

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

***AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS
PRÉ-MOLDADOS DE GESSO ALTERADOS
MICROESTRUTURALMENTE E ESTUDO DAS CAUSAS
DO AMARELAMENTO PÓS-PINTURA***

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**AUTORA: RENATA DOURADO PINHO
ORIENTADOR: Prof. Dr. ARMANDO HIDEKI SHINOHARA
CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. MANFRED OSWALD ERWIN SCHWARTZ**

RECIFE, DEZEMBRO DE 2003

P654a Pinho, Renata Dourado

Avaliação das propriedades mecânica dos pré-moldados de gesso alterados microestruturalmente e estudo das causas do amarelamento pós-pintura / Renata Dourado Pinho . - Recife: O Autor, 2003.
xi, 82 folhas , il. : figs., gráfs.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco.
CTG. Engenharia Mecânica, 2003.

Inclui bibliografia.

1. Pré-moldados de gesso – Propriedades mecânicas. 2. Gesso – Amarelamento pós-pintura. 3. Engenharia mecânica – Materiais de fabricação. I. Título.

UFPE

620.1 CDD (22.ed.)

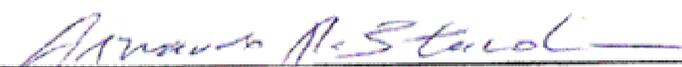
BCTG/2205-26

“AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS PRÉ-MOLDADOS DE GESSO ALTERADOS MICROESTRUTURALMENTE E ESTUDO DAS CAUSA DO AMARELAMENTO PÓS-PINTURA”

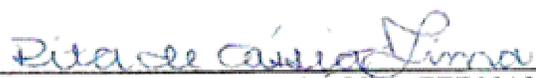
RENATA DOURADO PINHO

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA

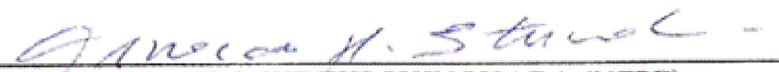
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: MATERIAIS E FABRICAÇÃO
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO
CURSO PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA/CTG/EOP/UFPE


Prof. Dr. ARMANDO HIDEKI SHINOHARA
ORIENTADOR/PRESIDENTE

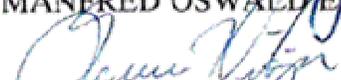

Prof. Dr. MANFRED OSWALD ERWIN SCHWARTZ (UFPE)
CO-ORIENTADOR


Profa. Dra. RITA DE CÁSSIA FERNANDES DE LIMA
COORDENADORA DO CURSO

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. ARMANDO HIDEKI SHINOHARA (UFPE)


Prof. Dr. MANFRED OSWALD ERWIN SCHWARTZ (UFPE)


Prof. Dr. SEVERINO LEOPOLDINO URTIGA FILHO (UFPE)


Prof. Dr. BELARMINO BARBOSA LIRA (UFPB)

AGRADECIMENTOS

Caro leitor,

Seja bem-vindo para o reconhecimento da *Avaliação das propriedades mecânicas dos pré-moldados de gesso alterados microestruturalmente e estudo das causas do amarelamento pós-pintura!*

Desde o início do mestrado até a defesa da dissertação, fiz percursos que em alguns momentos eram muito íngremes e tinham alguns obstáculos difíceis de serem superados, e em outros eram muito divertidos e compensadores. Para mim, a subida na montanha encerra-se no cume, e por ora é representado como desfecho dessa dissertação que agora se apresenta em suas mãos.

Embora durante a minha escalada existiram pessoas andando ao meu lado, ora a um nível mais alto para me puxar, ora a um nível mais baixo para me sustentar e evitar um tombo mais forte. Se você voltar três páginas, verá o nome do meu sábio orientador, *Prof. Armando Shinohara*, que com muita paciência deu as diretrizes necessárias à construção da rota dessa dissertação.

Agora percorra até o final do trabalho. Você deve encontrar as referências bibliográficas. Viu todos aqueles nomes? Pois é, todas essas pessoas, de alguma forma, também contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho. Isso é o que pode ser encontrado dentro do contexto da busca pelos conhecimentos técnico-científicos, o que não representa todo conhecimento adquirido.

Convido você a vir comigo e ver além destas páginas. Vou te apresentar a pessoas que, citadas ou não nas referências, também tiveram papel importante nessa trajetória. O *Prof. Manfred Schwartz* deu uma contribuição inestimável durante o planejamento dos experimentos, na execução e interpretação dos experimentos realizados no Departamento de Química Fundamental durante o transcorrer desta *aventura*. Sem mencionar que ele também ajudou muito a fazer as vias (lugar onde o escalador segue determinado caminho na rocha, geralmente previamente grampeada com pinos do primeiro escalador).

A *Erica Oliveira e a Joelma Soares*, sempre estiveram dispostas a ajudar por em prática minhas idéias mirabolantes e meus extensos experimentos. Por falar nisso... a *Ana Carolina Inojosa* também ofereceu segurança e me apoiou após algumas quedas na quinta costura (as vias são equipadas com grampos, e nesses o escalador passa uma costura para subir, caso caia ao subir a via ele pára no último grampo que costurou). As técnicas de laboratório *Rejane e Rita*. Elas têm uma contagiante alegria e disposição para ajudar. *As duas* colaboraram muito na hora da execução dos experimentos realizados em Araripina – PE.

Agora vou te levar a um lugar freqüentado por todos os alpinistas, ao menos destas redondezas. Essa paisagem é a *Biblioteca do CTG*, onde encontramos a *Ceci*, que colaborou para a aquisição das referências que você já deu uma olhada, e a *Geane*, que contribuiu com os seus conhecimentos na hora de tornar essa dissertação publicável. Encontramos também por essas redondezas, a *Conceição e a Lindalva* que com muita simpatia e presteza socorrem os aflitos aventureiros que ali acampam. Avançando um pouco mais, encontramos o *NEG-LABISE*. Nesse prédio trabalham a *Profª. Valderez Ferreira* e sua equipe. Eles colaboraram durante a caracterização dos materiais utilizados com a técnica de fluorescência de Raios-X.

Já que estamos por esses arredores, vamos subir a montanha mais um pouco? Avistamos o *SENAI-PE*, instituição que forneceu minha bolsa, e que delegou ao *Centro de Treinamento da Construção Civil* a função de atuar como parceiro e ajudar a tornar essa escalada realidade.

Mais adiante estão *Camila, Erwin, Gisele, Reginaldo, Juliana, Akihiro, Carlos, Adelita, Paulo* e, tantos outros. Esses *meus colegas de mestrado* ajudaram na hora de “pegar no pesado”, tornando o pesado menos pesado. Onde estão *Janaína e Emmanuel*? Eles fizeram outro percurso, decidiram subir as suas próprias montanhas e hoje estão subindo uma mais íngreme: o doutorado.

As três parceiras de viagem *Cristiane, Fabiana e Mônica* sempre me incentivaram para garantir que esse *desafio* chegasse a bom termo.

O companheiro de todas as horas *Alec* colaborou para a manutenção da minha sanidade mental seqüestrando-me, literalmente, da imensidão do estresse diversas vezes. Ele esteve presente na bonança e nas tempestades durante a subida, e com suas palavras de incentivo, colaborou para que eu contemplasse as lindas paisagens do caminho. Sua generosidade é traço de família, e que família! *Sr. Edvaldo, D. Valdenice* me adotaram, e ofereceram estadia a qualquer hora.

Agora quero te apresentar a um exército que se mobilizou em meu favor: minha família, pois independente de qual caminho eu iria trilhar, eles sempre me incentivaram, e mesmo sob fortes tempestades, não permitiram que eu tivesse ferimentos graves. As minhas irmãs *Karina, e Érika*. Elas também fazem parte da minha fidelíssima equipe de apoio irrestrito liderada por um verdadeiro batalhão. Eles são meu pai *Diógenes*, minha mãe *Eliane* e minhas tias *Silvia e Elizabeth* que nunca mediram esforços para realizar os sonhos de suas filhas e filhas-sobrinhas.

Para finalizar, caro alpinista, os guias lá no alto são *Alice, Beatriz, Hugo, Hilda, Genoveva*, que já não estão mais presentes neste batalhão da Terra, mas em compensação de onde estão, possuem visão aguçada, e formam uma eterna proteção. Por último e o principal companheiro *Deus*, que acima de todos cooperou comigo renovando sua misericórdia todas as manhãs e me estimulando no desejo de desafiar meus próprios limites para atingir o cume da montanha e os ápices da vida.

Agora que você já foi apresentado a toda essa gente que ajudou a fazer a dissertação que você lê, espero que a mesma seja do seu agrado.

Boa Escalada...

RESUMO

Pré-moldados de gesso são largamente utilizados na construção civil para o acabamento do interior devido a interessantes propriedades acústicas, térmicas, elétricas e, principalmente, por ser um produto de custo relativamente baixo.

No Pólo Gesseiro Pernambucano, localizado na Região de Araripe, semi-árido nordestino, é produzido anualmente mais de 600 mil toneladas de gesso, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, que corresponde a 85% da produção nacional. Além da produção de gesso a partir do processo de calcinação da gipsita, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, hoje existem no Pólo Gesseiro mais de 200 fábricas de pré-moldados, e um dos principais produtos é a placa de gesso, que possui uma dimensão de $60 \times 60 \text{ cm}^2$ e pesa em torno de 6 kg. Os pré-moldados de gesso são produzidos através de processo de hidratação do gesso utilizando moldes específicos, entretanto sua maior aplicação na construção civil está limitada devido ao seu peso excessivo e, além disso, após a pintura, pode apresentar manchas amareladas de natureza ainda desconhecida.

O pré-moldado de gesso é um material frágil, que possui uma boa resistência à de compressão, mas baixas resistências à flexão e ao impacto. Sabe-se que as características mecânicas dos pré-moldados de gesso dependem de diversos fatores, tais como: a natureza do gesso utilizado (gesso- α e β) e o processo da preparação: consistência (relação de água/gesso em peso) e a presença de aditivos. Visando uma melhoria das propriedades mecânicas dos pré-moldados de gesso, particulados, fibras naturais e sintéticas, e aditivos químicos são adicionados a práticas atuais de fabricação dos mesmos. No entanto, a introdução dessas novas substâncias nos pré-moldados de gesso reflete na elevação de custo do produto final e introduz a necessidade de reciclagem dos pré-moldados após o uso.

Neste trabalho, as propriedades mecânicas dos pré-moldados de gesso- β tratados termicamente e aditivados com gesso- α , partículas de gipsita e anidrita-III foram avaliadas através de ensaios de compressão e flexão, medidas de densidade, espectrofotometria de infravermelho, difração e espalhamento de raios-X. No total, 1224 amostras de blocos de pré-moldados de gesso foram preparadas em laboratório. Na preparação de blocos, a consistência (relação água/gesso) foi variada entre 0,4 a 1. Os ensaios de compressão e flexão foram realizados com equipamento de tração e compressão universal. Com respeito à abordagem de amarelamento, amostras de regiões amareladas e não amareladas foram coletadas e caracterizadas com técnicas avançadas de caracterização de materiais tais como ressonância magnética, fluorescência de raios-X, espectroscopia de infravermelho e ultravioleta, microscopia eletrônica de varredura, análise microbiológica.

Como resultado, a tensão de compressão variou de 1 MPa a 25 MPa. A tensão de flexão variou de 0,5 MPa a 12 MPa. Os valores de densidade variaram $0,7 \text{ g/cm}^3$ a $1,5 \text{ g/cm}^3$. Portanto, dependendo do tipo de particulado adicionado, pode-se melhorar substancialmente as propriedades mecânicas do pré-moldado de gesso em relação aos fabricados pelo processo convencional. Ademais, uma correlação linear foi obtida entre as tensões e a densidade relativa, que poderá ser utilizado para avaliar a resistência mecânica do produto final.

A caracterização das amostras amareladas e não-amareladas com técnicas avançadas não acusou possíveis agentes responsáveis pelo problema. A observação com microscopia eletrônica de varredura e análise microbiológica mostraram que o problema de amarelamento não é causado

por fungos. Em testes de amarelamento no laboratório, observou-se que, dentre as hipóteses sobre causa do amarelamento, devido ao desmoldante, o óleo de soja apresentou um amarelamento nos blocos, mas depois de passarem por um processo de pintura, a mancha amarelada foi totalmente coberta com a camada da tinta. Outros tipos de desmoldantes utilizados não geraram o amarelamento. Com relação à adição de sulfato de ferro, FeSO_4 , observou-se um amarelamento dos blocos, porém depois de aplicada a tinta, o fenômeno do amarelamento não migrou para a superfície. Testes sobre a presença da pirita, FeS_2 , mesmo com a aplicação do selante, resultaram num amarelamento da tinta. Portanto, a adição de FeS_2 apresenta-se como um possível causador do amarelamento nos pré-moldados pintados.

ABSTRACT

Plasters are of wide interest in civil construction due to their properties. Daily, plasters are used for the finishing of interiors due to their acoustic, thermal, electric and fire resistant characteristics. One other item of interest is that plasters are products of relatively low cost.

In the Gypsum Pool of Pernambuco (Pólo Gesseiro Pernambucano), located in the semi arid Region of Araripe (Brazilian North Eastern Region), more than 600 thousands tons of plaster, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, are produced annually, which represent 85% of the national production. Beyond the plaster production from the process of calcination of crude gypsum, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, today, there exist in the Pólo Gesseiro, more than 200 plants for moulding of plasters, and one of the main products is plaster plate, which have normally dimensions of $60 \times 60 \text{ cm}^2$ and a weight of around 6 kg. The moulding of plasters are produced through process of hydrating plaster using specific moulds and in civil construction, one limiting factor for more use of such plaster plates is the high weight. Another one is, that after the painting of the plates, yellowish spots of still unknown nature can be observed on their surface.

The plaster moulds are a fragile material. They have a good compression resistance, but a low one against flexion and impact. We know that the mechanical characteristics of the plaster mould depend on a variety of factors such as the nature of used plaster (plaster α or β) and of the process of its preparation: consistency (water/gypsum relation), and the additives present. To improve the mechanical properties of the plaster mould, currently natural and synthetic fibres are practically added to the plaster, as well as other chemical additives. However, the use of fibre and/or other material in granulated or particulate form in the plaster moulds, raises the cost of the end product and introduces new problems in recycling of the moulds after use.

In this work, the mechanical properties of the plaster moulds, which were heat-treated, additivated with plaster- α , crude gypsum and anhydrite-III had been evaluated through compression and flexure resistance experiments, density measurements, infrared spectroscopy and X-Ray diffraction. In total, 1224 specimen of plaster blocks had been prepared in laboratory. For the preparation of blocks, the consistency (water/plaster relation) was varied between 0.4 the 1. The compression and flexure resistance tests had been carried out using a universal equipment of traction and compression.

With respect to the yellowing of the boards, samples of yellowish and not yellowish regions had been collected and characterized using advanced characterization techniques such as Magnetic Resonance, X-Ray fluorescence, ultraviolet and infra-red spectroscopy, scanning electron microscopy and microbiological analysis.

Compression resistance vary from 1 MPa to 25 MPa, flexion resistance vary from 0.5 MPa to 12 MPa. The density values vary from 0.7 g/cm^3 to 1.5 g/cm^3 . Therefore, depending on the particular mixture prepared, moulds can be made having better mechanical properties than conventional ones. A linear correlation was observed between the resistance of compression and the density, which could be used to evaluate the resistance mechanics of end product.

Characterization of the yellowish and not-yellowish samples with analytical techniques did not show a substance, which could be responsible for the problem. Scanning electron microscopy and microbiological analysis show that fungi do not cause the yellowing problem. Tests of yellowing in the laboratory show that, amongst the causes for the yellowing, the demoulding soybean oil used lead to the yellowing phenomena in the moulds, but after painting

of the blocks, they did not turn yellow. Other demoulding types used did not present the yellowing problem. Addition of iron, in form of FeSO_4 , lead to yellowing of the blocks, however after applying the paint, the phenomenon of the yellowing did not appear on the surface. Tests made in presence of pyrite, FeS_2 , even applying of sealants, resulted in the yellowing of the surface, as being a possible cause of the yellowing in the painted moulds.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	1
1.1 Mercado da Gipsita	1
1.2 Projetos e Ações.....	2
1.3 Objetivo.....	3
1.4 Justificativa	3
1.4.1 <i>Propriedades Físico-Químicas das Fases do Sulfato de Cálcio</i>	3
1.4.2 <i>Propriedades Mecânicas do Gesso</i>	4
1.4.3 <i>Amarelamento do Gesso</i>	6
 CAPÍTULO 2: EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO NA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO E MICROESTRUTURA DOS PRÉ-MOLDADOS DE GESSO.....	9
2.1 Introdução	9
2.2 Desidratação da Gipsita e Hidratação do Gesso	10
2.3 Materiais e Métodos.....	11
2.4 Resultados e Discussões	12
2.4.1 <i>Ensaio de Compressão das Amostras Tratadas Termicamente</i>	12
2.4.2 <i>Estudo com as Técnicas de Difração e Espalhamento de Raios-X</i>	13
2.4.3 <i>Estudo com Espectroscopia de Infravermelho</i>	15
2.5 Considerações	15
 CAPÍTULO 3: EFEITO DA ADIÇÃO DE PARTICULADOS DE GIPSITA, ANIDRITA-III E GESSO-α NA MICROESTRUTURA PRÉ-MOLDADO DE GESSO-β: AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS	26
3.1 Introdução	26
3.2 Fundamentos	27
3.2.1 <i>Os Mecanismos Possíveis do Tempo de Pega do Gesso</i>	27
3.2.2 <i>Água de Amassamento (Hidratação)</i>	28
3.2.3 <i>Características dos Blocos de Gesso</i>	28
3.3 Materiais e Métodos.....	29
3.3.1 <i>Programa Experimental</i>	29
3.3.2 <i>Seleção de Materiais</i>	30
3.3.3 <i>Frações das Misturas Utilizadas</i>	31
3.3.4 <i>Consistência</i>	31
3.3.5 <i>Métodos de Ensaio</i>	31
3.3.5.1. <i>Ensaio Experimentais</i>	32
3.3.5.2. <i>Análise de Dados Coletados</i>	33
3.3.5.3. <i>Tratamento Estatístico</i>	33
3.4. Resultados e Discussões	34
3.4.1 <i>Condições Experimentais</i>	34
3.4.2 <i>Misturas de Gesso-β, Gesso-α, Gipsita e Anidrita</i>	35
3.5 Considerações	37

CAPÍTULO 4: ESTUDO DAS CAUSAS DO APARECIMENTO DO AMARELAMENTO PÓS-PINTURA NOS PRÉ-MOLDADOS DE GESSO	54
4.1 Introdução	54
4.2 Algumas Hipóteses sobre as Causas do Amarelamento dos Pré-moldados Pós-pintura	55
4.3 Materiais e Métodos.....	55
4.3.1 <i>Coleta e Análise de Amostras Regiões Amareladas com Técnicas Avançadas de Caracterização de Materiais e Análise Microbiológica.....</i>	<i>56</i>
4.3.1.1 Análise de Fases Cristalinas com a Técnica de Difração de Raios-X	56
4.3.1.2 Infravermelho, Ultravioleta e Ressonância Magnética Nuclear	56
4.3.1.3 Fluorescência de Raios-X	57
4.3.2 <i>Ensaio Laboratorial de Amarelamento com Desmoldantes e Compostos à Base de Ferro</i>	<i>57</i>
4.4 Resultados e Discussões	58
4.4.1 <i>Análises das Técnicas de Caracterização Utilizadas nas Regiões Amareladas e Não Amareladas.....</i>	<i>58</i>
4.4.2 <i>Resultados do Ensaio de Reprodução do Amarelamento em Laboratório.....</i>	<i>60</i>
4.5 Considerações	60
CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES.....	75
TRABALHOS FUTUROS	76
Questão do amarelamento.....	76
Alterações microestruturais e seu efeito nas propriedades mecânicas.....	76
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	77

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

A gipsita é um mineral abundante na natureza. Sua fórmula química é um sulfato de cálcio dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Ela tem a composição estequiométrica de 32,5% de CaO, 46,6% de SO_3 e 20,9% de H_2O [Lyra, 2002]. Dentre as suas propriedades físicas, vale destacar: a dureza 2 na escala de Mohs e a densidade $2,35 \text{ g/cm}^3$.

