Realizar estudos com HR-TEM de modo a determinar a estrutura cristalina de nanoparticulados se são nano-gesso ou não.
6. Avaliar a toxicidade do nanoparticulados de gesso-alfa sintetizado pelo processo hidrotérmico industrial e impactos ambientais, desempenho do material ao longo do tempo,
7. Em função da pureza do nanoparticulado de gesso-alfa, avaliar baseado na norma norte-americada ASTM F2224, se o gesso e a gipsita poderiam ser utilizados em implantes cirúrgicos,

REFERÊNCIAS

- ALAGARASI, A. Introduction_to_Nanomaterials. **Net**. Madras, India, 2011. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/259118068_Chapter_-_INTRODUCTION_TO_NANOMATERIALS. Acesso em: 15 nov. 2018.
- ANGELERI, F.B.; CARDOSO, S.R.; SANTOS, P. S. As Gipsitas brasileiras e sua aplicação como gesso na indústria cerâmica-Parte II, **Cerâmica**, 29 (157), p.23-28, 1983.
- ANTUNES, R. P. N.; JOHN, V. M.. Influência da cal hidratada nas pastas de gesso endurecidas. In: Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído, VIII, 2000, Salvador/BA. **Anais** [...] Salvador: ANTAC, 2000.
- ANTUNES, R.P. N. **Estudo da cal hidratada nas pastas de gesso**. Dissertação (Mestrado em Construção Civil). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.
- ASKELANO, O.R. **-The Science and Engineering of Materials**. Wadsworth, Inc., Belmont, USA, p.762, 1984.
- B. AKBARI; M. PIRHADI TAVANDASHTI; M. ZANDRAHIMI. Particle Size Characterization of Nanoparticles – a Practical Approach. **Iranian Journal of Materials Science & Engineering**, Vol. 8, Número 2, p. 48-56, 2011.
- BALTAR, C. A. M.; BASTOS, F. F. e LUZ, A. B. **Rochas & minerais industriais: gipsita**. 2. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, p.989, 2008.
- BALTAR, C.A.M.; BASTOS, F.F.; LUZ, A.B. **Diagnóstico do polo gesseiro de Pernambuco (Brasil) com ênfase na produção de gipsita para a fabricação de cimento**. Universidade Federal de Pernambuco. Departamento de Engenharia de Minas. 2003. p.1-10. Disponível em: http://www.minas.upm.es/relext/Red-Cyted-XIII/web-imin/MAGALHAESCarlos_IVIBERMAC.pdf. Acesso: 12 de maio 2017.
- 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, v. 01, p. 254 e 769-776.
- BAOHONG GUAN; QINGQING YE; JIALI ZHANG; WENBIN LOU; ZHONGBIAO WU. Interaction between α -calcium sulfate hemihydrate and superplasticizer from the point of adsorption characteristics, hydration and hardening process. **Cement and Concrete Research**, Volume 40, Issue 2, p. 253-259, 2010.
- BAOHONG GUAN; GUANGMING JIANG; ZHONGBIAO WU; BAO KONG; JINGWEI MAO. Preparação de Sulfato de Cálcio Hemidrato de Di-hidrato de Sulfato de Cálcio em Solução Metanol-Água em Condições Leves. **Jornal da Sociedade Americana de Cerâmica** 94 (10), p. 3261 – 3266, 2011.

BARUAH, Sunandan; DUTTA. Joydeep. Hydrothermal growth of ZnO nanostructures. **SCIENCE AND TECHNOLOGY OF ADVANCED MATERIALS, Sci. Technol. Adv. Mater.** Vol. 10, Número 1, (18pp), 2009.

BENACHOUR, M.; PERES, L.S.; SANTOS, V. **Gesso: aplicação na construção civil.** SEBRAE, Recife, Brasil, 2008.

BERNSTEIN, J., **Crystal Polymorphism, Engineering of Crystalline Materials Properties,** Springer Netherlands, p.87, 2008.

BETINA Giehl Zanetti-Ramos; TÂNIA Beatriz Creczynski-Pasa O Desenvolvimento da Nanotecnologia: Cenário Mundial e Nacional de Investimentos. **Rev. Bras. Farm.** 89(2), p. 95-101, 2008.

BLEICHER, L.; SASAKI, J.M. **Introdução à Difração de Raios-X em Cristais.** Universidade Federal do Ceará, p.1-19, 2000.

BUENO, W. A. **Manual de espectroscopia Vibracional.** São Paulo: Mc Graw-Hill, 1990.

BUSHUEW N., MASELNNIKOW B.M. & BORISOV V. M. Phase transformations in the dehydration of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. **Russ. J. Inorg. Chem.** Vol. 28, p. 1404, 1983.

BYRAPPA K. **Hydrothermal Growth of Crystals.** Oxford, UK: Pergamon Press, 1992.

BYRAPPA K. and YOSHIMURA M. **Handbook of Hydrothermal Technology, A Technology for Crystal Growth and Material Processing.** New Jersey: Noyes, 2001.

BYRAPPA. K.; YOSHIMURA, M. **Hydrothermal Technology.** 2. Ed. Oxford, UK: Elsevier, 2013.

CALLISTER Jr. W. D.; RETHWISCH, David G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução.** 9. ed. São Paulo: LTC, 2016.

CANUT, Mariana Moreira Cavalcanti: **Estudo da Viabilidade do Uso do Resíduo Fosfógeno como Material de Construção.** 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.

CHANG, H.; HUANG, P. J.; HOU, S. C. Application of thermo Raman Spectroscopy to study dehydration of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. *Materials Chemistry and Physics*, vol. 58, p. 12-19, 1999.

CHRISTIANSEN, R.L.: **Mechanisms and Kinetics of Hydrate Formation.** *Annals of the New York Academy of Sciences*, v. 715, p. 283, 1954.

CINCOTTO, M.A.; AGOPYAN, V.; FLORINDO, M.C. **O gesso como material de construção – Composição Química** (1ª Parte), Tecnologia das Edificações. São Paulo: Editora PINI, 1988.

COATES, J. Interpretation of infrared spectra, A practical approach. **Encyclopedia of Analytical Chemistry**, USA: Ed. R.A. Meyers. John Wiley & Sons Ltda., p. 10815-10837, 2000.

COSTA E SILVA, A.C.G.: **Contribuição ao Estudo termocinético do Processo Reacional de Formação do Gesso-Alfa em meio Aquoso**. 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2001.

CULLITY, DAVID B.: **Elements of X-Ray Diffraction**. 2. Ed. Indiana, USA: Addison – Wesley Publishing Company, 1978.

DANA, J.D. **Manual de Mineralogia**. 4. ed. vol.1. São Paulo: Ao Livro Técnico, USP, 1969.

DE ARAÚJO, S. M. S. **O Polo Gesseiro do Araripe: Unidades Geo-Ambientais e Impactos da Mineração**. 2004. Tese (Doutorado em Ciências, Área de Administração e Política de Recursos Minerais), Universidade Estadual de Campinas/UNICAMP, Campinas, 2004.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura : aplicações e preparação de amostras : materiais poliméricos, metálicos e semicondutores** [recurso eletrônico]. Porto Alegre : EDIPUCRS, 60 p., 2007.

DENARI, G. B., CAVALHEIRO, E. T.G.: **Princípios e Aplicações de Análise Térmica**, 1. ed. São Paulo: Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos 40 p., 2012.

DOMÍNGUEZ, L.V. e SANTOS, A.G. **Manual del Yeso**. Madrid: Asociación Técnica y Empresarial del Yeso (ATEDY), 2001.

DURAN, Nelson; MARCATO, Priscyla D.; TEIXEIRA, Zaine. **Nanotecnologia e Nano biotecnologia: Conceitos Básicos**. Campinas: Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2011.

ALEKSEY, Eremin; ANDREY Pustovgar; STANISLAV Pashkevich; IRINA Ivanova ; ANASTASIA Golotina. Determination of Calcium Sulfate Hemihydrate Modification by X-ray Diffraction Analysis. **Procedia Engineering**, Moscou, Volume 165, p. 1343-134, 2016.

FALK, Gilberto da Silva. **Síntese e Processamento de Pentóxido de Nióbio e Óxidos Mistos de Nióbio e Titânio Nanoparticulados e Estudo de suas Propriedades Fotocatalíticas**. 2017. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

FERREIRA, Fernanda Cavalcanti. **Estudo de Caracterização do Gesso para Revestimento Produzido no Polo Gesseiro do Araripe**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2017.