Basicamente, a natureza formou o sulfato de cálcio em duas formas estáveis, sendo uma o anidro denominado anidrita natural (CaSO_4) e outra, em um nível mais elevado da hidratação, di-hidratado, denominada gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [Lopes, 1982]. O hemihidrato $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ pode ser obtido através da desidratação parcial do sulfato de cálcio di-hidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), com temperaturas em torno de 150°C e possui grande interesse industrial, pois pode apresentar-se em duas formas, α e β , com características físicas e micro-estruturais diferentes [Lopes, 1982]. O hemi-hidrato α se produz sob pressão (autoclave, acima de 1 bar) e se caracteriza por apresentar os seus cristais compactos, já o hemi-hidrato β é produzido em atmosfera normal (fornos marmitta, rotativo) e possui suas formações cristalinas mais fragmentadas [Dominguez, 2001].

O gesso vem sendo cada vez mais utilizado nas construções brasileiras. Seu emprego divide-se em dois grupos básicos: para fundição e para revestimento. Gesso para fundição é o material empregado na fabricação de pré-moldados como peças para decoração, placas para forro, blocos reforçados ou não com fibras e chapas de gesso acartonado (drywall). O gesso para revestimento é empregado para revestir paredes e tetos de ambientes internos e secos.

1.1 Mercado da Gipsita

A extração mundial de gipsita está em torno de 97 milhões de toneladas/ano [Santos, 1998]. Os Estados Unidos, com reservas de gipsita da ordem de 50 bilhões de toneladas [Pereira, 1973], são os maiores produtores e consumidores mundiais, além de ser também o maior importador de gipsita, face à inexistência de jazidas em algumas partes do seu território como, a costa leste [DNPM, 2003]. Sua produção representa cerca de 15,39 % da mundial [Lyra, Sumário Mineral 2003]. Em segundo lugar está a França, com 10,51 %, que é um dos mais antigos e tradicionais produtores de gipsita e gesso da Europa e do mundo e, logo após o Canadá com 8,22 %, conforme mostra a Tabela 1.1.

Apesar do bom desempenho do setor, o consumo brasileiro ainda é pequeno quando comparado com o dos Estados Unidos, que é de 2,5 bilhões de m^2/ano , o que representa um consumo per capita de 10 m^2 por ano; na Europa e em países mais desenvolvidos, o consumo fica entre 3 e 5 m^2 . No Brasil, tem-se um consumo da ordem de $0,06 \text{ m}^2$ por habitante ao ano. A construção civil brasileira utilizou 11 milhões de m^2 de chapas de gesso em 2000, contra cerca de 7,5 milhões de m^2 em 1999, um aumento de 46,6%. No ano de 2001, o consumo ficou na ordem dos 11,5 milhões [ABRAGESSO, 2003].

Cerca de 93% das reservas brasileiras estão concentradas na Bahia (44%), Pará (31%) e Pernambuco (18%), ficando o restante distribuído, em ordem decrescente, entre o Maranhão, Ceará, Piauí, Tocantins e Amazonas. A porção das reservas que apresenta as melhores condições de aproveitamento econômico está situada na Bacia do Araripe, região da fronteira dos Estados do Piauí, Ceará e Pernambuco, com destaque para as deste último. O aproveitamento das reservas do Pará tem como fatores de inviabilidade a grande distância dos centros consumidores e deficiências de infra-estrutura [Lyra, Sumário Mineral 2003].

Em função da pouca movimentação no comércio exterior, o consumo interno é fortemente influenciado pela produção interna. O consumo setorial em 2002 consolidou o predomínio do segmento de calcinação (gesso), 56%, sobre o segmento cimenteiro, 33%, e evidenciou um grande crescimento do gesso agrícola, 12%, que triplicou sua participação em relação ao ano anterior, conforme mostra a Tabela 1.2 [Lyra, Sumário Mineral 2003]. Estima-se que o consumo do gesso seja dividido na proporção de 61% para fundição

(predominantemente placas), 35% para revestimento, 3% para moldes cerâmicos e 1% para outros usos [Lyra, Sumário Mineral 2003].

1.2 Projetos e Ações

O sistema construtivo tem potencial comprovado para aumentar a produtividade e também a qualidade das habitações e vem passando, recentemente, por inúmeros testes de desempenho em laboratórios oficiais. Pode representar no futuro próximo, uma excelente alternativa para a questão do déficit habitacional que contabiliza uma carência em torno de cinco milhões de moradias.

A fim de avaliar tecnologias convencionais e alternativas de sistemas construtivos para a edificação imobiliária, o projeto Carrossel foi elaborado e coordenado pelo Instituto Tecnológico e de Pesquisa de Pernambuco (ITEP-PE). Este projeto baseava-se no desenvolvimento de um sistema semi-automático para produção de placas de gesso para execução de forro e rebaixamento de teto, cujo objetivo era a construção de um equipamento que permitisse baixar o custo de produção de placas de gesso produzidas no Araripe e, ao mesmo tempo, permitisse aumentar a qualidade do produto fabricado para, dessa forma, contribuir para o desenvolvimento técnico e econômico da Região do Araripe, com ênfase para o efeito multiplicador e para os negócios periféricos [Engenheiros constroem casa de gesso, 1999].

Uma casa com maior resistência à ação de incêndios e à passagem de som feita totalmente em gesso foi o objetivo do Programa de Capacitação de Mão-de-Obra para Tecnologia do Gesso, um projeto que foi desenvolvido pelo Núcleo de Gestão da Qualidade na Construção Civil (Gequacil), da Escola Politécnica da Universidade de Pernambuco (Poli/UPE), em parceria com a Cruzada de Ação Social, o Sindicato da Indústria do Gesso do Estado de Pernambuco (Sindugesso) e o Centro Federal de Educação Tecnológica de Pernambuco (Cefet -PE). O objetivo foi difundir a tecnologia da construção em gesso no Estado [Engenheiros constroem casa de gesso, 1999].

Além de ser considerada uma técnica limpa, já que os materiais da construção se resumem a blocos de gesso e cola especial, a redução acústica na casa fica em torno de 50%. Numa parede de oito centímetros de gesso, o volume do som é diminuído em 36 decibéis (dB). “Para se obter esse mesmo índice na parede de concreto (normalmente com 14 centímetros), a espessura teria que ser de 24 centímetros”, explica a engenheira civil Aparecida Inojosa, uma das coordenadoras do projeto [Engenheiros constroem casa de gesso, 1999].

Conforme explica Carlos Barbosa, técnico de Pequenas Fontes Poluidoras da Companhia Pernambucana do Meio Ambiente (CPRH), um ouvido humano consegue suportar entre 60 e 70 dB, enquanto que uma televisão ligada no mais alto volume pode chegar a mais de 100 dB [Silva, 1998]. Outra vantagem da casa é o ganho de área útil de cerca de 3%, já que as paredes também são mais finas.

Segundo a engenheira civil Aparecida Inojosa, o gesso também é considerado um isolante térmico, mantendo a temperatura do ambiente interno e, por ser um material poroso, o gesso evita que a temperatura externa seja transferida para dentro da habitação, como também aumenta a resistência contra os incêndios [Engenheiros constroem casa de gesso, 1999].

O Governo de Pernambuco está implantando, na cidade de Araripina, o Centro Tecnológico do Gesso, que terá as suas ações baseadas em quatro linhas: a) a capacitação e requalificação de pessoal, b) a inovação tecnológica, buscando melhoria na produtividade das indústrias e na qualidade dos processos e produtos; c) a instalação e manutenção de uma incubadora de empresas de base tecnológica, focada em negócios que possam agregar valor aos produtos da cadeia produtiva; d) o ponto-de-presença da internet, viabilizando o acesso e a utilização das informações disponíveis na rede por parte da população.

A atividade de calcinação do minério de gipsita realizada em grande escala na Região do Pólo Gesseiro do Araripe confere ao Estado de Pernambuco a posição de maior produtor

nacional de gesso. Apesar dessa realidade, as conseqüências ambientais são altamente desfavoráveis, ocasionada pela poluição atmosférica advinda dos fornos de calcinação, geralmente de tecnologia ultrapassada [Silva, 1998].

1.3 Objetivo

O objetivo desse trabalho de dissertação foi desenvolver um estudo sobre a avaliação das propriedades mecânicas, a resistência à compressão e flexão dos pré-moldados de gesso tratados termicamente e aditivados com gesso- α , anidrita-III e particulados de gipsita para obter produtos de gesso mais leve, 30% ou mais. Outra finalidade desse trabalho foi estudar as causas do aparecimento do amarelamento pós-pintura dos pré-moldados de gesso, pois um entendimento das causas de patologias do amarelamento auxiliará no desenvolvimento de processos para minimizar e até evitar o aparecimento de tal patologia, que é um dos fatores limitantes no crescimento da utilização na construção civil.

1.4 Justificativa

1.4.1 Propriedades Físico-Químicas das Fases do Sulfato de Cálcio

A gipsita denominada por di-hidrato, cuja fórmula química é $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, apresenta uma microestrutura cristalina monoclínica folheada, na qual alternam uma camada de água e duas de sulfato de cálcio. Ela pode apresentar-se em diferentes formas, mais ou menos puras:

- forma macro-cristalizada: selenita, em rosetas, entre outras;
- forma micro-cristalizada ou granular: alabastro, gesso fibroso (creme), gesso sacaroidal (cocadinha), entre outras [Dominguez, 2001].

O di-hidrato explorado na indústria gesseira apresenta-se essencialmente com o aspecto de rocha bastante compacta ou de grão finos, freqüentemente sem particularidades cristalinas aparentes. Sua pureza é muito variável em função das formações geológicas. No Brasil são exploradas muitas minas com pureza superior a 94% [Santos, 1998]. As principais impurezas são argilas, dolomitas e sílicas.

A gipsita oriunda da re-hidratação do gesso apresenta-se na forma de cristais geralmente bem definidos, em agulhas mais ou menos alongadas (fig.1.1)

Os semi-hidratos são também denominados com hemi-hidratos ou demi-hidratos. Obtidos através da desidratação parcial do sulfato de cálcio di-hidrato ligeiramente acima de 150° C, cuja fórmula química é expressa por $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, onde x é definido como o teor de água absorvida e varia de 0,5 a 0,66. A forma do semi-hidrato α se produz sob pressão (autoclave) e se caracteriza por apresentar os seus cristais compactos, já a forma do semi-hidrato β é produzida em atmosfera normal (fornos marmita, rotativo) e suas formações cristalinas são mais fragmentadas.

Na prática, o semi-hidrato α , com sua estrutura compacta, permite taxas de amassamento (consistência) muito mais baixas do que aquelas permitidas com a variedade β , por isso, os primeiros semi-hidratos possuem resistências mecânicas mais elevadas.

A Anidrita III ou anidrita solúvel, obtida através da desidratação total do di-hidrato ou do semi-hidrato entre 180°-300° C, também é denominada de sulfato de cálcio anidro. Alguns autores franceses consideram que possui alguma água residual, cuja fórmula $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ indica que ela contém uma proporção fraca e variável de água absorvida ($0,06 < x < 0,11$), enquanto autores alemães sempre a consideram sem água de cristalização. Requer bastante água e é muito instável, transformando-se logo em semi-hidrato, até na própria umidade do ambiente [Lopes, 1982].

É possível obter a anidrita solúvel em laboratório a uma temperatura bastante baixa (100° C) no vácuo, porém, do ponto de vista industrial, as temperaturas do material devem atingir a ordem dos 180°C a pressão normal [Dominguez, 2001]. Acima desse patamar

consegue-se misturas nas proporções importantes desta fase, essas variações de temperatura de queima em escala industrial são devido à repartição granulométrica do pó e a tensão do vapor ambiente [Lopes, 1982].

Acima dos 300°C e até aproximadamente 500°C, produz-se, através de transformação exotérmica, o sulfato de cálcio anidro II ou anidrita II, também denominada anidrita insolúvel. Essa fase cristaliza no sistema ortorrômbico e caracteriza-se por apresentar uma solubilidade em água de 3,0 g/l a 20°C e por ser mais estável do que a anidrita III.

Esta fase existe na natureza na mesma forma cristalina da anidrita natural, embora esta última encontra-se sob o aspecto de uma rocha compacta e mais dura do que a gipsita. Na presença da água, a anidrita natural apresenta um comportamento idêntico ao da anidrita obtida através de tratamento térmico, estas duas substâncias diferem apenas na sua velocidade de hidratação e porosidade [Lopes, 1982].

1.4.2 Propriedades Mecânicas do Gesso

Nas últimas décadas, placas compostas de gesso têm sido escolhidas como materiais para acabamento interno em muitos países. Excelente performance, bom manuseio, aparência atraente, fácil aplicação e condições seguras de uso fazem do gesso um dos mais populares materiais de acabamento [Hernández-Olivares et al., 1992]. A maioria dos compostos de gesso é fabricada na forma de placas, adesivos, colas. Por apresentar um baixo custo e para conquistar novos mercados, o ramo da construção civil tem realizado um grande investimento em termos de pesquisa, no sentido de aumentar as propriedades mecânicas através da introdução de reforços nas placas de pré-moldados.

Como o gesso possui características de ser quebradiço e não resistente ao impacto, algumas fibras são introduzidas na matriz de gesso, a fim de proporcionar boa performance mecânica. O sisal é uma fibra natural de custo baixo, compatível com a matriz de gesso e facilmente encontrado em muitos países. O compósito de gesso reforçado com fibras pequenas de sisal apresenta melhor performance mecânica do que a matriz somente de gesso, em particular, pela propriedade de dureza do composto. Com a adição de pequenas fibras de sisal de comprimento adequado e proporções certas, as propriedades mecânicas são melhores do que apenas com a matriz de gesso e a fratura é retardada, ou seja, alguma deformação pode ser produzida antes do material se romper [Engenheiros constroem casa de gesso, 1999].

Componentes são misturados simultaneamente à matriz de gesso como os aditivos, que se acrescidos em doses exatas, propiciam um controle preciso para a manufatura de materiais compósitos à base de gesso. Na Turquia, pesquisadores como Arikan [Arikan, 2002], desenvolveram um compósito à base de gesso, onde seu principal componente foi um polímero solúvel em água, o qual é obtido de éteres de celulose. Segundo os pesquisadores, uma mistura de gesso com polímero à base éteres de celulose (0,05%), de defloculante à base de sal de sódio sulfonado (0,013%), do plastificante à base de melanina sulfonada (0,025%) conferem ao compósito excelentes propriedades de tempo de pega (> 1,5 h) e tensão de compressão (> 5 MPa).

Segundo Goumh [Gmouh et al., 2000], fibras sintéticas à base de polipropileno adicionadas ao gesso aumentam as propriedades mecânicas. Para Olivares [Hernández-Olivares et al., 1999], a adição de cortiça nos blocos de gesso diminui as propriedades mecânicas, que podem ser melhoradas com adição de fibras de vidro. No entanto, os compósitos formados por cortiça e gesso são excelentes para materiais que necessitam de baixa densidade, como é o caso dos pré-moldados de gesso.

No procedimento tradicional de fabricação de pré-moldados mais resistentes, é comum o uso de aditivos ou substâncias, que são inseridas ou em forma de pó ou em pelotas ou ainda em tiras, como é o caso da fibra de vidro [Sing, 1992]. A adição dessas substâncias no gesso forma materiais compósitos, cujas características como tempo de pega controlado, boa trabalhabilidade, altas tensões de compressão e flexão, bons isolamentos térmico e acústico são necessários para excelente performance em diversas aplicações desse material.

Pesquisas atuais dão ênfase aos estudos de pré-moldados de gesso endurecidos e no comportamento mecânico dos produtos resultantes [Gmouh, 2003]. Sabe-se que pré-moldado é um material frágil, possui uma boa força da compressão, mas baixas resistências à flexão e ao impacto. As características de pré-moldados endurecidos dependem de fatores, que influenciam suas morfologia e propriedades micro-estrutural. Estes fatores são relacionados notavelmente à natureza dos materiais iniciais (hemidratos do tipo α ou do tipo β) e do processo de fabricação: condições de moldagem, consistência (relação água/gesso) e presença dos aditivos [Antunes,1999; Badens,1998; Jeulin, 2001;].

Muitas empresas em diversos países realizam pesquisas em compostos à base de gesso e rasas de madeira e, em seguida desenvolvem com sucesso diversos tipos do equipamento de produção [Chuanji, 1993; ShiYing,1992]. Este tipo de composto tem as seguintes vantagens:

1. a densidade baixa (1000-1200 kg/m³), as propriedades boas de isolamento acústico e ao calor e a taxa elevada de tensão/densidade permite que o composto seja usado sozinho na parede de divisória clara.
2. o preço baixo e a abundância de recursos permitem custos de fabricação muito enxutos.
3. a tecnologia simples da manufatura é apropriada para produzir esse composto em larga escala.
4. o coeficiente baixo da expansão térmica e o coeficiente absorvente da expansão da água são úteis para o tratamento de rachaduras nos pré-moldados.

Na China, como os recursos da madeira são muito limitados, pesquisas são realizadas para substituir as rasas de madeira por fibra de algodão das colheitas. Segundo Li [Li, 2003], com a adição do cimento portland e da cal oriundos do cimento, junto com o gesso, formou-se uma grande quantidade do gel CSH e este último pode ser localizado nos espaços vazios do cristal do gesso, do aluminato de cálcio e das partículas de escória, estes formados através de reações químicas do sistema. Com isso, a estrutura da matriz se tornou mais compacta e suas propriedades de resistência mecânica e a consistência foram melhoradas. Após o tratamento com a emulsão acrílica do estireno, as fibras do algodão geraram uma deformação interfacial flexível entre as fibras e a matriz. Devido a esta camada interfacial ter tido alguma flexibilidade, esta última relaxou a tensão no contorno dos grãos, o que possibilitou deformações e assim tensões mais elevadas para as resistências mecânicas dos compostos estudados.

Porém, há um fator limitante quando diz respeito à reciclagem de compósito de pré-moldados de gesso devido à dificuldade no reprocessamento e elevado custo. O Programa ZERI-Iniciativas de Pesquisa em Emissões Zero [ZERI, 2003] adotado pela Universidade das Nações Unidas realiza estudos estratégicos no sentido de compreender o ciclo de vida dos materiais para o desenvolvimento sustentável. Ao introduzir aditivos ou elementos que visam o reforço estrutural dos blocos de gesso, podem ser produzidos compósitos difíceis de serem reciclados, pois o processo de separação de materiais diferentes é bastante complexo e em alguns casos, inviável [ZERI, 2003].

Uma outra maneira para melhorar as propriedades mecânicas do pré-moldado endurecido consiste em mudar a microestrutura do pré-moldado por meio dos aditivos, que podem influenciar o mecanismo de hidratação do pré-moldado de gesso: dissolução do hemidrato, nucleação dos cristais do gesso, crescimento dos cristais [Gmouh, 2003].

No processo de calcinação da gipsita podem ocorrer, além da queima completa, as duas situações seguintes: a) as condições de queima não sejam suficientes, o que pode resultar na queima incompleta da gipsita, permanecendo no interior do grão a gipsita e no exterior, o aparecimento do hemidrato; b) uma supercalcinação, que pode gerar o surgimento do hemidrato no interior do grão e a ocorrência da anidrita III na superfície do grão. O estudo da influência das misturas dos subprodutos da calcinação da gipsita na densidade e nas resistências mecânicas à compressão e à flexão pode ser bastante interessante, porque através das combinações dessas misturas com frações por peso diferentes, pode levar à obtenção de um produto mais leve.

1.4.3 Amarelamento do Gesso

O uso do gesso está crescendo na construção civil por que é uma opção prática e de baixo custo. Em virtude disso, a pintura de pré-moldados de gesso está sendo muito utilizada. A técnica da aplicação da pintura e o produto aplicado exigem cuidados e procedimentos específicos para se obter qualidade e desempenho da área pintada. Diante desse fato, já foi observado que paredes internas fabricadas com pré-moldados de gesso podem apresentar manchas após a aplicação dos sistemas (convencionais) de pintura [Lira, 1998].

Para contornar o efeito destas manchas, a indústria desenvolveu sistemas mais complexos, tais como a introdução de isolantes, normalmente acrílicos, que formam um filme impermeável entre a parede e o sistema de pintura. No entanto, à medida que esses isolantes são adicionados aos sistemas de pintura, o custo da obra aumenta, além de produzir um outro efeito indesejado: a redução de uma das mais importantes características de desempenho das paredes de gesso, que é a de seu comportamento higroativo (capacidade de absorver ou liberar água dependendo das condições climáticas presentes) [Lira, 1998].

De acordo como o Programa Setorial da Qualidade (PSQ) coordenado pelo Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial (SENAI), cujos parceiros são setores industrial e da construção civil, entre outros, políticas como qualidade total e redução de desperdícios, impulsionam construtoras e fornecedores a entregar seus produtos em excelente qualidade e a preços cada vez mais competitivos. Do ponto de vista da construção civil, o resultado de manchas amareladas no gesso leva a refazer o revestimento, e como consequência, têm-se problemas graves com cronograma, insatisfação, credibilidade do gesso e o custo final da obra.

Segundo Lira, em seu Relatório 'Novas Formulações de Tintas para Eliminação de Patologias em Pinturas de Paredes de Gesso' [Lira, 1998], a utilização de desmoldantes para desenformar as placas de gesso provoca o amarelamento nas placas. Em conversa com o pesquisador e professor do ITEP-PE MSc. Luciano Peres, foram discutidas algumas possibilidades para o surgimento do amarelamento. Segundo ele, é possível ocorrer uma reação do desmoldante com a tinta (frequentemente de base acrílica) aplicada ao sistema de pintura, pois nessa região a concentração de umidade é bastante elevada (junção). O pesquisador ainda questionou a utilização da água de poços da Região do Araripe, em virtude dessas águas apresentarem muita salubridade e/ou a presença de elementos químicos, como cálcio, enxofre, magnésio.

Em conversa com Katargyna, pesquisadora do ITEP-PE, ela reafirmou a hipótese da influência do desmoldante, além disso, indagou a possibilidade de ser alguma substância utilizada no próprio processo de fabricação, como, por exemplo, os aditivos que podem reagir com substâncias inerentes da própria matéria-prima.

Com relação à pesquisa bibliográfica na Secretaria de Tecnologia e Meio Ambiente do Estado de Pernambuco, apenas foram encontrados materiais manuscritos referentes à extração e mineração da gipsita no Estado de Pernambuco, tais materiais encontram-se nas referências manuscritas [Cincotto et al., 1998; Revista Pernambucana de Tecnologia, 1983].

Ainda foi realizada uma visita ao escritório de vendas da Supergesso, onde em conversa com a Eng^a. Ana Rosa, ela levantou a hipótese da causa do amarelamento ser devido ao aumento de umidade na região a ser pintada, visto que na junção de uma placa com outra, aplica-se um tipo de pasta (cola de gesso) ou ainda um chumaço de sisal, que representa um forte ponto de umidade.

Através de visita ao Pólo Gesseiro na Região de Araripina, depoimentos foram obtidos dos próprios fabricantes sobre a presença de pirita. Segundo os fabricantes, na própria mina encontram-se impurezas de pirita (FeS_2), minério este que pode variar sua coloração do tom avermelhado ao amarelado.

Portanto, conforme apresentado, existem várias hipóteses baseadas no aprendizado de pessoas ligadas ao setor gesseiro. Portanto, em virtude desse problema, hipóteses comprovadas cientificamente são de fundamental importância.

Estudos básicos sobre a determinação do teor de hemidrato em gessos a partir das variações na temperatura de hidratação, efeito do teor de hemidrato nas propriedades de gessos aditivados, desenvolvimento de protótipo para determinar o fenômeno de solidificação da pasta de gesso, tempo de pega e avaliação da aderência, e dureza superficial sobre diversos substratos têm sido realizados [Gypsum Fair'97, 1997; Kuntze, 1983], no entanto o aparecimento de manchas de coloração amarelada nas paredes revestidas de gesso ainda é pouco conhecido.

Os pré-moldados de gesso têm a sua microestrutura e propriedades mecânicas definidas pelo teor de água utilizado no preparo da pasta e de aditivos, bem como pelo método de mistura e adensamento na aplicação. Na prática, a composição das pastas, em termos de dosagem da água e de aditivos, é definida pelas propriedades requeridas do material em serviço, a partir do projeto e processo construtivo da edificação.

Uma completa busca de informações faz-se necessário, desde a fabricação do gesso propriamente dito até o processo de fabricação dos pré-moldados, pois assim é possível rastrear a origem (mineração) como, por exemplo, a presença de pirita (FeS_2) ou a componentes adicionados no processo de fabricação como aditivos, água de poço, por possuir óleo diesel ou querosene como desmoldantes, ou ainda a possibilidade de contaminação com tintas e selantes utilizados na preparação do forro ou devido à utilização incompatível de desmoldantes e tintas utilizadas nos forros de gesso [Lira, 1998].

Existem várias hipóteses sobre a questão do amarelamento, cujo objetivo é estudar a causa do aparecimento dessas manchas nos pré-moldados (placas, revestimento de paredes). Nesse presente trabalho, foram adotadas abordagens para entender cientificamente a causa do amarelamento, por exemplo, a análise de regiões amareladas e não amareladas com técnicas avançadas de caracterização. Outra abordagem se refere à tentativa de reproduzir a causa do amarelamento no laboratório, visto que é um tema de alta complexidade devido ao envolvimento de vários parâmetros tais como, o tipo de gesso, impurezas, tintas, umidade relativa, tipos de desmoldantes, entre outros.

Tabela 1.1 – Reservas e Produção Mundial de Gipsita

Discriminação	Reservas ⁽¹⁾ (10 ³ t)		Produção (10 ³ t)			
	Países	2002 ^(p)	(%)	2001 ^(r)	2002 ^(p)	(%)
Brasil		1.269.373	-	1.507	1.633	1,56
Canadá		450.000	-	8.560	8.600	8,22
China		...	-	6.800	6.800	6,50
Espanha		...	-	7.500	7.500	7,17
Estados Unidos		700.000	-	16.300	16.100	15,39
França		...	-	4.500	4.500	4,30
Irã		...	-	11.000	11.000	10,51
Japão		...	-	5.900	5.800	5,54
México		...	-	7.500	6.300	6,02
Tailândia		...	-	5.900	6.100	5,83
Outros Países		...	-	30.050	30.300	28,96
TOTAL		Abundantes	-	105.517	104.633	100,00

Fontes: DNPM – DEM e Mineral Commodity Sumaries – 2003

Notas: (p) Dados Preliminares (r) Revisado (1) Reservas medidas + indicadas (...) Não disponível

Tabela 1.2 – Principais Estatísticas do Brasil

Discriminação		2000 ^(r)	2001 ^(p)	2002 ^(p)
Produção:	Gipsita (ROM) (t)	1.497.790	1.506.619	1.633.311
	Gesso (t)	620.270	883.509	709.646
	Fosfogesso (10 ³)	4.299	3.926	...
Importação:	Gipsita-manufaturados (t)	68.836	1.794	1.334
	(10 ³ US\$-CIF)	2.456	1.068	853
Exportação:	Gipsita-manufaturados (t)	14.386	12.853	4.030
	(10 ³ US\$-FOB)	2.538	2.360	1.472
Consumo Aparente ⁽¹⁾	Gipsita-manufaturados (t)	1.550.240	1.573.213	1.630.615
Preços ⁽²⁾ :	Gipsita (ROM) (R\$/t)	7,62	8,83	8,89

Fontes: DNPM – DIRIN, MF – SRF, MIDIC – SECEX, IBRAFOS, Mineral Commodity Sumaries – 2002

Notas: (1) Produção + Importação + Exportação (2) Preço médio anual na boca da mina

(p) Dados preliminares passíveis de modificação (r) Revisado (...) Não disponível

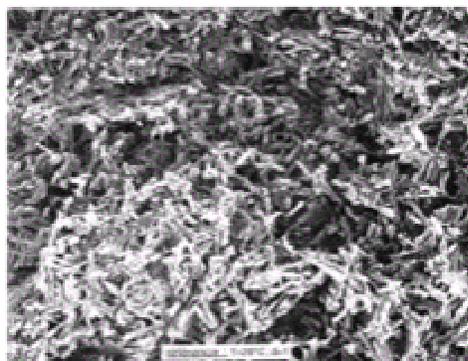


Figura 1.1 - MEV típica de uma estrutura do pré-moldado de gesso [Gmouh, A., et al ,2003]

CAPÍTULO 2: EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO NA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO E MICROESTRUTURA DOS PRÉ-MOLDADOS DE GESSO

2.1 Introdução

O Pólo Gesseiro de Pernambuco, localizado na Região do Araripe, no semi-árido nordestino, localizado a 650 km do Recife, além de ser atualmente o maior produtor de gesso do País, estão instalados na Região mais de 200 fábricas de pré-moldados de gesso, utilizando desde do processo artesanal até semi-automatizado. Essencialmente, fabricam placas de gesso para rebaixamento do forro e acabamento interior [DNPM, 2003].

Usualmente, a fabricação das placas consiste em misturar em torno de 6 kg de gesso de fundição (gesso- β rápido) a 4,5 kg de água, que varia com a relação água/gesso estabelecida (normalmente de 0,75 para essa mistura), homogeneizar com um agitador mecânico, e preencher essa mistura em moldes individuais. No caso de placas para forro, cujas características físico-químico-mecânicas devem satisfazer as especificações da norma ABNT NBR-12775 [Peres et al., 2001], “Placas lisas de gesso para forro – Determinação das dimensões e propriedades física”, as placas são quadradas com arestas de 600 mm e espessura central de 10 mm, bordas espessas em auto-relevo e rebaixo (macho e fêmea) para permitir o encaixe, e pesa em torno de 6 kg. No processo artesanal de moldagem utiliza-se uma mesa com tampo liso impermeável (vidro ou granito), esquadros em perfis (um par para peças fêmeas e um par para peças macho) de duralumínio e tampão de chapa fundida de duralumínio. Em poucos minutos após a moldagem, é possível retirar a placa e encaminhá-la para estantes de secagem. A figura 2.1 mostra o fluxograma de um esquema de processo artesanal típico de fabricação de placas autoportantes de gesso.

Por exemplo, no cálculo do peso do forro de pré-moldados de gesso para uma sala de 100 m^2 corresponde a uma massa total em torno de 1.667 kg, o qual requer um sistema de fixação bastante resistente. Portanto, placas de gesso mais leves com resistência mecânica suficiente são um diferencial competitivo no mercado. Apesar de existirem outras técnicas de obterem-se pré-moldados mais leves como, por exemplo, redução da massa realizando furos não-passante nas placas vidro, a possibilidade de obter tais pré-moldados sem utilizar elementos compósitos é de grande interesse científico e tecnológico. Em termos de propriedades mecânicas, um dos principais fatores que afeta a resistência mecânica à compressão é a porosidade estrutural do gesso [Sattler, 1997]. A porosidade diminui a resistência do gesso, no entanto aumenta o seu isolamento térmico, já que os poros de ar introduzidos na massa constituem um obstáculo para a transmissão de calor [Lopes, 1982].

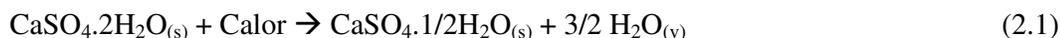
Na atualidade, para ampliar utilização dos pré-moldados de gesso na construção civil, os investimentos científico e tecnológico têm sido realizados visando obter produtos de gesso mais leve e com excelentes propriedades mecânica, química, de inflamabilidade, elétrica. Por exemplo, para melhorar as propriedades mecânicas tais como resistência à compressão, flexão, impacto dos pré-moldados de gesso, são introduzidos fibras naturais e sintéticos, tais como fibras de vidro [Ali, 1969] cortiça [Hernandez et al., 1999]. Do ponto de vista ambiental, o Programa ZERI – “Zero Emission Research Initiative” da Universidade das Nações Unidas, UNU, que realiza estudos estratégicos de interesse mundial, incentiva investigações sobre o ciclo de vida dos materiais para o desenvolvimento sustentável: preservar os nossos limitados recursos naturais, minimizar emissões de gases para atmosfera e facilitar as reciclagens.

Através de um estudo sobre o efeito do tratamento térmico na propriedade mecânica do pré-moldado de gesso, o presente capítulo visou à obtenção de pré-moldados mais leves e com propriedades mecânicas suficientes. A microestrutura foi analisada através de técnicas de espalhamento de raios-x a baixo ângulo (SAXS) e da difração de raios-x a alto ângulo (WAXS) utilizando radiação Síncrotron e com a técnica de espectroscopia de infravermelho nas amostras submetidas a diferentes temperaturas.

2.2 Desidratação da Gipsita e Hidratação do Gesso

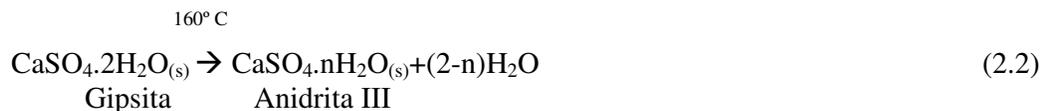
A gipsita, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, é um mineral compacto de baixa dureza Mohs < 2 , e muito solúvel em ácidos clorídrico e nítrico, mas pouco solúvel em água: 100 partes de água à 20°C dissolverá 0,222 partes da gipsita e praticamente insolúvel em ácido sulfúrico.

Industrialmente, a gipsita é moída e calcinada entre as temperaturas de 120°C a 180°C em fornos de calcinação, para que 75% da água de cristalização sejam retirada da estrutura para obter o hemidrato, $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, conhecido comercialmente de gesso, segundo a reação 2.1 abaixo:



Atualmente, são conhecidos dois tipos de hemidratos denominados de hemidrato- α e - β . O gesso, ou hemidrato, $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, pode apresentar a forma monoclinica, ortorrômbica ou hexagonal. A quantidade de água liberada depende da temperatura de calcinação e do tempo de exposição a cada faixa de temperatura. Na prática, estas condições variam dentro do forno e também dentro de um grão de minério. Entre 50 e 150°C ocorre à liberação de $1,5\text{H}_2\text{O}$ [Sipple et al., 2001], produzindo o hemidrato, ou bassanita, com meia molécula de água. É possível, entretanto, admitir a existência de mais de um tipo de hemidrato, dependendo da temperatura, tempo e pressão do processo. Com o teor de água que varia entre $0,15$ a $0,66$ moléculas de água, sendo o hemihidrato, com $1/2$ molécula de água uma forma particular intermediária de grande interesse comercial pela sua estabilidade química. O grau de hidratação e cristalinidade do produto está associado ao processo de obtenção e condições de tratamento térmico. Quando a desidratação é realizada em autoclave, a pressões acima de 1 atm manométrica, um produto caracterizado por cristais bem formados dá origem a um hemidrato, denominado gesso- α . Se a retirada de água combinada é realizada sob pressões próximas da pressão atmosférica ou sob pressão reduzida, obtém-se um sólido micro poroso e caracterizado por cristais mal formados, denominados de gesso- β . A má formação destes cristais é atribuída à saída relativamente brusca da água no decorrer da reação. Porém, a cinética da reação a temperaturas baixa, como, por exemplo, 60°C , é muito lenta. Em processos industriais a velocidade requerida de produção é conseguida trabalhando-se em uma faixa de temperatura entre 140°C e 160°C .

Na faixa de 180°C a 300°C o sulfato de cálcio perde mais meia molécula de água, virando anidro, a anidrita III, de fórmula CaSO_4 , solúvel em água, conforme mostra a equação 2.2. A solubilidade em água indica que este produto pode conter ainda pequena quantidade de água de cristalização, embora em baixo teor, variável entre $0,11$ a $0,06$ moléculas de água. Este tipo de anidrita confere ao gesso final uma redução em suas propriedades mecânicas, devido às condições adversas em que é formado no processo (excesso de temperatura) [Lopes, 1982].



Ao alcançar cerca de 500°C , a anidrita III é transformado em anidrita II (veja equação 2.3). Esta desidratação que completa o processo da retirada de água é lenta. O processo de transformação da anidrita III para a anidrita II é exotérmico. Pela termodinâmica o processo é irreversível [Dominguez, 2001].



Para a faixa de temperatura de 800 –1200° C ocorre uma transformação alotrópica de anidrita II hexagonal para anidrita I [Dominguez, 2001], que se apresenta na forma ortorrômbica e insolúvel em água.

2.3 Materiais e Métodos

Neste trabalho, 15 amostras de geometria cilíndrica de gipsita foram retiradas das placas de pré-moldados, de fabricantes desconhecidos, com diâmetro de 28 mm e 16 mm de comprimento, utilizando com uma serra copo de aço-rápido acoplada a uma furadeira industrial de bancada, como mostra a figura 2.2.a, para ensaio de compressão. Estas amostras foram separadas em 5 grupos e foram submetidas ao tratamento térmico no ar nas seguintes temperaturas: 150° C, 300° C, 500° C e 850° C num forno de resistência elétrica, durante um período de 2 h. Após o tratamento térmico, observou-se que amostras tratadas termicamente acima de 300° C apresentaram fraturas, provavelmente devido ao choque térmico, inviabilizando assim, a realização de ensaio mecânico. Para contornar este problema, várias placas retangulares de 10 x 20 cm² foram retiradas das placas de pré-moldados de gesso e tratadas termicamente nas temperaturas determinadas. Estas placas também apresentaram fraturas, entretanto, de regiões selecionadas, corpos-de-prova sem fratura com dimensões de 28 mm de diâmetro por 16 mm de comprimento foram retirados com sucesso para ensaio de compressão. As amostras tratadas termicamente foram submetidas ao ensaio de compressão numa máquina de compressão hidráulica da Contenco, com a capacidade de 100 ton de carga, controlada por um computador (figura 2.2.b). Em função do problema operacional parcial do equipamento, obteve-se os valores de cargas que provocaram a fratura dos corpos de prova. O ensaio de compressão foi realizado no laboratório do Departamento de Engenharia Civil da Escola Politécnica de Pernambuco, Universidade Estadual de Pernambuco em Recife-PE.

Para um estudo de correlação com os dados de ensaio de compressão, as medidas de densidade foram realizadas medindo o volume do corpo-de-prova através do uso de paquímetro com incerteza de 0,05mm e pesando as amostras numa balança digital com a precisão de 5 mg.

Além das avaliações das propriedades mecânica e física, a microestrutura das amostras, tratadas termicamente, foi analisada com as técnicas de difração e espalhamento de raios-X utilizando radiação síncrotron, e por espectroscopia de infravermelho.

A técnica de espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) é uma técnica bem estabelecida para estudo de heterogeneidades, flutuações na densidade eletrônica, da ordem de 10 a 100 nm em materiais sólidos e líquidos.

A intensidade do espalhamento de raios-x a baixo ângulo é função do vetor q , que é função do ângulo θ , $q = [(4\pi/\lambda)\text{sen}\theta]$, e a mesma é definida de maneira aproximada pela equação 2.4 [Shinohara et al.,1993]:

$$I(q) = N \cdot I_0 \cdot n \cdot e \cdot (-q^2 R_g^2) / 3 \quad (2.4)$$

onde,

N é o número de partículas por unidade de volume,

I_0 é a intensidade espalhada por um elétron,

n é o número de elétrons em uma partícula, e ,

R_g corresponde ao raio de giração, ou seja, raio médio do tamanho das heterogeneidades [Shinohara et al.,1993].

As medidas de SAXS/WAXS foram realizadas na linha de SAXS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas-SP, utilizando um feixe de raios-X monocromático com energia de 7,066 keV ($\lambda = 1,755 \text{ \AA}$). Para medidas de SAXS, foi utilizada uma distância entre amostra ao detector de 889,3 mm e um detector linear PSPC eletrônico de 10 cm de comprimento efetivo para coleta de dados. Para minimizar espalhamentos indesejáveis tais como parasítico e absorção pelas amostras, as medidas foram realizadas no

vácuo. O aquecimento das amostras foi realizado com um forno elétrico acoplado à câmera de SAXS/WAXS, como mostra a figura 2.6. As amostras para medidas de SAXS/WAXS foram preparadas de pré-moldados de gesso através da técnica de lixamento, cujo jogo de lixas utilizado foi 180, 220, 320, 400, 600, 1000 e 2000 até atingir a espessura final de 0,30 mm. As correções dos dados de SAXS foram realizadas com o software TRAT1D.