F. M. C. OLIVEIRA, L. E. P. BORGES, E. B. MELO, M. L. S. C. BARROS, Características Mineralógicas e Cristalográficas da Gipsita do Araripe. **Holos**, Natal, ano 28, vol. 5, p. 71 - 82, 2012.

FIAMMA, Raphaela da Silva Silvestre. Pastas à base de Sulfato de Cálcio para Aplicação em Cimentação de Poços de Petróleo. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

GARTNER, E. M. Cohesion and expansion in polycrystalline solids formed by hydration reactions — The case of gypsum plasters. **Cement and Concrete Research**, França, vol. 39, p. 289–295, 2009.

HAIJOUJI A.E. & M. Murat Strength development and hydrate formation rate, investigation on anhydrite binders. **Cem. Concr. Res.**, vol. 17, p. 814–822, 1987.

HAMAN, S.D. Properties of electrolyte solutions at high pressures and temperatures. **Physics and Chemistry of the Earth**, Melbourne, vol. 89, p. 13 - 14, 1981.

HAND R.J. Calcium sulphate hydrates: A review. **Br.Ceram. Trans. Journal**, Londres, Ano 3, vol. 96, p. 116–120, 1997.

HINCAPIÉ HENAO, Ângela Maria. **Efeito de substâncias retardadoras de pega nas propriedades do gesso de construção**. 1997. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.

HULLMAN, A. Measuring and assessing the development of nanotechnology. *Scientometrics*. **Jointly published by Akadémiai Kiadó**, Budapest, Vol. 70, No. 3, p. 739–758, 2007.

JEEVANANDAM, Jaison; BARHOUM, Ahmed; CHAN, Yen S.; DUFRESNE, Alain; DANQUAH, Michael K. Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations. **Beilstein J. Nanotechnol.**, Sarawak, Malásia, ano 9, p. 1050–1074, 2018.

KANNO, W.M. **Propriedades Mecânicas do gesso de Alto Desempenho. 2009**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) –Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

KAPIL Gupta, SHUBRA Singh, AND M. S. Ramachandra Rao Direct and Facile Room-Temperature Synthesis of Nanocrystalline Calcium Sulfate Dihydrate (Gypsum), **Cryst. Growth Des.**, Madras, Índia, 16(6), p. 3256–3261, 2016.

KARNI, J.; KARNI, E. Gypsum in Construction: origin and properties. **Materials and Structures**, Suíça, vol. 28, n. 176, p.92-100, 1995.

KIPPAX, P. Measuring Particle Size Using Modern Laser Diffraction Techniques, **Paint & Coatings Industry Magazine**, UK, vol. 21, n. 8, p. 42-47, 2005.

K.K.S.Melo, A.P.C. Lima, M.C.Santana, V.C.P.Andrade, A.L.C.Braga, K.V.Correia Caracterização Química e Mineralógica dos Resíduos da Mineração de Gipsita no Semiárido Pernambucano, **HOLOS**, Natal, Ano 33, Vol. 06, 2017.

KLOPROGGE, J.T.; FROST, R. L. Raman microscopy at 77 K of natural gypsum $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **Journal of Materials Science Letters**, vol. 19, p. 229-231, 2000.

KYUNG-MIN, Song, JONATHAN, Mitchell, LYNN F. Gladden. Observing Microstructural Evolution During Plaster Hydration Diffusion Fundamentals, **Journal for the Basic Principles of Diffusion Theory, Experiment and Application**, Cambridge, UK, vol. 10, p. 1 – 3, 2009.

KUZNETSOV Yu. G.; MALKING A.J.; MCPHERSON A. Atomic force microscopy studies of the nucleation and growth mechanisms of macromolecular crystals, **Journal of crystal Growth**, California, vol. 196, p. 489-502, 1999.

LAUDISE R. A. **The Growth of Single Crystals**. 1. ed. Englewood Cliffs, NJ: **Prentice-Hall International**, 1972.

LESTER, Ed; POLIAKOFF, Martyn; LI, Jun; GUY, Ben; TINSLEY, Nick; BLOOD, Paul Scale up production of nanoparticles using hydrothermal synthesis. **TechConnect Briefs**, Nottingham, Vol. 4, p. 316 – 319, 2007.