Para os dados da técnica de difração de raios-x a alto ângulo (WAXS), um filme externo de alta sensibilidade conhecido como “*Imaging Plate*” foi colocado em cima da câmera cilíndrica (aproximadamente 160 mm de diâmetro) concêntrica com o eixo do porta-amostra. O espectro da técnica de WAXS pôde ser lido numa faixa de 14 a 170° do ângulo de reflexão de Bragg ($\lambda=2d\sin\theta$), para isso foi necessário calibrações de materiais conhecidos, pois o ajuste do filme “*Imaging Plate*” na câmera cilíndrica não possui um ponto de referência para sua fixação. Os materiais utilizados para a calibração dos dados de WAXS foram o ácido esteárico e a alumina, como mostra a Figura 2.7.

Essa amostra foi inserida na câmera de difração e submetida à temperatura ambiente, a 150° C, 300° C, 500° C e a 850° C, com taxa de aquecimento de 10° C/min. As medidas de SAXS/WAXS foram retiradas simultaneamente para cada temperatura já mencionada, logo em seguida, foi retirado um frame para as faixas de temperatura de 25° C-150° C e de 500° C-850° C. Um frame é o conjunto que a cada acréscimo de 10° C na faixa de temperatura estudada é retirada uma medida de intensidade, dessa forma é possível analisar o efeito da temperatura em tempo real na amostra de pré-moldado de gesso e conseqüentemente a desidratação do mesmo.

Para análise por espectroscopia de infravermelho, as amostras de pré-moldado de gesso tratadas termicamente à 150° C, 300° C, 500° C e 900° C foram analisadas com espectrofotômetro de infravermelho na faixa de 400 cm^{-1} a 5000 cm^{-1} . Todas as amostras foram trituradas no almofariz de ágata e prepararam-se pastilhas de KBr, adicionando 1 mg da amostra em 150 mg de KBr de grau espectroscópico. Após a adição e homogeneização, a mistura foi transferida para um pastilhador de 13 mm de diâmetro e uma carga de 5 ton foi aplicada durante 5 minutos. Discos transparentes foram fixadas no porta-amostra e os espectros de infravermelho foram obtidos com o espectrofotômetro FTIR da Bruker, IFS-66 com resolução de 2 cm^{-1} .

2.4 Resultados e Discussões

2.4.1 Ensaio de Compressão das Amostras Tratadas Termicamente

A tabela 2.1 lista os valores das tensões de compressão e valores de densidade das amostras sem tratamento e com tratamento térmico até 850°C. A figura 2.3 mostra os valores médios das tensões de compressão e densidade em função da temperatura de tratamento térmico. Observou-se que os valores de tensão de compressão decaem exponencialmente com a temperatura [Dourado et al.,2002] . É interessante notar que para a temperatura ambiente (28° C), o pré-moldado de gesso possui uma densidade de $0,99 \cdot 10^3 \text{ Kg/m}^3$ e tensão de compressão de 8,6 MPa, enquanto que para a temperatura de 150° C, a densidade foi de $0,89 \cdot 10^3 \text{ Kg/m}^3$ e a tensão de compressão; de 4,5 MPa, o que representa uma redução de peso em torno de 13% e uma redução na resistência à compressão de cerca de 48% em relação aos valores do pré-moldado a temperatura ambiente. Embora ocorra um aumento de temperatura de 97% quando esta chega ao valor de 850° C e a redução da resistência à compressão seja aproximadamente de 58% em relação ao seu valor original, a redução de peso é de apenas 14% para as amostras desse estudo. No entanto, a perda de massa pode atingir uma redução de até 21% em peso quando o pré-moldado se transforma em anidrita I (850° C). Isto pode ser explicado pela retirada de água, uma vez que na faixa de temperatura de 25° C – 150° C, o gesso perde 1,5 molécula de água, restando apenas 0,5 molécula de água para ser retirada em aquecimentos posteriores.

A Figura 2.3 mostra a média dos valores de resistência mecânica à compressão em função da temperatura de tratamento térmico. Foi realizado um ajuste utilizando uma função Lorentziana (Eq.2.5) aos dados obtidos através do uso do software Origin versão 5.0 e como resultado após esse ajuste, as constantes dessa função foram indicadas pelo software. Observou-se que os valores de resistência à compressão decaíram exponencialmente com aumento de temperatura.

Do ponto de vista morfológico, não há alterações significativas. Por outro lado, há um aumento considerável na porosidade e alteração estrutural em termos de transformação de fases. A Figura 2.4 mostra a correlação entre os logaritmos da densidade e resistência mecânica à compressão. Após o ajuste de uma equação de reta (Eq.2.6) através do uso do software Origin versão 5.0, estimou-se a resistência mecânica da gipsita natural cuja densidade é de $2,3 \cdot 10^3 \text{ Kg/m}^3$. O valor encontrado foi em torno de 85 MPa. O fato interessante deste resultado é a relação linear entre estes dois parâmetros

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{2 \cdot A}{X} \frac{W}{4(X-X_c)^2 + W^2} \quad (2.5)$$

$$\sigma = 34,52 \rho - 25,66 \quad (2.6)$$

σ → Tensão de Compressão

σ_0 → Tensão de Compressão Inicial ($\sigma_0 = 2.08537 \pm 0.03775$)

A → constante ($A = 58.87313 \pm 6361.92567$)

W → constante ($W = 46.91067 \pm 3901.43368$)

X_c → constante ($X_c = -1.6672 \pm 2140.2686$)

ρ → densidade

Rössle e Odler [Rössle, 1989] encontraram também uma relação linear entre resistência à compressão e a porosidade real na faixa de 30% a 70% da porosidade total, ou seja, a porosidade pode ser calculada de acordo com a equação 2.7, onde 2,32 é a densidade do cristal ideal de gipsita em g/cm^3 .

$$P = 1 - (\text{massa} \cdot 2,32 / \text{volume}) \quad (2.7)$$

2.4.2 Estudo com as Técnicas de Difração e Espalhamento de Raios-X

A utilização da radiação síncrotron utilizada nos experimento de SAXS/WAXS, apresenta como vantagens:

- alta intensidade, que pode ser 100.000 vezes maior do que em aparelhos convencionais, propiciando uma rapidez na obtenção dos resultados;
- feixe altamente colimado, que evita correções posteriores dos dados experimentais e possibilita que o feixe espalhado esteja o mais próximo possível do feixe direto, permitindo aquisição de dados bastante pequenos, possibilitando que sejam realizados estudos da cinética de sistemas que evoluem com o tempo ou temperatura [Bernardes, 1996].

Por outro lado, a radiação síncrotron necessita de aceleradores circulares que são muito difíceis de construir, pois precisam dos enormes ímãs, necessários para forçar as partículas a se moverem em círculos. Os aceleradores circulares também necessitam de um enorme raio para obter partículas de energias suficientemente altas e, por isso, são de construção cara.

As Figuras 2.8 e 2.9 mostram os espalhamentos de raios-X a baixo ângulo (SAXS) [Kellermann, 1997; Craveich, 2002] da amostra de pré-moldado a temperatura ambiente e durante o processo de aquecimento entre as faixas de temperatura de 25°C - 150°C e 500°C - 850°C , respectivamente. Através de um estudo cinético da amostra, verificou-se que houve

um aumento de 4,3 vezes do valor inicial da intensidade de espalhamento quando a temperatura aumenta até 150° C; entretanto entre 500° C e 850° C, a intensidade de espalhamento diminuiu cerca de 28% em relação à intensidade medida a 500° C

De acordo com os dados do espalhamento de raios-x em função do tempo (frame) e da temperatura à taxa de 10° C/min, bem como da técnica de WAXS a fim de identificar as fases presentes, o aumento acentuado na intensidade de espalhamento verificado quando o pré-moldado foi aquecido até a temperatura de 150° C pode ser decorrente da saída da molécula da água para formar o hemidrato, este aumento é mais acentuado nesta faixa de temperatura devido ao fato de que a maior parte das moléculas de água deixa a estrutura da gipsita, logo provocando um maior aumento nas heterogeneidades. Entre 500° C e 850° C tem-se a transformação da anidrita II para a anidrita I, ou seja, da fase sem água de hidratação para outra isenta de moléculas de água [Lopes, 1982].

Quando o espalhamento é apresentado na forma de Guinier Plot para a amostra de pré-moldado de gesso de acordo com a Figura 2.10, verifica-se que o material é polidisperso [Shinohara et al., 1993], logo temos contribuições de heterogeneidades de diferentes tamanhos. Para a parte esquerda do gráfico, foi feita uma análise aproximada e foram verificados tamanhos de poros definidos como grandes poros; no entanto para parte direita do gráfico foram detectados tamanhos de poros definidos como pequenos poros. A amostra de pré-moldado de gesso que não foi tratada termicamente apresentou raio de giração 3,102 Å para os pequenos poros e 40,49 Å para o tamanho médio dos grandes poros. Embora quando o pré-moldado foi aquecido até 500° C, o tamanho médio dos pequenos poros apresentou valores cerca de 4,3 vezes maior do que em relação ao valor original sem tratamento térmico, e para os grandes poros, seu comportamento apresentou um acréscimo de apenas 0,5%, como é visualizado na Figura 2.11, que mostra a comparação entre o raio de giro determinado pelo método de Guinier, isto pode ser explicado pela retirada de água, e conseqüentemente o aparecimento de poros pequenos, que com a permanência do aumento da temperatura, estes últimos se transformam em grandes poros [Callister, 2002]. Notou-se que quando ocorreu uma diminuição na intensidade de espalhamento na faixa de temperatura de 500° C – 850° C, o raio de giro determinado pelo método de Guinier, apresentou um aumento de 10% no tamanho das heterogeneidades para os grandes poros e uma diminuição de 38% para os pequenos poros em relação ao medido a 500° C. Isto pode ser explicado pelo efeito do tratamento térmico, pois a maioria dos poros tende a ser eliminada, entretanto, é freqüente que o processo de eliminação de poros seja incompleto, e alguma porosidade residual permaneça [Callister, 2002].

Com relação à formação das fases cristalinas obtidas, após a calibração dos dados gerados no “*Imaging Plate*” pela técnica de WAXS [Kellermann et al., 2001], os resultados foram comparados com o banco de dados “Joint Committee for Powder Diffraction Standards” (JCPDS). Os difratogramas apresentados confirmam a evolução da desidratação do pré-moldado [Khalil, 1982], conforme mostra a Figura 2.12. A amostra de pré-moldado de gesso sem tratamento térmico possui a mesma fórmula química da gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e está de acordo com o JCPDS n° 01-0355, cuja estrutura se apresenta como monoclínica. Quando usamos a temperatura de 150° C, obtemos a fase hexagonal $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ de acordo com JCPDS n° 45-0848, o que é explicada pela perda de água na sua estrutura, e como conseqüência, aumento de porosidade. Nessa fase, o teor de água pode variar entre 0,15 e 0,66 moléculas de água, formando o hemihidrato com meia molécula de água, uma forma particular intermediária, de grande interesse comercial pela sua estabilidade química [Engelke, 1979].

Na análise dos dados obtidos pela técnica de WAXS, observou-se que, quando a temperatura de 300° C é alcançada, o hemidrato perde quase toda sua água e obtém-se uma anidrita solúvel (instável), denominada anidrita III. A anidrita solúvel, de fórmula $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, indica que este produto pode conter água de cristalização, embora em baixo teor, variável entre 0,11 a 0,06 moléculas de água. Podemos comprovar o surgimento de tal fase através do JCPDS n° 73-1942, cuja estrutura cristalina é hexagonal. Este produto pode

conter água de cristalização, embora em baixo teor, variável entre 0,11 a 0,06 moléculas de água.

Já para a temperatura de 500° C, a caracterização coincide com o JCPDS nº 37-1496, a anidrita III transformou-se em anidrita II, este resultado era esperado em função da faixa de temperatura que foi utilizada no experimento, visto que a literatura indica essa transformação [Lopes,1982].

Finalmente, quando alcançada a temperatura de 850° C, o produto, conforme o JCPDS 86-2270, é similar a anidrita natural [Klein, 1993] encontrada em minério de gipsita e conhecida com anidrita I, de hidratação extremamente difícil.

2.4.3 Estudo com Espectroscopia de Infravermelho

Analisou-se por espectroscopia de infravermelho a gipsita das empresas A, B e C e o pré-moldado de gesso de fabricante desconhecido sem tratamento térmico, aquecido a 150, 300, 500 e 850°C. Através dos picos de absorção no infravermelho, comparou-se o pré-moldado de gesso nas diferentes temperaturas.

As fases cristalinas podem ser observadas através da análise em três regiões espectrais [Oliveira, 2002]:

- (i) Estiramento vibracional (ν) OH na banda 3800-3000 cm^{-1} ;
- (ii) Deformação vibracional (δ) OH no plano na banda 1800-1500 cm^{-1} ;
- (iii) Deformação vibracional (δ) SO_4 (T_d) na banda 500-750 cm^{-1} .

A figura 2.13, mostra a região do estiramento do OH no pré-moldado aquecido a várias temperaturas. O pré-moldado sem tratamento térmico contém 3 picos (3245, 3403 e 3548 cm^{-1}) de absorção. Um aumento da temperatura permite maior desidratação, assim os picos da vibração da água tornam-se menos intensos até chegar no nível da anidrita a 850°C, nesta temperatura não é mais possível a identificação de picos do OH já que existe mais água na sua composição, como mostra a Figura 2.12.

A Figura 2.14 representa a banda da água, mas no modo de deformação no plano. Os picos do pré-moldado de gesso encontram-se a 1621 e 1683 cm^{-1} . Aquecendo o pré-moldado de gesso passa-se para a fase do hemidrato, da anidrita III, II e I, respectivamente. A partir de 600°C perde-se a resolução das absorções da água na deformação no plano.

A vibração do grupo poliatômico SO_4 é mostrada na Figura 2.15. Observa-se que o primeiro pico em 601 cm^{-1} mesmo em menor proporção continua em todas as temperaturas. À medida que a temperatura aumenta, o número de onda da vibração do sulfato cresce. Isto indica que o sulfato está cada vez mais solto formando hemidrato, anidrita III, II e I, respectivamente. A figura 2.16 representa esquematicamente a interação de sulfato e água na gipsita. A Tabela 2.2 mostra todas as bandas das fases destacadas no espectro e suas respectivas estruturas cristalinas.

2.5 Considerações

Através do tratamento térmico, placas de gesso 20% mais leves em relação ao seu peso original (temperatura ambiente) podem ser obtidas, entretanto, a resistência mecânica decai em torno de 50%. O tratamento térmico ocasionou basicamente dois efeitos simultâneos, a perda de massa com formação de porosidade na estrutura e a alteração micro-estrutural através de formação de novas fases cristalinas. Por outro lado, a partir deste estudo, observou-se uma relação linear entre a densidade e resistência mecânica. De acordo com os ensaios realizados nas amostras do pré-moldado de gesso de fabricante desconhecido verificou-se que, apesar das bandas de absorção serem semelhantes, as pequenas variações nos picos permitem a verificação da presença das fases hemidrato, anidritas III, II e I. Na análise de difração de Raios-X identificou-se os planos da estrutura das fases hemidrato, anidritas III, II e I de acordo com os JCPDS 450848, 731942, 371496 e 862270, respectivamente. Além da alta sensibilidade da FTIR, a quantidade de amostra a utilizar é mínima (cerca de 1 mg) e o

tempo de análise é curto comparado com a difração de Raios-X, como o controle de qualidade tanto da matéria-prima como do produto final no processo da calcinação no Pólo Gesseiro de Pernambuco é cada vez mais necessário, o estudo através da técnica de infravermelho mostrou-se apropriada para este fim, podendo futuramente dar suporte ao Pólo Gesseiro de Pernambuco.

Tabela 2.1 – Valores de Tensão de Compressão e Densidade das Amostras de Pré-moldados de Gesso Tratadas Termicamente.

Temperatura [° C]	Densidade [10 ³ Kg/m ³]	Tensão de Compressão [MPa]
Sem Tratamento	0,99	8,60
150	0,89	4,50
300	0,87	4,80
500	0,86	4,15
850	0,85	3,59

Tabela 2.2: Frequências Vibracionais do Infravermelho nos Estados de Hidratação da Gipsita (cm⁻¹) [Oliveira, 2002]

<i>Material</i>	$\nu_{(O-H)}$	$\delta_{(O-H)}$	$\delta_{(S-O)}$	<i>Estrutura</i>
CaSO ₄ .2H ₂ O	3553	1684	669	Monoclínica
	3405	1621	601	
	3242			
CaSO ₄ . 1/2H ₂ O	3610	1666	660	Hexagonal
	3552			
CaSO ₄	—	—	—	Ortorrômbica

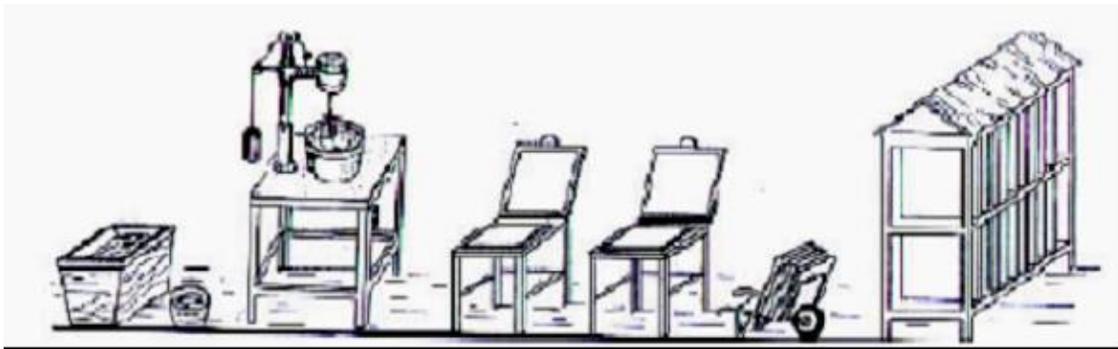
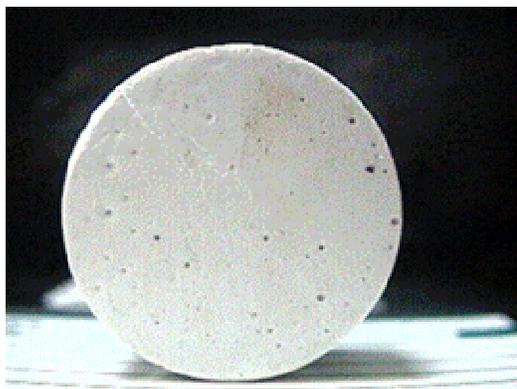


Figura 2.1. Esquema de fabricação artesanal das placas de gesso para forro. Da esquerda para direita: masseira em madeira, homogeneizador motorizado, mesas com tampo liso, carrinhos para transporte de placas e estantes de secagem (Peres, 2001).



(a)



(b)

Figura 2.2 – Corpo de prova e equipamento para ensaio de resistência à compressão em corpo-de-prova de gesso (Contenco, capacidade de 100 ton).

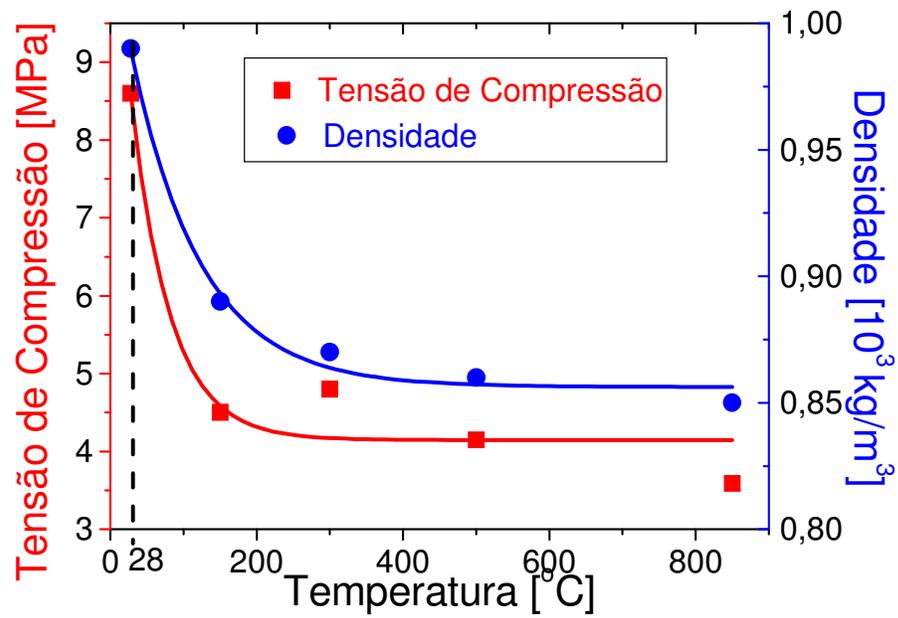


Figura 2.3 – Correlação da tensão de compressão e da densidade em função da temperatura.

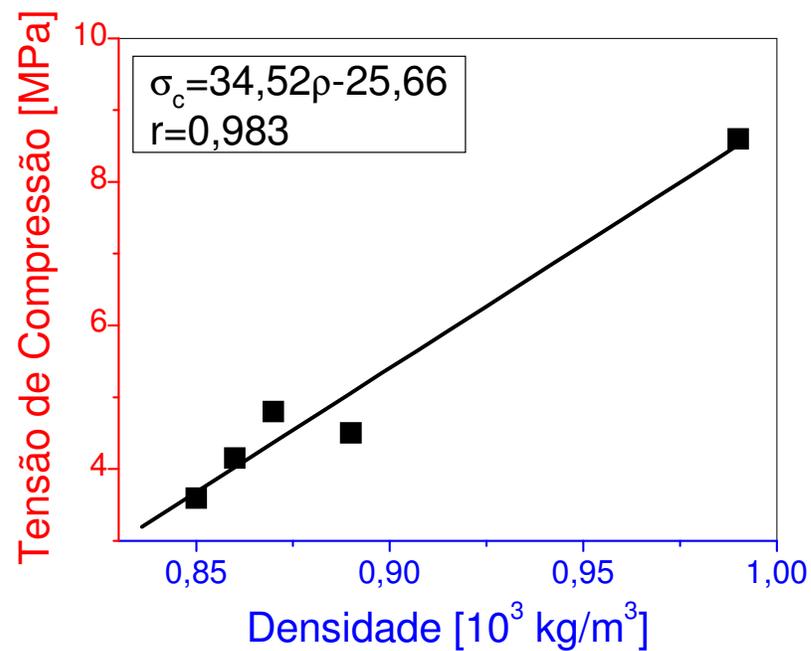


Figura 2.4 – Correlação entre a tensão de compressão em função da densidade para pré-moldados de gesso tratados termicamente.

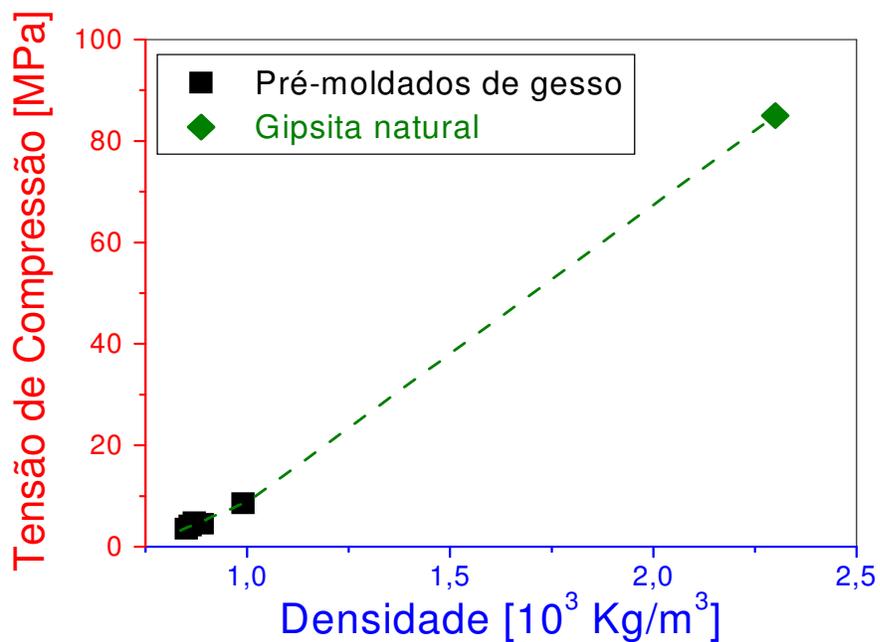


Figura 2.5 – Estimativa da tensão de compressão da gipsita natural baseada na equação da reta da figura 2.4.

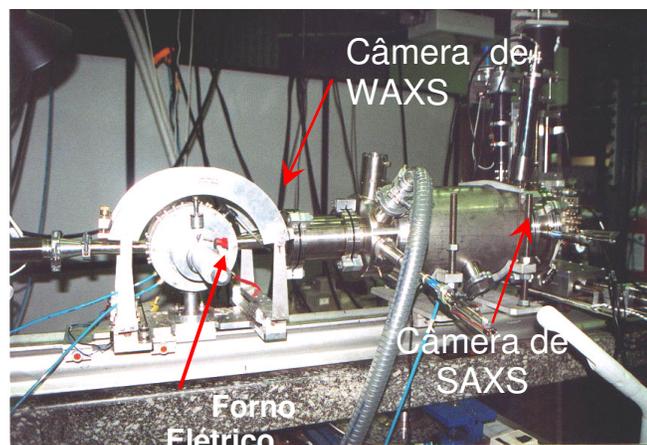
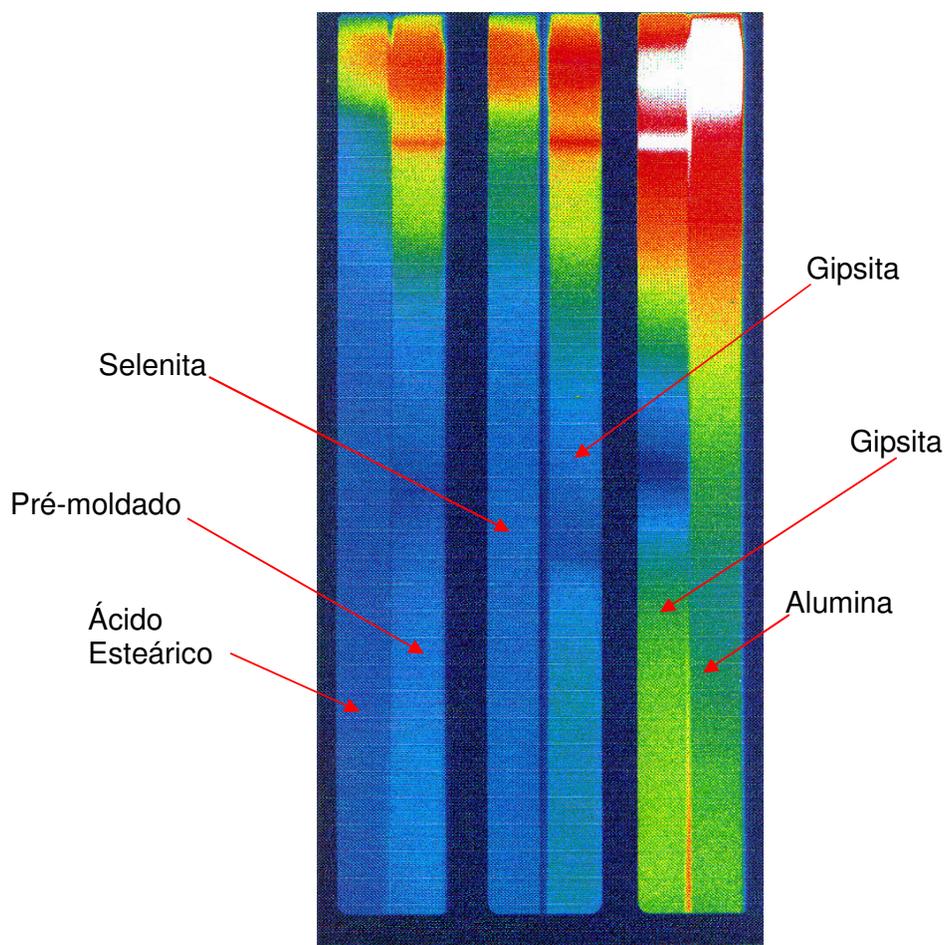


Figura 2.6 – Câmara de SAXS/WAXS e para medição de espalhamento e difração de raios-x a baixo ângulo e a alto ângulo, respectivamente, no LNLS, Campinas - SP, Brasil.



2.7 - Dados de WAXS em imaging plate das amostras de alumina, gipsita, selenita, pré-moldado de gesso e ácido esteárico para a calibração da posição angular dos picos de difração.

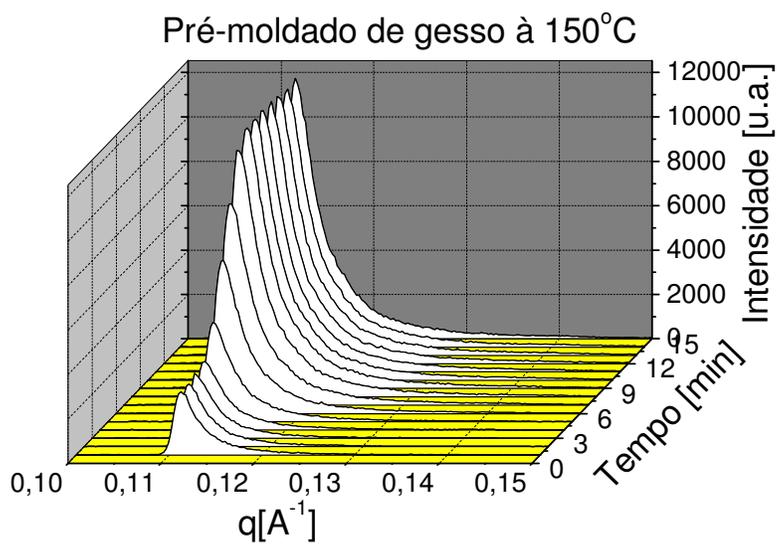


Figura 2.8 – Dados de SAXS resultante da influência da temperatura de calcinação dos pré-moldados de gesso na faixa 25° C – 150° C.

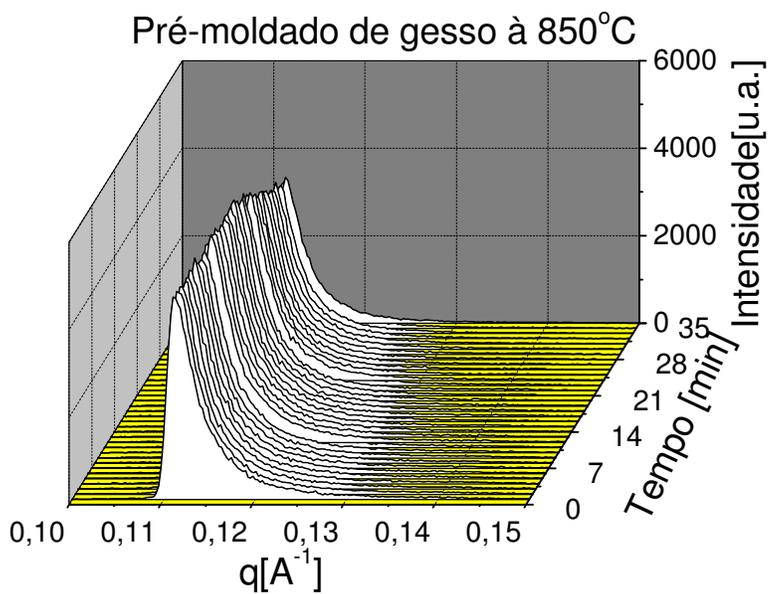


Figura 2.9 - Dados de SAXS resultante da influência da temperatura de calcinação dos pré-moldados de gesso na faixa 500° C – 850° C.

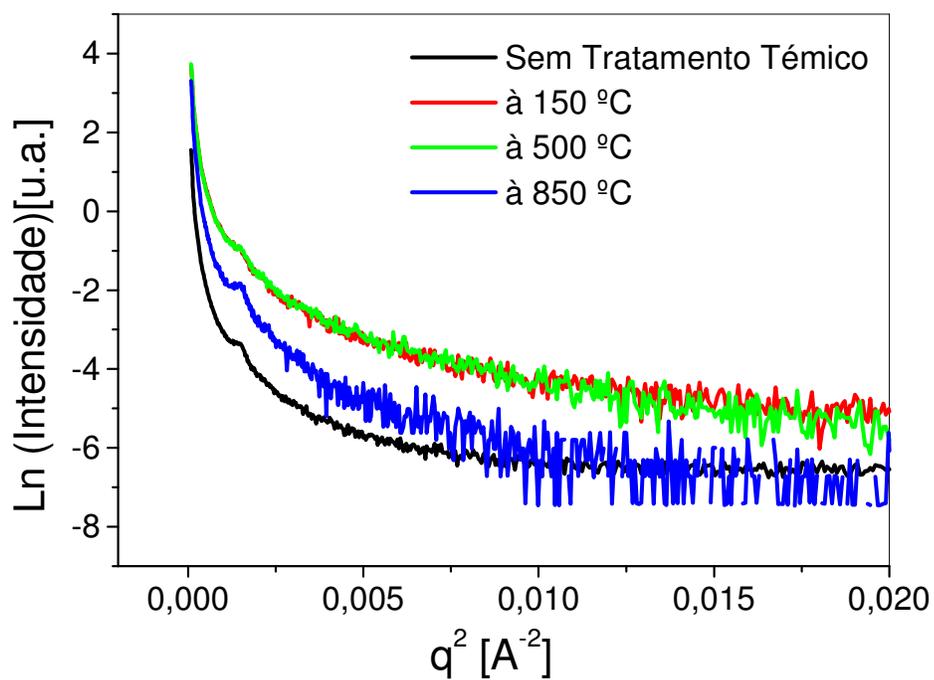
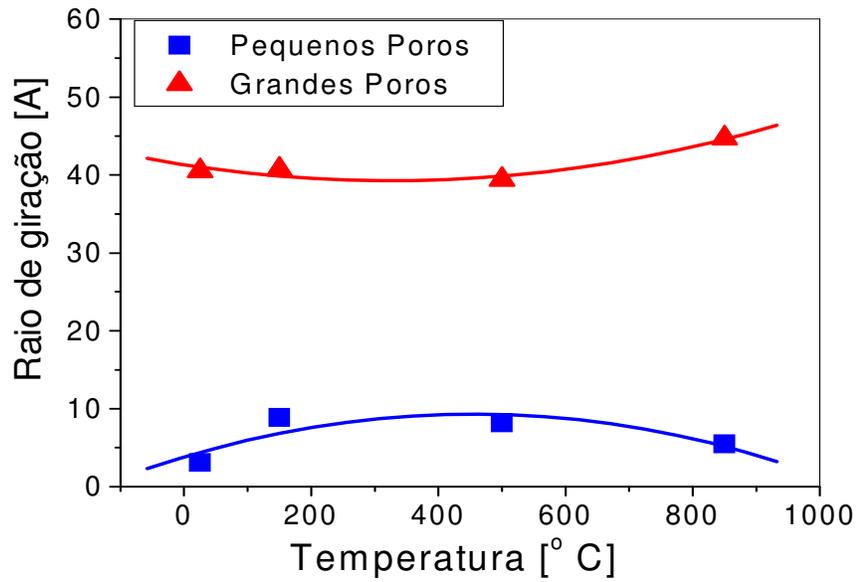


Figura 2.10 – Comparação do guinier plots para amostras tratadas termicamente e sem tratamento térmico.



2.11 - Raio de gição (R_g) em função da temperatura de tratamento térmico

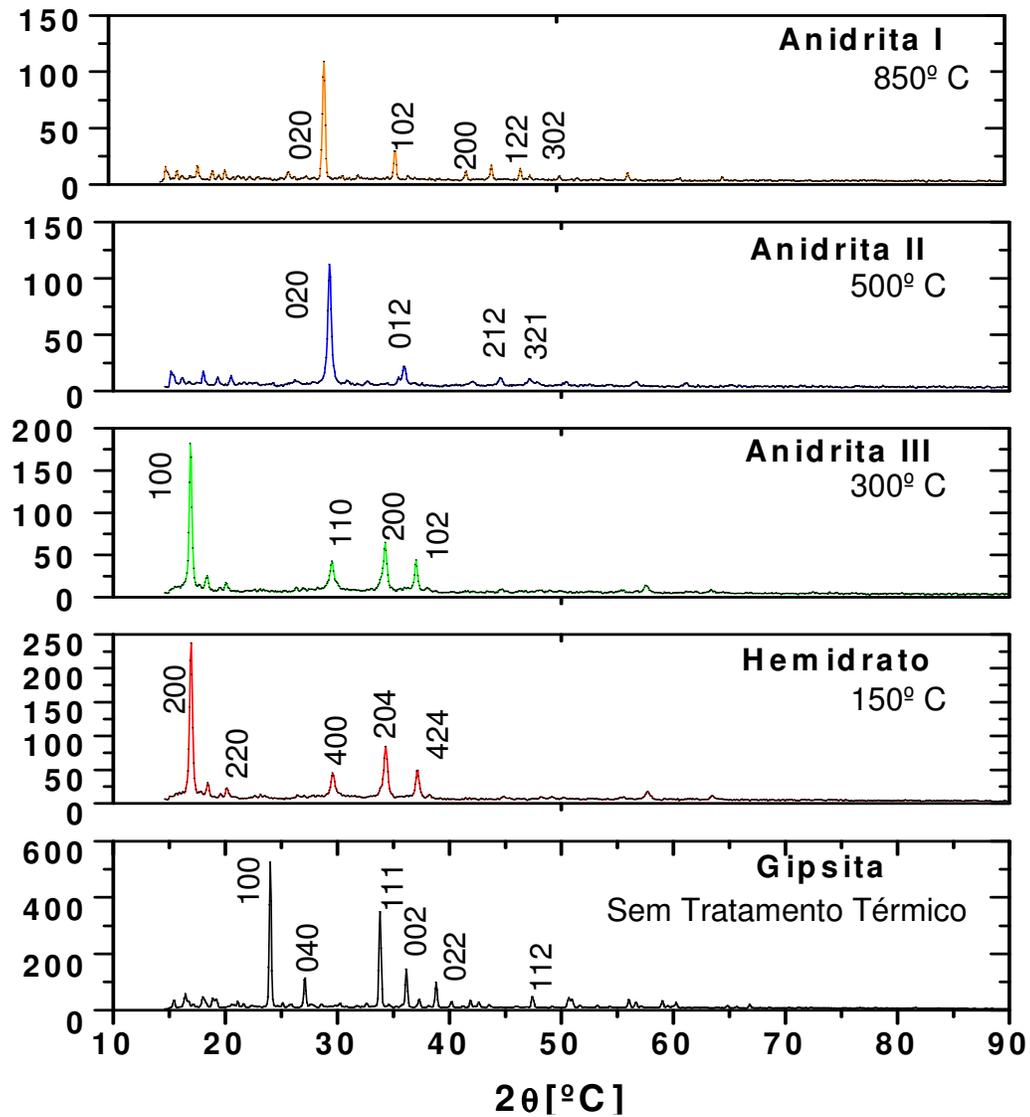


Figura 2.12 – Difratogramas das amostras de pré-moldados de gesso com identificação de fases cristalinas obtidos a partir de medidas de WAXS.

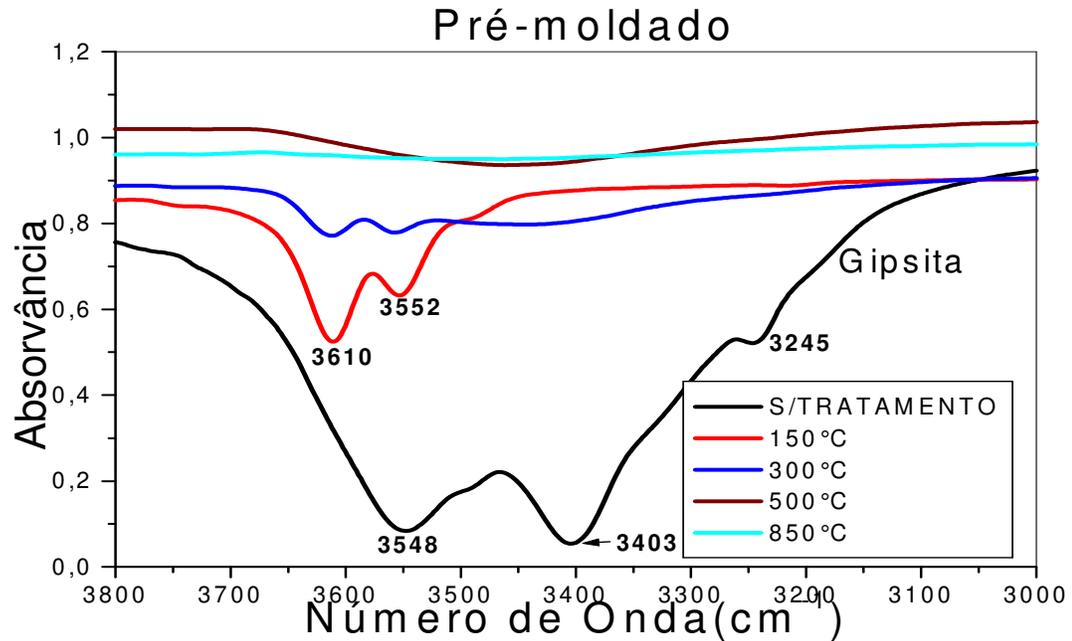


Figura 2.13: Bandas de absorção devido ao estiramento do O...OH. Os 3 picos mostrados no gesso sem tratamento são da gipsita, enquanto nas temperaturas seguintes temos hemidrato, anidrita III, II e I, respectivamente.