LEUKEL S.; PANTHÖFER M.; MONDESHKI M.; SCHÄRTL W.; PLANA-RUIZ S.; TREMEL W. Calcium Sulfate Nanoparticles with Unusual Dispersibility in Organic Solvents for Transparent Film Processing, **Langmuir**, Mainz, Alemanha, 34(24), p. 7096-7105, 2018.

LEWRY, A. J.; WILLIAMSOM, J. The setting of gypsum plaster – Part III – The effect of additives and impurities. **Journal of Material Science**, UK, vol..29, p. 6085-6090, 1994.

LOBACHEV A. N. **Crystallization Processes under Hydrothermal Conditions**.1. ed. New York: Consultants Bureau, 1973.

Luciano Peres; Josias Inojosa de Oliveira Filho; Hildeberto Alencar. **Potencialidades do Pólo Gesseiro do Araripe**. In: Simpósio Polo Gesseiro do Araripe: Potencialidades, Problemas e Soluções, 2014, Recife, PE.

MALISKA, Ana Maria. **Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise** Universidade Federal de Santa Catarina, LABORATÓRIO DE CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E ANÁLISE DE IMAGENS – LCMAl, p. 1 -97, 2013.

MANDAL, K.P.; MANDAL, T.K. Anion Water in Gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and Hemihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$). **Cement and Concrete Research**, Noida, India, Vol. 32, p. 313-316, 2002.

MANRICH, S.; ZANOTTO, E.; HAGE JR. E. Aplicabilidade da Teoria Clássica de Nucleação Modificada (CO-CNT) à Cristalização de Polímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, p. 15 – 20, Jan/Mar - 1992.

MARCONE, Glauciene Paula de Souza. Nanotecnologia e Nanociência: Aspectos Gerais, Aplicações e Perspectivas no Contexto do Brasil. **Perspectivas da Ciência e Tecnologia**, Rio de Janeiro, vol.7, n. 2, 2015.

MAY, Alexandre **Nanotecnologia na Sociedade de Risco**. 2007. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Direito) - Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul/RS, 2007.

MONÇÃO Júnior, A. R. **Otimização das Condições Experimentais na Desidratação da Gipsita para obtenção de um Gesso Beta Reciclável**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Católica de Pernambuco, Recife, 2008.

MORAIS, Jorge Fernandes de. **Aplicações da Nanotecnologia na Indústria da Construção: Análise Experimental em Produtos Cimentícios com Nanotubos de Carbono**. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2012.

MELO, Rafael Augusto Domingos Pessoa de **Estudo do Efeito de Aditivos nas Propriedades do Gesso Alfa Produzido em Meio Aquoso**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2013.

MNYUSIWALLA, Anisa; DAAR, Abdallah S; CANTOR, Peter A. Mind the gap: science and ethics in nanotechnology. . **Nanotechnology**, Toronto, vol. 14, n. 3, 2003.

MORGADO G., MASUREL L., RHODES Z., LESPIAT R., RÉTOT H., LEMARCHAND A. Kinetics of Plaster Hydration and Structure of Gypsum: Experiments and Kinetic Monte Carlo Simulations with Added Gypsum Seeds. **Journal of Crystal Growth**, Paris, vol. 507, p. 124–133, 2019.

MOURÃO, Henrique Aparecido de Jesus Loures. **Novas rotas para a Síntese Hidrotérmica de Nanoestruturas de Óxidos de Titânio**. 2012. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.

NAGATANI, T.; SAITO S.; SATO, M.; YAMADA, M. Development of an ultra high resolution scanning electron microscope by means of a field emission source and in-lens system. **Scanning Microscopy**, Tóquio, 1 (3), 901-909, 1987.

NAYANE Macedo Portela da Silva; YI Rong; FABIENNE Espitalier, FABIEN Baillon, ALAIN Gaunand. Solvothermal recrystallization of α -calcium sulfate hemihydrate:

Batch reactor experiments and kinetic modeling. **Journal of Crystal Growth**, Toulouse, França, vol. 472, p. 46–53, 2017.

NOLHIER, M. **Construire en Plâtre**. Paris: L'Harmattan, 1986.