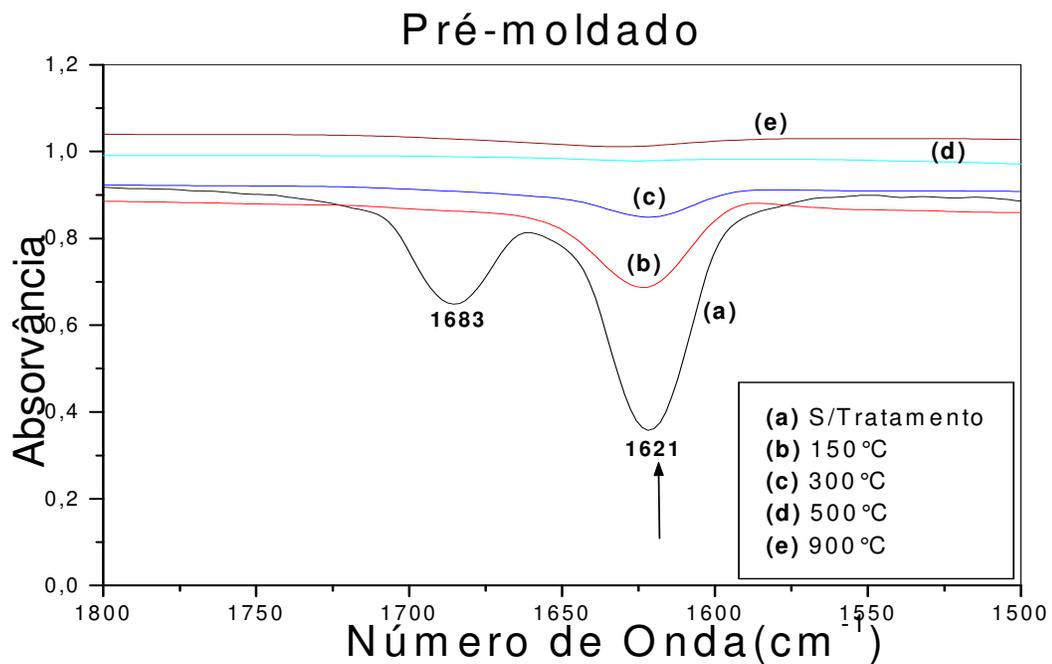


Figura 2.14: Espectro do IR na região do O ...OH 1800 a 1500 cm^{-1} . A banda 1621 cm^{-1} da gipsita aparece nitidamente também no gesso aquecido a 160°C, indicando a mistura de hemidrato + gipsita

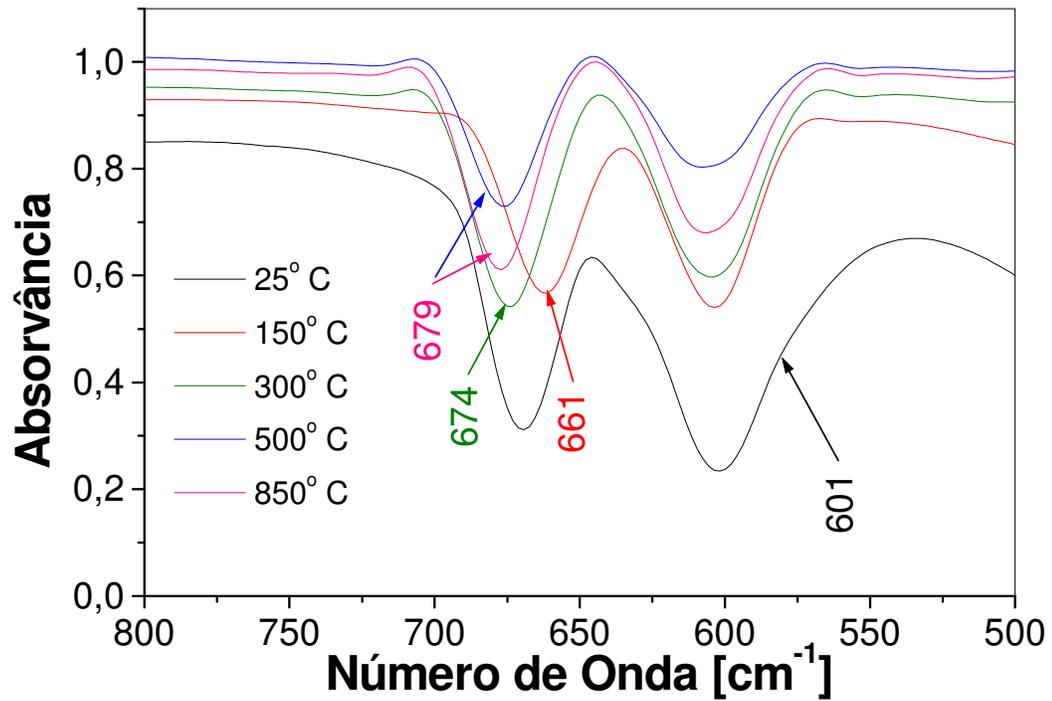


Figura 2.15 Espectro de absorção do sulfato na região de 800 a 500 cm^{-1} , mostrando que a medida que a temperatura aumenta a frequência de vibração do SO_4 aumenta, indicando cada vez mais a formação da anidrita (CaSO_4).

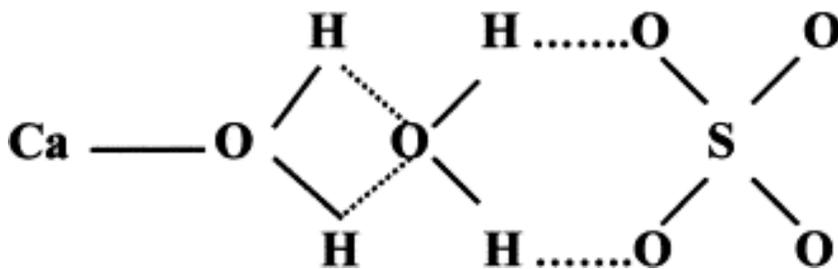


Figura 2.16: Estrutura representativa da interação do sulfato, água na gipsita [Oliveira, 2002].

CAPÍTULO 3: EFEITO DA ADIÇÃO DE PARTICULADOS DE GIPSITA, ANIDRITA-III E GESSO- α NA MICROESTRUTURA PRÉ-MOLDADO DE GESSO- β : AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

3.1 Introdução

No procedimento tradicional de fabricação de pré-moldados mais resistentes, é comum o uso de aditivos ou substâncias que são inseridas ou em forma de pó ou em particulados ou ainda em tiras como é o caso da fibra de vidro. A adição dessas substâncias no gesso forma materiais compósitos, cujas características como tempo de pega controlado, boa trabalhabilidade, altas tensões de compressão e flexão, bons isolamentos térmico e acústico são necessários para excelente performance em diversas aplicações desse material. Para Arikan e Sobolev [Arikan, 2002] uma mistura de gesso com polímero à base de éteres de celulose (0,05%), de defloculante à base de sal de sódio sulfonado (0,013%), do plastificante à base de melanina sulfonada (0,025%) conferem ao compósito excelentes propriedades de tempo de pega (> 1,5 h) e tensão de compressão (> 5 MPa). Segundo Goumh [Gmouh et al., 2003], fibras sintéticas à base de polipropileno adicionadas ao gesso aumentam as propriedades mecânicas. Para Olivares [Olivares et al., 1992], adição de cortiça nos blocos de gesso diminui as propriedades mecânicas, que podem ser melhoradas com adição de fibras de vidro. No entanto, os compósitos formados por cortiça e gesso são excelentes para materiais que necessitam de baixa densidade, como o caso dos pré-moldados de gesso. No entanto, ao introduzir aditivos ou elementos que visam o reforço estrutural dos blocos de gesso, podem ser produzidos compósitos difíceis de serem reciclados, pois o processo de separação de materiais diferentes é bastante complexo e em alguns casos inviável. A quantidade de pneus em desuso tornou-se um sério problema ambiental, já que contêm metais pesados, hidrocarbonetos e outras substâncias contaminantes cloradas e seu tempo de decomposição é indeterminado. O Brasil descarta, anualmente, cerca de 20 milhões de pneus de todos os tipos [Lixo – o mal do mundo civilizado, 2003]. Quando são queimados, produzem emissões extremamente tóxicas, devido à presença de substâncias que contêm cloro. No Brasil e em muitos outros países, os pneus velhos já têm sido utilizados na pavimentação de ruas, misturando-se a borracha ao asfalto; no entanto, a separação da borracha com as fibras de aço é difícil. Outro exemplo é a reciclagem das embalagens, visto que com o aperfeiçoamento das técnicas de conservação de produtos, novos materiais foram agregados às embalagens para torná-las mais eficientes. Essas misturas, no entanto, dificultam tanto a sua degradação natural como a separação de materiais para reciclagem.

Pesquisas atuais enfatizam os estudos de pré-moldados de gesso endurecidos e no comportamento mecânico dos produtos resultantes [Gmouh et al., 2003]. Sabe-se que pré-moldado é um material frágil, possui uma boa força da compressão, mas baixas resistências à flexão e ao impacto. As características de pré-moldados endurecidos dependem de fatores, que influenciam suas morfologia e propriedades micro-estrutural. Estes fatores são relacionados notavelmente à natureza dos materiais iniciais (hemidratos do tipo α ou tipo β) e do processo de fabricação: condições de moldagem, consistência (relação água/gesso) e presença dos aditivos [Gmouh et al., 2001].

Estudos estão sendo realizados para melhorar as propriedades mecânicas do pré-moldado endurecido por meio do reforço de partículas ou da fibra [Gmouh et al., 2003; Gmouh et al., 2001; Arikan, 2002]. Uma outra maneira consiste em mudar a microestrutura do pré-moldado por meio dos aditivos, que podem influenciar o mecanismo de hidratação do pré-moldado de gesso: dissolução do hemidrato, nucleação dos cristais do gesso, crescimento dos cristais .

Pesquisadores como Gmouh [Gmouh et al., 2003] buscam melhorias nas características mecânicas de pré-moldados através de adições de particulados de gipsita ao pré-moldado ou de

uma pré-tensão de compressão durante a hidratação, o que pode levar a um aumento, da densidade com uma redução na macro-porosidade. Ainda, a adição de particulados de gipsita no pré-moldado, acelera o processo de hidratação por meio de dois mecanismos distintos. O primeiro influencia a taxa da dissolução do hemidrato, induzindo um equilíbrio instável entre a solubilidade do hemidrato e da gipsita, e da gipsita, aumentando sua solubilidade sem alterar a do hemidrato. O outro mecanismo influencia a taxa de crescimento dos germes da gipsita, que depende do número de sementes favoráveis, ou seja, do número e da qualidade de superfície dos germes. Nós analisamos as influências das mudanças na microestrutura de um pré-moldado fabricado com grandes grãos e características mecânicas. Adicionar grãos de gipsita ao pré-moldado ou uma pré-tensão de compressão durante a hidratação aumenta visivelmente a densidade, com uma redução na macro-porosidade.

Este capítulo tem por objetivo estudar a influência das misturas dos produtos da calcinação da gipsita na densidade e nas resistências mecânicas à compressão e à flexão, uma vez que durante a calcinação podem ocorrer, além da queima completa, as situações seguintes: a) as condições de queima não sejam suficientes, o que pode resultar na queima incompleta da gipsita, permanecendo no interior do grão, gipsita, e no exterior, o aparecimento do hemidrato; b) uma supercalcinação, o que pode resultar no surgimento do hemidrato no interior do grão e a ocorrência da anidrita III na superfície do grão.

3.2 Fundamentos

3.2.1 Os Mecanismos Possíveis do Tempo de Pega do Gesso

Em 1768, Lavoisier descreveu o processo de pega, porém no século XIX numerosos pesquisadores elucidaram melhor o processo, sem todavia conseguí-lo de forma absoluta [Gmouh et al., 2003]

Segundo a teoria de cristalização, que é a mais antiga e apareceu em 1887 na conclusão dos trabalhos de Le Châtelier [Antunes, 1999], inspirados pela constatação experimental de Marignac [Lopes, 1982], a água se cristalizaria numa solução de semi-hidrato saturado. Para Le Châtelier, existem três etapas sucessivas:

- um fenômeno químico de hidratação;
- um fenômeno físico de cristalização;
- um fenômeno mecânico de endurecimento.

A reação química acontece de acordo com a equação 3.1 apresentada por Lavoisier:



O processo físico de cristalização pode ser explicado, levando em consideração que a gipsita é menos solúvel do que o hemihidrato, uma solução saturada de hemihidrato fica sobre-saturada em relação ao di-hidrato. A gipsita precipita assim, o que permite a solução dissolver uma nova quantidade de semi-hidrato. Le Châtelier acompanhou a hidratação ao microscópio, tendo constatado que se formavam finas agulhas de gipsita no interior dos espaços ocupados com a água.

Em 1926, Chassevent [Gmouh et al, 2003; Hernández et al., 1992] demonstrou que, através de medidas de condutividade elétrica, a gipsita resulta da cristalização de soluções sobre-saturadas em gipsita com relação ao semi-hidrato e que o período de indução se deve à carência de germe de cristalização e não à existência de um gel transitório.

O primeiro estudo feito ao microscópio ótico e eletrônico teria se realizado em 1952 por Cunningham, Duham e Antes [Gmouh et al, 2001; Hernández et al., 1992]. Dos seus trabalhos, resulta o seguinte:

- a pega do gesso efetua-se por um processo de solução – recristalização;
- apesar da variação nas dimensões, o mesmo tipo de cristal se forma de acordo com a operação em solução diluída ou numa pasta normal;
- a adição de catalisadores aceleradores ou retardadores afeta a velocidade de dissolução do semi-hidrato;
- nenhum índice faz supor a formação de uma fase coloidal.

Cunningham e seus colaboradores encontraram no gel de Cavazzi [Gmouh et al., 2003; Hernández et al., 1992] micro-cristais de gipsita bem formados, com dimensões inferiores a 100 μm .

A ausência de um estado coloidal foi igualmente demonstrada por análise de raios-X por Bécherer e Fiedler [Hernández et al., 1992], que não admitem, por outro lado, um mecanismo de cristalização, já que o endurecimento inicial se deve a uma aglomeração de grãos de semihidrato sob o efeito de forças capilares.

Na Austrália, desde 1958, Ridge [Lopes,1982] e os seus colaboradores se interessaram pela hidratação do sulfato de cálcio e publicaram vários resultados interessantes relacionando-a com o crescimento cristalino durante a pega [Hernández et al., 1992], exame microscópico direto sobre um gesso com relação água/gesso de 70%, com a influência da temperatura sobre a estrutura dos produtos [Hernández et al., 1992] e com a velocidade de pega [Hernández et al., 1992], bem como o papel desempenhado pela adição de catalisadores aceleradores ou retardadores [Hernández et al., 1992]. Estes resultados são a prova formal de que o processo de pega do gesso é aquele discutido por Le Châtelier em 1887.

3.2.2 *Água de Amassamento (Hidratação)*

Para o amassamento, é necessária mais água do que apenas para a hidratação [Olivares et al., 1992], uma vez que o processo de pega começa por uma dissolução em água das fases anidras e semi-hidratadas, contidas no pó do produto.

A água necessária para o amassamento é condicionada pelo tipo de produto e sua granulometria [Hernández et al., 1992]. Existem dois tipos de determinação: mediante o amassamento por saturação ou por meio da água correspondente a uma consistência normal. Ambos estão normalizados pela norma UNE 102.031 [Antunes, 1999].

O amassamento por saturação consiste no polvilhamento do produto sobre a água sem tocar no recipiente, até que o gesso complete o volume de água e se mantenha nivelado com a superfície.

A consistência normal é a quantidade de água necessária para que pasta adquira a consistência determinada por uma norma. Para fixar a consistência, pode utilizar-se uma penetração como a agulha de Vicat, ensaio este que será explicado no item 3.3.2, ou um determinado diâmetro na mesa de impactos.

Em pastas puras, a relação entre a água de amassamento por saturação e aquela equivalente à consistência normal pode ser fixada e determinada para cada tipo de produto.

3.2.3 *Características dos Blocos de Gesso*

Os produtos em pó à base de gesso, amassados em água, endurecem através do processo de pega. As fases anidras e semi-hidratadas se hidratam e se convertem em duplo hidrato. Os

produtos endurecidos caracterizam-se fundamentalmente pela sua porosidade, resistência e dureza [Gmouh, 2001; Hernández et al., 1992; Jeulin et. al, 2001].

A água quimicamente exata para a hidratação é muito inferior à necessária para o amassamento, donde se produz um excesso de água que se evapora aos poucos durante a pega e a secagem, deixando uma microestrutura porosa no re-hidrato. Com maior quantidade de água de amassamento, há uma maior porosidade e menor compacidade, densidade e resistência do produto preso.

Quando se emprega uma água de amassamento muito superior à quimicamente necessária para a hidratação, a porosidade atinge no hidrato um coeficiente muito superior ao obtido quando é usada a quantidade de água suficiente pela estequiometria. Em casos excepcionais, esta água pode ser superior duas ou três vezes a quantidade de água quimicamente necessária [Gmouh, 2001].

Os poros introduzidos na massa quando se produz a evaporação das moléculas da água de amassamento restante, por não se combinarem quimicamente, formam uma rede capilar complexa ramificada e normalmente com poros de diferentes tamanhos, conforme foi discutido no capítulo 2, que se interligam entre si.

O vapor de água livre situado nos poros, que deixa a estrutura cristalina, atua como lubrificante entre os cristais, possibilitando movimentos relativos dos mesmos diante de estímulos externos e assim diminuindo sua resistência. O fenômeno foi estudado experimentalmente, tendo-se chegado à conclusão de que a resistência decresce até a metade, quando o teor de umidade varia de 1% [Gmouh, 2001]. Isto é explicado pelo efeito da umidade e não a dissolução do gesso na água, uma vez que, apesar de ser certo que o di-hidrato se dissolve na água, o valor da referida solubilidade a 20° C é de 0,21 g por 100 g de solução, um valor muito baixo.

3.3 Materiais e Métodos

Uma das formas de melhorar as propriedades mecânicas é o uso de misturas dos produtos de gesso como, por exemplo, a adição do gesso alfa no gesso beta que, fornece blocos de gesso de resistência mecânica significativa. No entanto, a trabalhabilidade destas misturas é uma imposição do mecanismo de hidratação das pastas de gesso e da relação água/gesso. Assim, a adição de alguns produtos de gesso, em teor adequado é capaz de conferir resistência, fluidez (trabalhabilidade) e consistência às pastas de gesso. Estas propriedades são muito importantes tanto para a construção civil, pois com pré-moldados mais resistentes, a espessura dos mesmos pode ser reduzida o peso tanto dos forros e das divisórias quanto para moldes cerâmicos, pois o uso contínuo destes últimos requer maior solicitação das propriedades como plasticidade e resistência mecânica.

3.3.1 Programa Experimental

Para atingir o objetivo do trabalho, primeiro foi necessário selecionar os materiais utilizados em laboratórios e definir as suas frações a serem adicionadas às pastas de gesso. A etapa seguinte foi determinar a relação água/gesso por peso para proporcionar as pastas de gesso a uma faixa de trabalho adequada. Essa faixa foi definida pelo teste de espraiamento [Angeleri et al., Abril/1983]. No passo seguinte, foi avaliada a influência dos parâmetros definidos nas etapas anteriores, frações dos materiais das misturas e a relação água gesso por peso nas propriedades dos blocos de gesso no estado seco. A Figura 3.1 apresenta o fluxograma do programa experimental.

3.3.2 Seleção de Materiais

Três fabricantes de gesso da região de Araripina-PE forneceram os gessos tipo β e α , mais a gipsita para a execução do presente trabalho. Os gessos tipo β e α fornecidos da empresa A são destinados para a aplicação em moldes cerâmicos. A gipsita utilizada em todo experimento foi fornecida apenas por essa empresa. A anidrita utilizada nos experimentos foi obtida dos lotes do gesso β pelo processo de secagem a 100°C por 1h num forno tipo Mufla. A empresa B forneceu o gesso tipo β usado para revestimentos e a empresa C forneceu o gesso tipo α para aplicação dental. Definidos e coletados os lotes dos materiais estudados, foram caracterizados esses lotes. Através de ensaios de laboratório, os materiais utilizados foram classificados em relação à consistência, pega inicial e final, espriamento (nivelamento) e resíduo em peneira.

A consistência (relação água/gesso) é um fator importante na fixação das características de um gesso. Essa relação sofre influência da pequena solubilidade do gesso na água e da quantidade teórica necessária para a rehidratação do gesso. Na prática industrial, existe ampla variação nos limites das proporções água/gesso em função de vários fatores tais como a qualidade dos gessos utilizados, as proporções de seus principais componentes, a natureza das instalações para a preparação das misturas. No presente estudo, para os lotes do gesso tipo β e da anidrita, a consistência utilizada foi de 0,75, enquanto para o gesso α , 0,4, salientando que esses valores são freqüentemente utilizados pelo setor industrial. Como não foi possível moldar a gipsita, não obtivemos valor de consistência para a gipsita sem mistura.

O método de medida do tempo de pega inicial e final das pastas de gesso, recomendado pela NBR 12128 [ABNT 12128,1991], é com o aparelho de Vicat Modificado. A amostra é vertida num tronco cônico com 4 cm de altura, 7 cm de diâmetro de base inferior e 6 cm de diâmetro superior. A medida do tempo de pega inicial é obtida pelo tempo decorrido a partir do momento em que o gesso tomou contato com a água até o instante em que a agulha do aparelho Vicat penetrar aproximadamente 1 mm acima da base. O tempo de pega final é obtido pelo tempo decorrido a partir do momento em que o gesso entrou em contato com água até o instante em que a agulha do aparelho de Vicat não mais deixar impressão na superfície da pasta.

O ensaio de espriamento é bastante popular e faz uso de um “viscosímetro”, constituído de tubo colocado sobre placa de vidro, onde estão marcados círculos concêntricos [Angeleri et al., Abril/1983]. A fluidez da pasta de gesso é medida em função da quantidade de água de consistência adotada e da ampliação do escoamento medido sobre a placa de vidro. Para isso, foi usado um cilindro de PVC, mas também pode ser de latão, que ao ser colocado no centro da placa de vidro sobreposta a uma outra placa com círculos concêntricos, foi preenchido com a pasta de gesso. A pasta de gesso se nivelará após o levantamento manual, que também pode ser mecânico do cilindro. O cilindro utilizado foi de 4 cm² de diâmetro interno e 5 cm de altura, o que resulta num volume de pasta de 63 cm³ e a placa quadrada de vidro foi de 40x40 cm². O teste também é conhecido como viscosidade de empastamento [Angeleri et al., Abril/1983].

O ensaio de resíduo em peneira foi feito por peneiramento a seco, ou peneiramento a úmido, em água corrente ou álcool a depender, como condição necessária, da rapidez do ensaio. Nesse último caso, 10 g de gesso seco a 45° C foram pesadas e colocadas numa peneira N° 325 para os gessos tipo β , tipo α e a gipsita; num conjunto de peneiras N°s 16, 20, 100, 160, 200 e resíduo de fundo. Em seguida, essas quantidades em pó foram lavadas com jato de água, os resíduos foram recolhidos, secados a 45° C e pesados. No caso do peneiramento a seco, executou-se o ensaio sobre 100 g, em atmosfera seca; o conjunto de peneiras utilizado foi N°s 80 e 200, em seguida, os resíduos foram recolhidos e pesados.

3.3.3 Frações das Misturas Utilizadas

O objetivo desta etapa foi determinar o plano de misturas, ou seja, definir as frações a serem adicionadas às pastas de gesso. No entanto, associada aos problemas de moagem da gipsita, a calcinação para obtenção do gesso permite duas situações:

1. a primeira ocorre quando a calcinação é de forma insuficiente, em outras palavras, junto com o gesso, ainda permanece a gipsita, resultante de uma queima incompleta, e;
2. na segunda situação, a gipsita é supercalcificada, portanto como resultado da queima, observa-se a presença do gesso e da anidrita solúvel.

Sendo assim, foram obtidas misturas binárias: de gesso tipo β -gipsita, gesso tipo α -gipsita, gesso tipo β -anidrita, gesso tipo α -anidrita, bem como gipsita-anidrita dos fabricantes mencionados no item 3.2.1. Ainda foram obtidas misturas gesso tipo β -gesso tipo α dos fabricantes, devido à presença do gesso tipo α que possui propriedades mecânicas superiores. No entanto, esse tipo de gesso possui alto custo. A otimização de misturas dessas duas fases que visem boas propriedades mecânicas é de grande interesse tecnológico.

Em todas as misturas, foi proposta a confecção de blocos de compressão e flexão com 100 % da fase 1 e 100 % da fase 2, como também com variações de frações diferentes em intervalos de 10 % entre essas fases.

3.3.4 Consistência

O objetivo desta etapa foi a determinação do teor de água necessária para proporcionar a consistência, ou a relação água/gesso por peso, como ainda é denominada, adequada para o início da utilização da pasta de gesso após a mistura solicitada, pois as propriedades mecânicas são influenciadas predominantemente pela relação água/gesso.

De maneira geral, o aumento da relação água/gesso provoca queda das propriedades mecânicas [Gmouh et al, 2003, Antunes, 1999]. Este comportamento é correlacionado à redução da densidade. De fato, para um dado volume de material, quanto mais elevada for a quantidade de água adicional, menor será a quantidade de gesso adicionado; então o número dos cristais e/ou dos contatos entre eles é reduzido^[9].

A consistência adequada foi definida pelo teste de espraiamento (item 3.2.1). O valor deste teste depende da qualidade do gesso, da consistência utilizada, da temperatura e das condições de preparo da mistura gesso+água. A faixa de trabalho utilizada ficou dentro do intervalo de 16 - 20 cm, para garantir uma boa trabalhabilidade às pastas de gesso.

3.3.5 Métodos de Ensaio

Uma vez definida a relação água/gesso por peso para cada conjunto de mistura do plano de misturas, as pastas de gesso das mistura beta e anidrita, como também os pontos das referências 100 % do gesso beta e da anidrita foram preparadas conforme o procedimento proposto pela NBR 12128 [ABNT 12128, 1991]:

- homogeneização dos produtos de gesso dois a dois, ambos em pó;
- polvilhamento durante 1 minuto do pó;
- repouso da suspensão por 2 minutos;
- mistura da pasta durante 1 minuto.

No entanto, para as misturas gesso tipo beta e gipsita, gesso tipo alfa e gipsita, gipsita e anidrita como também para as referências 100 % do gesso tipo alfa utilizado, fizeram-se necessárias algumas mudanças a essa norma com relação ao tempo de polvilhamento, repouso e agitação, devido à faixa de trabalhabilidade ter sido definida no intervalo de 16 – 20 cm pelo teste de espraiamento, o que impossibilita o uso, a rigor, da norma em questão, no que se refere aos tempos de polvilhamento, de repouso e de agitação, pois, conforme mostra a Tabela 3.1, as pastas foram preparadas com esses tempos alterados em relação às pastas de gesso tipo beta e da anidrita, como, por exemplo, a fração 10-90 da mistura gesso tipo β - gipsita possui valores de 15, 45 e 30 s para os tempos respectivos, ao invés de 1, 2 e 1 min, respectivamente, para as misturas do gesso tipo beta e a da anidrita. Outro fator decisivo foi a mudança dos parâmetros de preparo da pasta das misturas acima citadas, pois, com o uso da gipsita, o tempo de pega tornou-se muito rápido, visto que ela funciona como aceleradora de pega na forma pulverizada fina e seca, conforme foi utilizada no procedimento experimental.

A Tabela 3.1 mostra o preparo das misturas acima citadas. A simbologia da mistura D-E foi utilizada para explicar as mudanças das fases da gipsita utilizadas e como o processo de mistura dessas fases foi feito. Diante dessa simbologia, o D representa a primeira fase da mistura em estudo e o E; conseqüentemente, a segunda. O termo Referência 0 significa 100 % da primeira fase e 0 % da segunda, já o termo Referência 100, significa, exatamente o oposto, isto é, 0 % da primeira fase e 100 % da segunda. O espaço reservado que não possui número significa que não foi possível obter em forma de blocos as misturas solicitadas, devido à inexistência da estrutura cristalina.

Foram utilizados moldes em acrílico para a confecção dos blocos de gesso cuja fabricação foi realizada no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco, Recife – PE, conforme mostra as Figuras 3.2.a e 3.2.b As dimensões de 40x40x40 mm³ foram utilizadas para os ensaios de compressão e as de 40x40x160 mm³, para os ensaios de flexão.

Logo após a mistura das pastas, os moldes foram preenchidos lentamente, em 2 camadas, para evitar o aprisionamento do ar na pasta durante a operação. A compactação de cada camada foi efetuada manualmente com golpes da espátula dentro da pasta ainda fluida em 2 golpes para os moldes cúbicos e em 4 golpes para os prismáticos. Após o início da pega, o molde foi rasado com auxílio da espátula e cada corpo, identificado.

Os corpos de prova foram retirados dos moldes logo após o término da reação exotérmica da pasta de gesso, que durou aproximadamente uns 15 min. Este tempo foi suficiente para que a pega fosse alcançada e os corpos de prova adquirissem resistência suficiente para serem manuseados.

Com o intuito de simular as condições a que os pré-moldados estariam sujeitos após a desmoldagem, os corpos de prova ficaram expostos ao sol e ao vento, conforme o processo de secagem dos pré-moldados na Região de Araripina-PE. Ao completarem 24 e 48 horas de confeccionados, os corpos de prova foram pesados para observar se a sua massa tinha estabilizado. De acordo com o plano de misturas do item 3.1.1, para cada fração de mistura foram feitos seis corpos de prova para o ensaio de compressão e seis para o ensaio de flexão.

3.3.5.1. Ensaio Experimentais

3.3.5.1.1. Resistência à Flexão

A resistência à flexão dos blocos de gesso foi determinada de acordo com ISO 3051, por não existir norma brasileira para esse ensaio.

Neste ensaio, um carregamento central (P, em kgf) foi aplicado ao corpo de prova prismático de 40x40x160 mm³, que é posto sobre três apoios com 100 mm de vão entre eles, conforme mostra a Figura 3.3.a.

Foram ensaiados seis corpos de prova para cada condição de mistura estudada, totalizando 612 blocos.

3.3.5.1.2. Resistência à Compressão

A resistência à compressão dos blocos de gesso foi determinada de acordo com a NBR 12129 [ABNT 12129,1991], conforme mostra a Figura 3.3.b. Assim como no ensaio à flexão, foram ensaiados seis corpos de prova para cada condição de mistura estudada, totalizando 612 blocos.

3.3.5.2. Análise de Dados Coletados

Os dados referentes à massa, tanto dos blocos que não foram secados como dos que passaram pela secagem, ao volume, e à força de ruptura para os ensaios de compressão e flexão foram todos definidos como dados primários. Para os blocos secados em estufa, as suas massas foram pesadas antes e depois desse processo de secagem, a fim de analisar as diferenças de valores entre elas, devido ao efeito da temperatura. Para o cálculo da densidade, utilizou-se apenas o valor das massas após a secagem, pois a variação dessa medida se mostrou irrelevante.

O volume dos corpos de prova foi calculado através das medidas das três dimensões lidas com paquímetro de precisão de 0,05 mm. No volume calculado, não se observou variação significativa e, por isso, apenas o volume antes da secagem foi utilizado para os cálculos das densidades.

3.3.5.3. Tratamento Estatístico

Para a análise estatística dos resultados, foi utilizado o software Excel do pacote Office 2000. Para uma melhor interpretação dos resultados, foi adotado o tratamento estatístico, substituindo os dados primários de densidade, resistência à compressão e resistência à flexão para cada ensaio com três repetições, pela média aritmética e pelo valor do desvio padrão desses 3 pontos, para analisar a dispersão dos pontos. A fórmula do desvio padrão encontra-se logo abaixo:

$$\Delta = \sqrt{\frac{1}{nij - 1} \cdot \sum_{k=1}^{nij} \left| \overline{y_{ij}} - y_{ij} \right|^2} \quad (3.3)$$

onde, Δ → desvio padrão

$\overline{y_{ij}}$ → média dos valores y_{ij}

y_{ij} → qualquer resultado da tabela dos dados primários das amostras (densidade, resistência à compressão e resistência à flexão) da linha i e coluna j.

Para os ensaios com três repetições, ainda foi aplicado o teste de Grubbs [Grubbs, 2003], que permite a tomada de decisão para rejeição de valores extremos. O teste é baseado na verificação de um valor disperso e possui confiabilidade de 96%. Na primeira etapa, usa-se a equação 3.4 para o cálculo de Z. Se o Z for maior do que o valor da tabela de Grubbs, o valor da amostra não faz parte da população em estudo e pode ser desconsiderado [Grubbs, 2003]. Os dados referentes à densidade, tensão de compressão e tensão de flexão da média para cada fração

das misturas após essa avaliação podem ser considerados como secundários.

$$Z = \frac{y_{ij} - \bar{y}_{ij}}{\sigma} \quad (3.4)$$

3.4. Resultados e Discussões

Neste item serão apresentados os resultados obtidos nos ensaios realizados das misturas gesso beta e alfa, beta e gipsita, beta e anidrita, gesso alfa e gipsita, gesso alfa e anidrita, gipsita e anidrita de três fabricantes de gesso da região do Araripe-PE.

O objetivo principal do experimento foi determinar o comportamento da densidade e das tensões de compressão e flexão com a adição de frações em intervalos de 10% das misturas estudadas.

3.4.1 Condições Experimentais

A Tabela 3.2 resume as condições experimentais dos ensaios realizados nos blocos de gesso, como também as propriedades mecânicas das matérias-primas estudadas, sem o efeito das misturas, cuja finalidade é servir de base para os resultados futuros.

Os códigos utilizados para nomear os eventos foram determinados da seguinte maneira:

- Primeiro Caractere - número do lote das matérias-primas utilizadas.
- Segundo Caractere - letra para representar matéria-prima (β ou b – gesso- β , α ou a – gesso- α , n - anidrita).
- Terceiro Caractere – letra para representar o fabricante (A,B,C).

Os resultados apresentados na Tabela 3.2 mostram que os valores das tensões de compressão e flexão dos gessos tipo β fornecidos pela empresa B foram cerca de 20% acima dos valores para as tensões dos gessos tipo β fornecidos pela empresa A. Porém, não foram observadas diferenças relevantes entre os valores isolados tanto da tensão de flexão como os da tensão de compressão para ambos fabricantes, em outras palavras, os lotes fornecidos dos gessos tipo β não possuem diferenças significativas quando estes são comparados entre uma mesma empresa. Embora, existe diferença relevante quando os valores são comparados entre empresas. Para os gessos tipo α , a diferença entre lotes de uma mesma empresa é relevante. Para a tensão de compressão a diferença chega a ser 42% entre os valores dos lotes da empresa A e 48% para os lotes da empresa C e, para a tensão de flexão, esses valores chegam a ser 25% e 18%, respectivamente. Na análise entre os fabricantes, a empresa C apresentou valores de tensão de flexão cerca de 27% maior do que a empresa A e para a tensão de compressão esse resultado foi de 57 % acima dos valores para a empresa A. Esse fato pode ser explicado pela natureza dos tipos de gesso α fornecidos, pois o gesso tipo alfa da empresa A é aplicado na indústria cerâmica (moldes), enquanto o da empresa C é utilizado na indústria odontológica. Pelos dados obtidos, percebe-se que existem variações no processo de fabricação dos lotes da anidrita utilizada, visto que ela foi obtida de uma única empresa. Para os valores apresentados para a tensão de flexão existe uma diferença de cerca de 40% entre os lotes utilizados da anidrita e para a tensão de compressão essa diferença pode chegar a 52% entre os lotes utilizados.

No item 3.2.3 foi percebido que a consistência definida pela relação água/gesso exerce uma influência predominante nas propriedades mecânicas por isso, para essa etapa foi mantida a mesma relação água/gesso para os mesmos tipos de gesso. Manteve-se para os gessos tipo β a consistência utilizada de 0,75, para os gessos- α , 0,5, para a anidrita, 0,75. Como não foi possível

moldar os blocos apenas com gipsita, a medida da consistência para a gipsita não foi obtida. Os gráficos das Figuras 3.4 e 3.5 mostram os resultados da densidade e das tensões de flexão e de compressão obtidos para as matérias-primas estudadas. Os códigos do eixo das abscissas dos mesmos são iguais aos apresentados na Tabela 3.2. Através desses gráficos, também foram plotados os gráficos da Figuras 3.6 e 3.7, que respectivamente apresentam uma correlação entre a tensão de compressão e a densidade, e a correlação entre a tensão de flexão e a densidade. Embora utilizadas as mesmas consistências para os mesmos tipos das matérias-primas, os resultados apresentam diferenças para os mesmos tipos de gesso (gesso α , por exemplo). Uma possível explicação para esse fato é que a variação simultânea da natureza dos materiais empregados, fatores climáticos, condições de umidade das pastas, da energia empregada nas misturas, que ocorreram durante as aplicações, provocaram a dispersão dos resultados.

3.4.2 Misturas de Gesso- β , Gesso- α , Gipsita e Anidrita

A seguir são apresentadas nas Figuras 3.8 a 3.17 as curvas de aproximação das densidades e das tensões de compressão e flexão após o teste de Grubbs, obtidas para cada conjunto de misturas binárias do item 3.2.2.

Comparando os resultados das Figuras 3.8 e 3.10, observam-se tendências semelhantes para as tensões de flexão, mas nas curvas da densidade, ocorre uma variação da curva de aproximação mesmo tratando-se da mistura β A-gipsita ou da α A-gipsita. Isto pode ser explicado pela necessidade de alterações da consistência que não foram as mesmas nestes dois conjuntos de misturas. Os resultados das Figuras 3.8 e 3.10 deixam claro que as tendências da tensão de compressão apresentam decaimento com aumento da fração da gipsita. É interessante salientar que, devido à natureza dos materiais utilizados, foi possível chegar a uma fração de até 70% para as misturas α B-gipsita, enquanto para a mistura β B-gipsita, foi possível chegar a apenas a 40% tanto para os blocos de flexão como os de compressão, porque a adição de gipsita moída abaixo de 200 mesh funciona tanto como aceleradora de pega [Angeleri et al., julho/1983], como carga (filler), e enchimento utilizado de cor branca em diversos materiais.

No entanto, para as misturas, β B-gipsita e α C-gipsita, mostradas nas Figuras 3.9 e 3.11, observam-se tendências diferentes tanto da tensão de flexão como da densidade quando comparadas entre si. Visto que as misturas são de materiais diferentes (gesso tipo β , gesso tipo α e gipsita), apresentam o mesmo decaimento com o aumento da fração de gipsita. Tendências semelhantes também são observadas para os resultados referentes às curvas da tensão de compressão.

Devido ao efeito da adição da gipsita funcionar como acelerador de pega foi somente possível fazer misturas a uma fração de até 50% para as misturas α C-gipsita, e para as misturas β B-gipsita a fração máxima foi de 50%, podendo ter valores inferiores para os blocos de compressão.

Nas Figuras 3.12 e 3.14, observam-se tendências muito diferentes para a tensão de flexão e densidade, pois quando a mistura β A-anidrita foi estudada, a curva da tensão de flexão indicou um acréscimo linear com valores superiores cerca de 12,5% dos blocos feitos apenas de gesso tipo β . É interessante salientar que, para essas misturas, a relação água/gesso foi mantida constante (0,75). No caso da mistura α A-anidrita, a relação água/gesso variou no intervalo de 0,5 - 0,75. Para essa mistura observou-se um aumento máximo da tensão de flexão cerca 15% até a fração de 30% e, em seguida, decrescimentos de até 50% do valor original para aqueles blocos confeccionados apenas com a anidrita. Isto pode ser explicado pela necessidade de alterações da consistência não terem sido as mesmas nestes dois conjuntos de misturas.