NGUYEN T. K. THANH, N. MACLEAN, AND S. MAHIDDINE. Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution. **Chem. Rev. American Chemical Society**, Londres, 114 (15), p. 7610–7630, 2014.

OLIVEIRA, André Giorgi de. **Caracterização da Distribuição do Tamanho de Gotas em Emulsões Água e Óleo Utilizando Diferentes Técnicas de Medição**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, MG, 2010.

OLIVEIRA, C. H. e ARANHA, I. B. **Caracterização Mineralógica de Minérios Brasileiros de Gipsita**. In: XIX ENTMME, 2002, Recife, PE. **Anais [...]**. Recife, 2002, p. 603 – 609.

OLIVEIRA F. M. C., BORGES L. E. P., MELO E. B., BARROS M. L. S. C. Características Mineralógicas e Cristalográficas da Gipsita do Araripe. **HOLOS**, Natal, Ano 28, Vol 5, 2012.

OLIVEIRA M. A. C., SHINOHARA A. H. A experiência com Gás Natural/GLP no Polo Gesseiro do Araripe, PE. **Cerâmica**, Recife, vol. 60, p. 243-253, 2014.

OSTERWALDER N., LOHER S., GRASS R. N., BRUNNER T. J., LIMBACH L. K., HALIM S. C., STARK W. J. Preparation of nano-gypsum from anhydrite nanoparticles: Strongly increased Vickers hardness and formation of calcium sulfate nano-needles. **Journal of Nanoparticle Research**, Zurique, Suíça, vol. 9, p. 275–281, 2007.

PADILHA, Ângelo Fernando; AMBROZIO FILHO, Francisco. **Técnicas de Análise Micro estrutural**. 1. ed. São Paulo: Hemus Livraria, Distribuidora e Editora, 2004.

PADOVINI, D. S. S.. **Síntese e Caracterização de Nanopartículas de ZrO₂ por Rota Hidrotérmica**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2013.

PEREIRA, Pedro Leiz de Mendonça. **Estudo da Reação da Desidratação da Gipsita em Meio Aquoso num Reator de Batelada (PARR) para Produção de Gesso Alfa**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco - UFPE, Recife, 2012.

PEREIRA, E. B. **Perfil Analítico da Gipsita** Rio de Janeiro: DNPM - Ministério das Minas e Energias. Departamento Nacional da Produção Mineral, Boletim no. 15, 1973.

PERES, L.; BENACHOUR, M.; SANTOS, V. A. **Gesso: produção e utilização na construção civil**. Recife: SEBRAE. 2008.

PRATES, Ricardo Menezes. **Metodologia para Caracterização não Invasiva do Tempo de Enrijecimento do Gesso**. 2015. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Vale do São Francisco - UNIVASF, Juazeiro-BA, 2015.

RABENAU, A. The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry. **Angewandte Chemie**, Stuttgart, vol. 24, p. 1026–1040, 1985.

RAMACHANDRAN, V.S.; PAROLI, M.R.; BEAUDOIN, J.J.; DELGADO, A.H. **Gypsum and Gypsum Products in Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials**, Ontario, Canadá: Noyes Publications, 2002.

RIBEIRO, A. S. **Produção de Gesso Reciclado a Partir de Resíduos Oriundos da Construção Civil**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

RIDGE, M. J.; KING, G. A. Hydration of calcium sulphate hemihydrate in presence of calcium hydroxide. **Journal of Applied Chemistry and Biotechnology**, Victoria, Austrália, vol.27, p. 125-136, 1977.

ROBERTSON, J.D. *et al.* Purification of Nanoparticles by Size and Shape. **Scientific Reports**, Londres, vol.. 6, 2016.

RODUNER, E. Size Matters: Why Nanomaterials are Different. **Chemical Society Reviews**, Stuttgart, 35 (7), p. 583-592, 2006.

ROUQUEROL, J.; ROUQUEROL, F.; LLEWELLYN, P.; MAURIN, G.; SING, K. S. W. **Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications**. 2. ed. França: Academic Press - Elsevier, 2014.

SADA Abdalkhaliq Hasan Alyasri; IYAD Salim Alkroosh; PRABIR Kumar Sarker, Feasibility of producing nano cement in a traditional cement factory in Iraq. **Elsevier - Case Studies in Construction Materials**, Vol. 7, p. 91-101, 2017.

SANTANA, D. M de F. **Estudo de Obtenção de Água do Processo de Desidratação da Gipsita na Produção de Gesso**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Pernambuco,. Recife, 2008.

SANTOS, V. A. **Análise Cinética da Reação de Desidratação Térmica da Gipsita na Obtenção do Gesso Beta**. 1996. Tese (Doutorado em Engenharia de Sistemas Químicos e Informática) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.

SATAVA, V. Kinetics of dehydration of gypsum in liquid water. **Zem.-Kalk-Gips**, Wiesbaden, Alemanha, 24 (6), p.248-252. 1971.

SATAVA V. Equilibrium in system $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$. **Journal Am Ceram Soc**, Praga, 57 (9), p.385-387. 1974.

SCHMITZ, I. B. T. A.; TAVARES, Y. V. P. Estudo do desempenho da pasta de gesso com adição de seu resíduo como revestimento interno de paredes. *In*: VIII

Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas. 2009, Curitiba. **Anais [...]**. Curitiba: 2009, p. 1-18.

SHELBY, J. E. **Introduction to glass science and technology**. 2. ed. New York: The Royal Society of Chemistry, New York, 2005.

SINGH, N. B.; MIDDENDORF, B. Calcium sulphate hemihydrates hydration leading to gypsum crystallization. **Progress in Growth and Characterization of Materials**. Gorakhpur, India, vol. 53, p. 57-77, 2007.

SIEVERT T.; W. Wolter & N.B. Singh, Hydration of anhydrite of gypsum (CaSO₄.II) in a ball mill. **Cem. Concr. Res.**, vol.35, p. 623–630, 2005.

S. Lowell; JOAN E. Shields, **Powder Surface Area and Porosity**. 3. ed. New York: Springer-Science + Business Media, B.V., 1991.

SMITH, BRIAN C. **Infrared spectral interpretation: a systematic approach**. Ed. CRC Press, 1999.

S. M. S. de Araújo. **O Polo Gesseiro do Araripe: Unidades Geo-Ambientais e Impactos da Mineração**. 2004. Tese (Doutorado em Geociências) - Inst. Geoci. UNICAMP, Campinas, 2004.

SOARES J. P.; LEITE L. R. P.; SHINOHARA A.H.; SUGYIAMA K.; SUZUKI C. K. Caracterização dos Gessos-Alfa produzidos por Processo Hidrotermal e Calcinação sob Pressão de Vapor de Água pela Técnica de Difração de Raios-X de Alta Resolução. *In*: 49º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2005, São Pedro, SP. **Anais [...]**. São Paulo, 2005, p. 1 – 12.

SOARES, J. DA P. **Estudo Microestrutural do gesso-alfa produzido pelo processo hidrotérmico e calcinação a seco e sua influência nas propriedades mecânicas pós-hidratação**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2005.

SOBRINHO A., AMARAL A., DANTAS J. O., DANTAS J. R. **Gipsita. Balanço Mineral Brasileiro, Agência Nacional de Mineração, DNPM**, 2001.

SONG, K. M.; MITCHELL, J.; JAFFEL, H.; GLADDEN, L. F. Simultaneous monitoring of hydration kinetics, microstructural evolution, and surface interactions in hydrating gypsum plaster in the presence of additives. **J Mater Sci**. vol. 45, p.5282-5290, 2010.

SOPICKA-LITZER, M., **High-energy ball milling: Mechanochemical processing of nanopowders**. 1. ed. Cambridge, UK: Woodhead Publishing, 2010.

STUART, Bárbara. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. 1. ed. Sydney, Australia: John Wiley & Sons Ltd, 2004.

TAYLOR, H.F.W. **Cement chemistry**. 2. ed. New York: Thomas Telford Ltd, 1997.

TRIEWEILER, L. F. **Nano partículas: como Produzi-las em Escala Industrial.** 2009. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - UFRGS, Porto Alegre, 2009.

TRITSCHLER, U.; KELLERMEIER, Debus M.; C., Kempter A. e H. Cölfen H. Uma estratégia simples para a síntese de nanobastões de bassanita bem definidos. **CrystEngComm**, Alemanha, vol. 17, p. 3772 - 3776, 2015.

TROVÃO, Ana Paula Milagres. **Pasta de Gesso com Incorporação de Resíduo de Gesso e Aditivo Retardador de Pega.** 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.

WUNOERLICH, B. **Macromolecular Physics.** 1. ed. Vol. 2, Londres: Elsevier Inc., 1973.

YOSHIMURA, M.; SUDA, H. **Hydrothermal Processing of Hydroxyapatite: Past, Present, and Future**, *In: Hydroxyapatite and Related Materials Symposium*, 1993, São Francisco, California. **Anais [...]**. California, 1993, p. 45–72.

YOU, Peng; ZHU, Zhilong; BRAATZ, Richard D. ; MYERSON Allan S. Gypsum Crystallization during Phosphoric Acid Production: Modeling and Experiments using the Mixed-Solvent-Electrolyte Thermodynamic Model. **Ind. Eng, Chem. Res**, Cambridge, Vol. 54, p. 7914-7924, 2015.

WASEDA, Yoshio; MATSUBARA, EIICHIRO; SHINODA, Kozo, **X-Ray Diffraction Crystallography Introduction, Examples and Solved Problems.** 1. ed. Berlin: Springer, 2011.

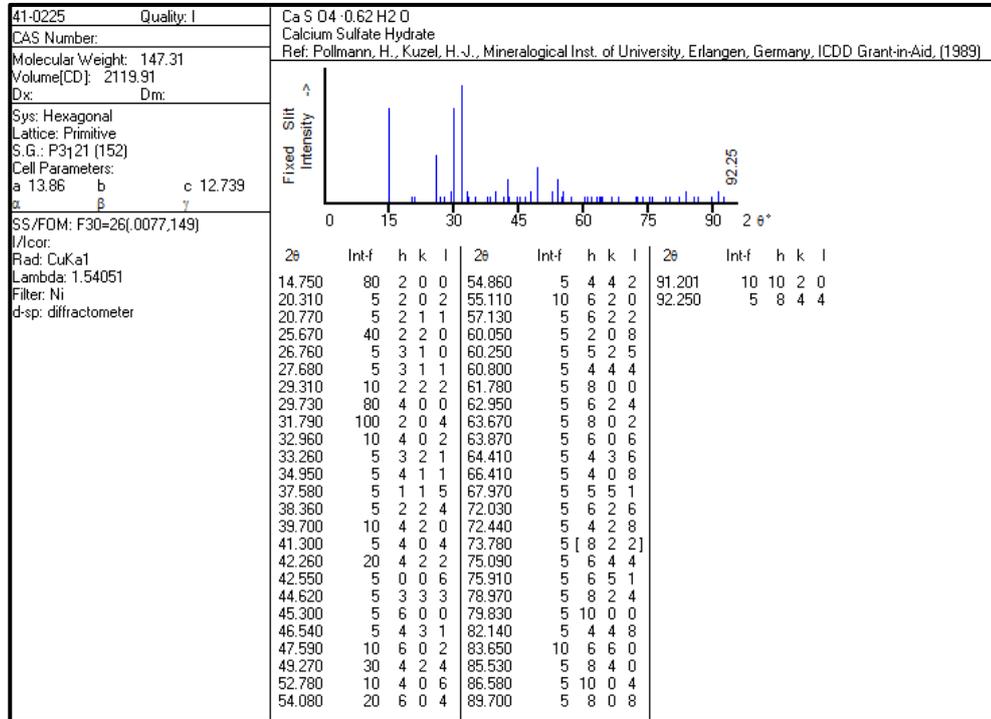
Xu C.H. Research and application of ceramic die materials. **Rare Metal Mater. Eng.** vol. 34, p. 262–265, 2005.

ZHAN G.D. & A.K. Mukherjee Processing and characterization of nanoceramic composites with interesting structural and functional properties. **Rev. Adv. Mater. Sci.** 10(3), p. 185–196, 281, 2005.

ZÜRZ, A., ODLER, I., THIEMANN, F., BERGHÖFER, K. Autoclave-Free Formation of α -Hemidrate Gypsum. **J. American Ceramic Soc.**, 74 (5), p. 1117 – 1124, 1991.

ANEXO A - BANCO DE DADOS DO COMPOLAB –DEMEC/CTG/UFPE

A-1



A-2