As Figuras 3.12 e 3.14 ainda contêm os gráficos das misturas β A-anidrita e α A-anidrita para as curvas de aproximação calculadas para a tensão de compressão. Essas curvas apresentam resultados similares aos valores das tensões de flexão para essa mesma mistura, quando a fração da anidrita é adicionada, foram obtidas diferenças apenas nos percentuais mencionados, para a mistura α A-gipsita, o acréscimo na tensão de compressão foi cerca de 20%, enquanto para a mistura β A-gipsita, o aumento foi de 18% até a fração de 40% e diferenças de até 36% abaixo dos blocos confeccionados apenas de gesso- α .

Para as misturas β B-anidrita e α C-anidrita nas Figuras 3.13 e 3.15, também foram observados tendências diferentes tanto na tensão de flexão como na densidade, quando comparadas entre si. Com relação à mistura β B-anidrita, a curva da tensão de flexão indicou um acréscimo linear com valores cerca de 30% acima dos os blocos feitos apenas de gesso tipo β . É interessante salientar que para todas as frações dessa mistura, a relação água/gesso foi mantida constante (0,75). No entanto, quando a mistura α C-anidrita foi estudada, a relação água/gesso foi mantida constante em duas etapas: de 0 até 40% da fração de anidrita, foi adotado o valor de 0,5; para as frações restantes, 0,75 e o cálculo da curva de aproximação da tensão de flexão não foi encontrado. Porém os pontos dessa dispersão foram apresentados para indicar a tendência que a análise revela como regra geral a uma estabilidade próxima ao valor de 4,5 MPa.

Para as tensões de compressão apresentadas ainda nas Figuras 3.13 e 3.15, na mistura β B-anidrita observou-se um aumento máximo de cerca de 30% acima dos blocos feitos apenas de gesso tipo β do valor original, para aqueles blocos confeccionados apenas com a anidrita. Enquanto para a mistura α C-anidrita é notório um decréscimo de cerca de 76% dos blocos confeccionados com o gesso- α em relação aos blocos confeccionados somente com anidrita. É importante salientar que as frações dessa mistura foram elaboradas com dois valores de consistência: de 0 até 40% da fração de anidrita foi adotado o valor de 0,5, e para as frações restantes, 0,75.

Essas reduções das tensões de compressão e flexão com relação às misturas de gipsita poderiam ser atribuídas à baixa solubilidade da gipsita em meio aquoso (2 g/l a 20° C). O excesso de grãos de gipsita, quando adicionados à pasta de gesso, promoveria o afastamento dos cristais formados durante a hidratação, que naturalmente são aciculares e apresentam boa compactação. Dessa forma, ter-se-ia um aumento da quantidade de poros e redução da densidade do material e, conseqüentemente, da sua resistência mecânica.

Outra explicação seria o fato dos grãos de gipsita atuarem como impurezas, interferindo na formação dos cristais, de modo a se obter estruturas de formatos irregulares que não apresentariam boa compactação

Os resultados de flexão e de compressão referentes à mistura anidrita-gipsita são visualizados na Figura 3.16. Estas matérias-primas representam os extremos da calcinação, porque a gipsita pode aparecer como resultado de calcinação incompleta e a anidrita, como resultado de uma supercalcinação. Com relação ao ensaio de flexão, a curva apresentada indicou um decréscimo linear com valores próximos de 97% abaixo dos blocos feitos apenas com a anidrita para a fração de 50% gipsita e 50% anidrita (50-50).

Embora para o ensaio de compressão, a curva de aproximação revelou um decréscimo exponencial em torno de 90% do valor original dos blocos feitos apenas com a anidrita, os resultados podem ser explicados pelas alterações da consistência feitas para essas misturas, visto que, de maneira geral, as propriedades mecânicas das pastas caem com um aumento da consistência.

No processo de obtenção do gesso tipo α , a calcinação acontece num autoclave, com injeção de vapor ou por desidratação da gipsita em meio aquoso. A tecnologia atualmente em uso nesse processo é mais sofisticada e o controle de qualidade, tanto da matéria-prima quanto do

produto final, são bem mais rígidos do que o processo de produção do gesso- β , assim gerando um custo maior para o gesso tipo α .

Variando a temperatura de calcinação, permite-se uma produção de gesso tipo β com diferentes características, que podem ser diretamente relacionadas à sua utilização: o gesso rápido ou de fundição e o gesso lento ou de revestimento. Estes últimos quando destinados à aplicação manual não recebem nenhum aditivo. Existe ainda o gesso cerâmico, que é uma variedade mais nobre do que o de fundição, pois se utilizam frações tanto de gesso tipo β (trabalhabilidade) quanto o gesso- α (resistência mecânica), que são capazes de adicionar ao produto final propriedades que viabilizam sua aplicação. Tanto o gesso de revestimento quanto o gesso- β utilizado para fabricação do gesso cerâmico foram utilizados como matérias-primas na etapa de confecção dos blocos de flexão e de compressão.

A Figura 3.17 mostra a curva de aproximação das densidades e das tensões de flexão e de compressão das misturas β - α do fabricante A. Comparando os resultados, observa-se uma tendência semelhante para a tensão de flexão. No entanto, por se tratar de materiais com aplicações industriais diferentes, ocorre um acréscimo linear em torno de 30% para o fabricante A. Já para os resultados da curva de aproximação da tensão de compressão, além de apresentar um acréscimo linear com a adição da fração de gesso- α para a mistura β A- α A, também é possível verificar um percentual de 31%, similar daquele observado para as tensões de flexão. Com relação aos resultados das curvas de aproximação das densidades com as tensões de flexão e das densidades com as tensões de compressão para os fabricantes B e C, visto que respectivamente eles forneceram os gessos β e α , as curvas mencionadas indicam tendências similares aos resultados apresentados por essas curvas para o fabricante A, por isso o gráfico das tendências das densidades com as tensões de flexão e das tensões de compressão para a mistura β B- α C não foi mostrado. Ainda é interessante salientar que devido à natureza dos materiais utilizados, à medida que a fração de gesso- α aumentava, eram necessários valores de consistências menores.

3.5 Considerações

Com relação às misturas β - α , confirmou-se que as propriedades mecânicas aumentam com o aumento da fração α . Com a adição de anidrita-III nas misturas β -anidrita, não se observaram influências significativas nas propriedades mecânicas, embora para as misturas α -anidrita essas mudanças são bastante significativas, para a tensão de compressão o decréscimo é cerca de 75%.

Embora pesquisas indiquem uma melhoria nas propriedades mecânicas com a adição de particulados de gipsita [Gmouh et al., 2003], para esse experimento o aumento da sua adição no gesso diminui as resistências mecânicas de compressão e de flexão, visto que a sua presença funcionou como aceleradora do tempo de pega. Essas reduções das tensões de compressão e flexão com relação às misturas de gipsita podem ser atribuídas à baixa solubilidade da gipsita em meio aquoso (2g/l a 20° C). Portanto, a permanência da gipsita após a calcinação pode ser considerada indesejável nesse experimento.

Tabela 3.1 – Preparo das Pastas de Gesso Referentes às Misturas D-E

Mistura D-E / Frações (%)	Gesso Tipo β – Gipsita			Gesso Tipo α – Gipsita			Gipsita – Anidrita		
	T.Polv (s)	T.Rep (s)	T.Agit (s)	T.Polv (s)	T.Rep (s)	T.Agit (s)	T.Polv (s)	T.Rep (s)	T.Agit (s)
Referência 0	60	120	60	60	60	60			
10-90	15	45	30	60	60	60			
20-80	15	30	15	60	30	30			
30-70	15	30	15	15	15	15			
40-60	15	30	15	15	15	15			
50-50	15	30	15	15	15	30	15	10	10
60-40				15	15	30	15	10	10
70-30				15	15	30	15	10	10
80-20							15	15	15
90-10							15	15	15
Referência 100							60	120	60

Nota: T. Polv. = Tempo de Polvilhamento; T. Rep.= Tempo de Repouso, T. Agit.= Tempo de Agitação

Tabela 3.2 – Códigos Utilizados e Propriedades Mecânicas das Matérias-primas

Código	Lote	Matéria-prima	Empresa	$\sigma_{Flex.}$ MPa	$\Delta\sigma_{Flex.}$ MPa	$\sigma_{Compres.}$ MPa	$\Delta\sigma_{Compres.}$ MPa	ρ Kg/m ³
1-bA	1	Gesso- β	A	3,13	0,05	5,90	0,28	1,02
2-bA	2	Gesso- β	A	3,39	0,01	5,98	0,09	1,03
1-bB	1	Gesso- β	B	3,96	0,03	7,01	0,03	1,08
2-bB	2	Gesso- β	B	3,03	0,01	7,39	0,03	1,06
1-aA	1	Gesso- α	A	4,56	0,09	8,97	0,39	1,19
2-aA	2	Gesso- α	A	6,08	0,39	15,5	0,23	1,17
1-aC	1	Gesso- α	C	6,27	0,35	20,76	1,08	1,33
2-aC	2	Gesso- α	C	6,26	0,17	19,87	0,34	1,35
3-aC	3	Gesso- α	C	5,12	0,17	10,62	0,18	1,16
1-nA	1	Anidrita	A	4,09	0,58	9,79	0,14	1,06
2-nA	2	Anidrita	A	2,42	0,13	7,40	0,21	1,04
3-nA	3	Anidrita	A	2,45	0,06	8,53	1,01	1,05
4-nA	4	Anidrita	A	9,43	0,85	9,43	0,85	1,15
5-nA	5	Anidrita	A	3,11	0,01	4,64	0,26	1,06

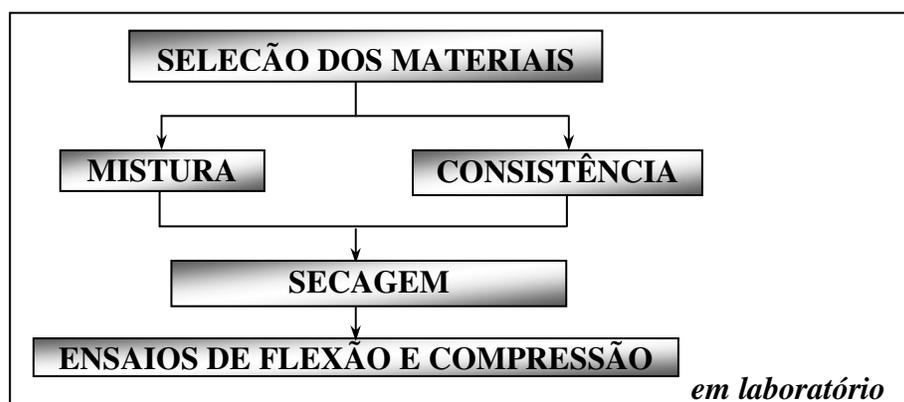


Figura 3.1 – Fluxograma do programa experimental



Figura 3.2 – Moldes para a fabricação de blocos para os ensaios de compressão

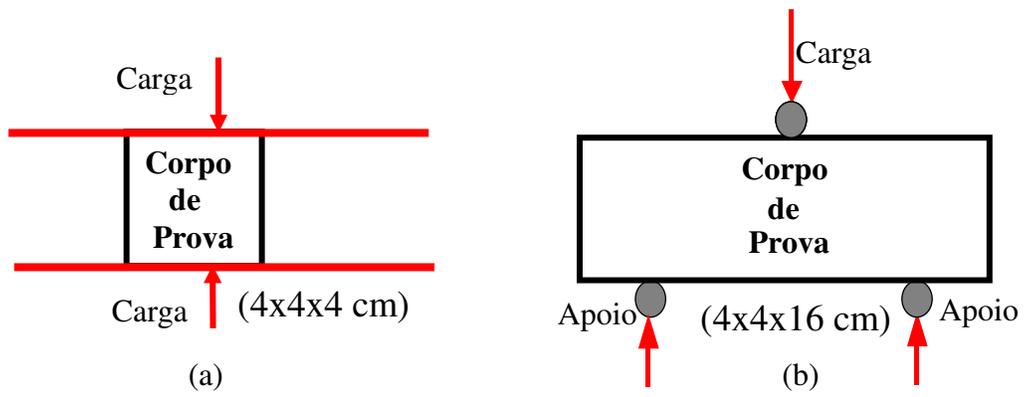


Figura 3.3 – Esquema dos ensaios realizados: (a) compressão, (b) flexão

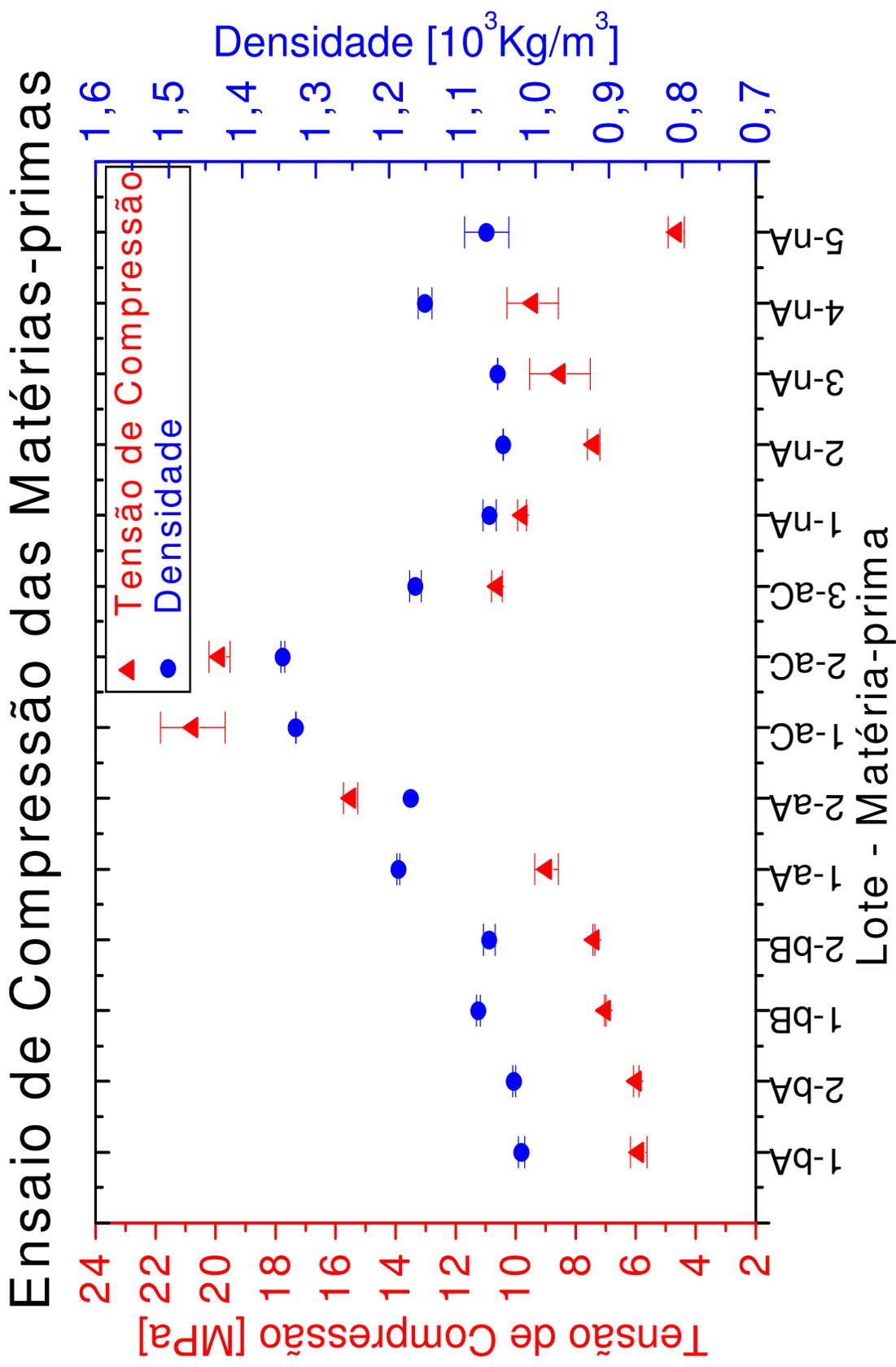


Figura 3.4 – Relação entre a resistência à compressão e densidade com as matérias-primas

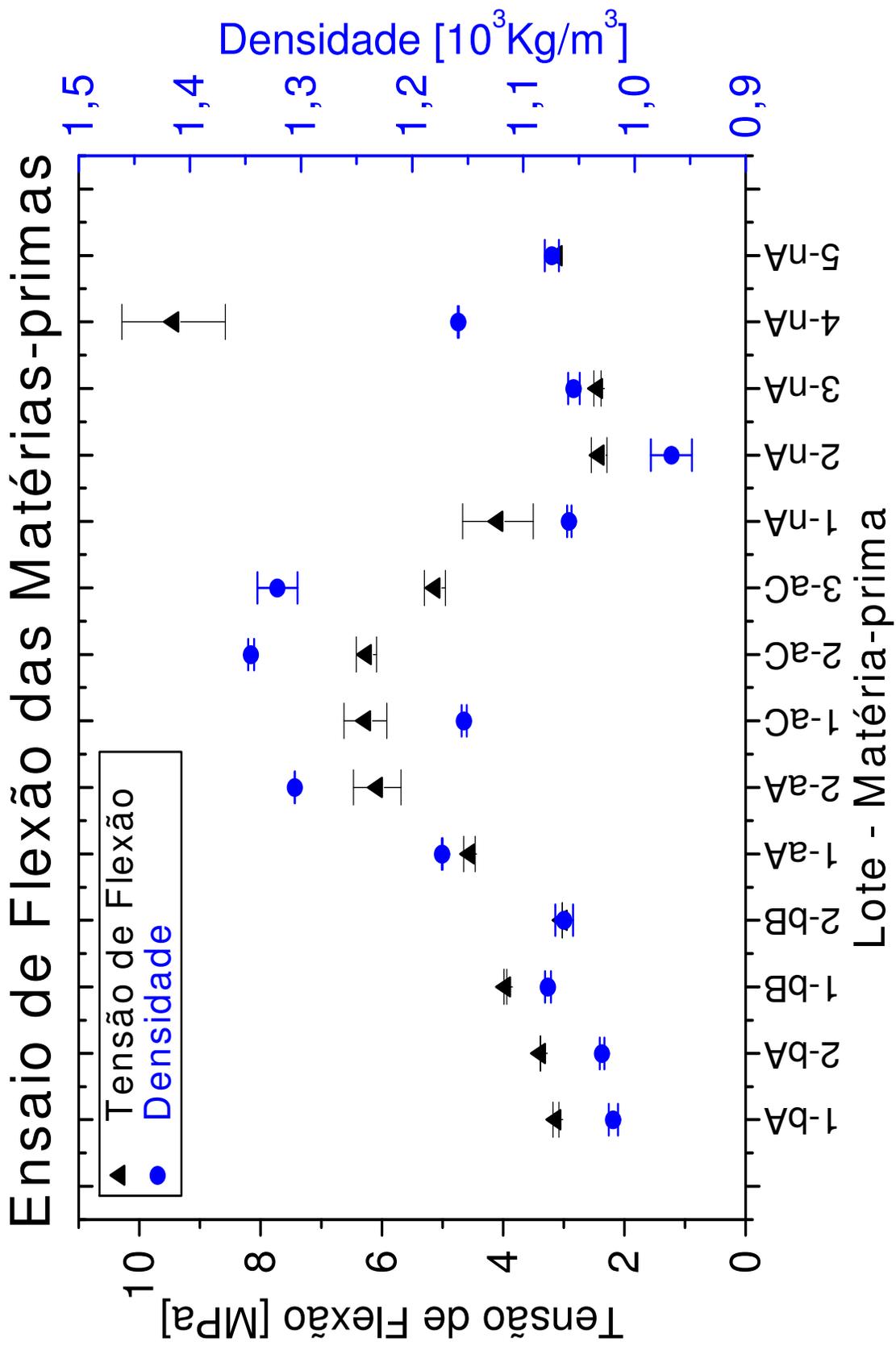
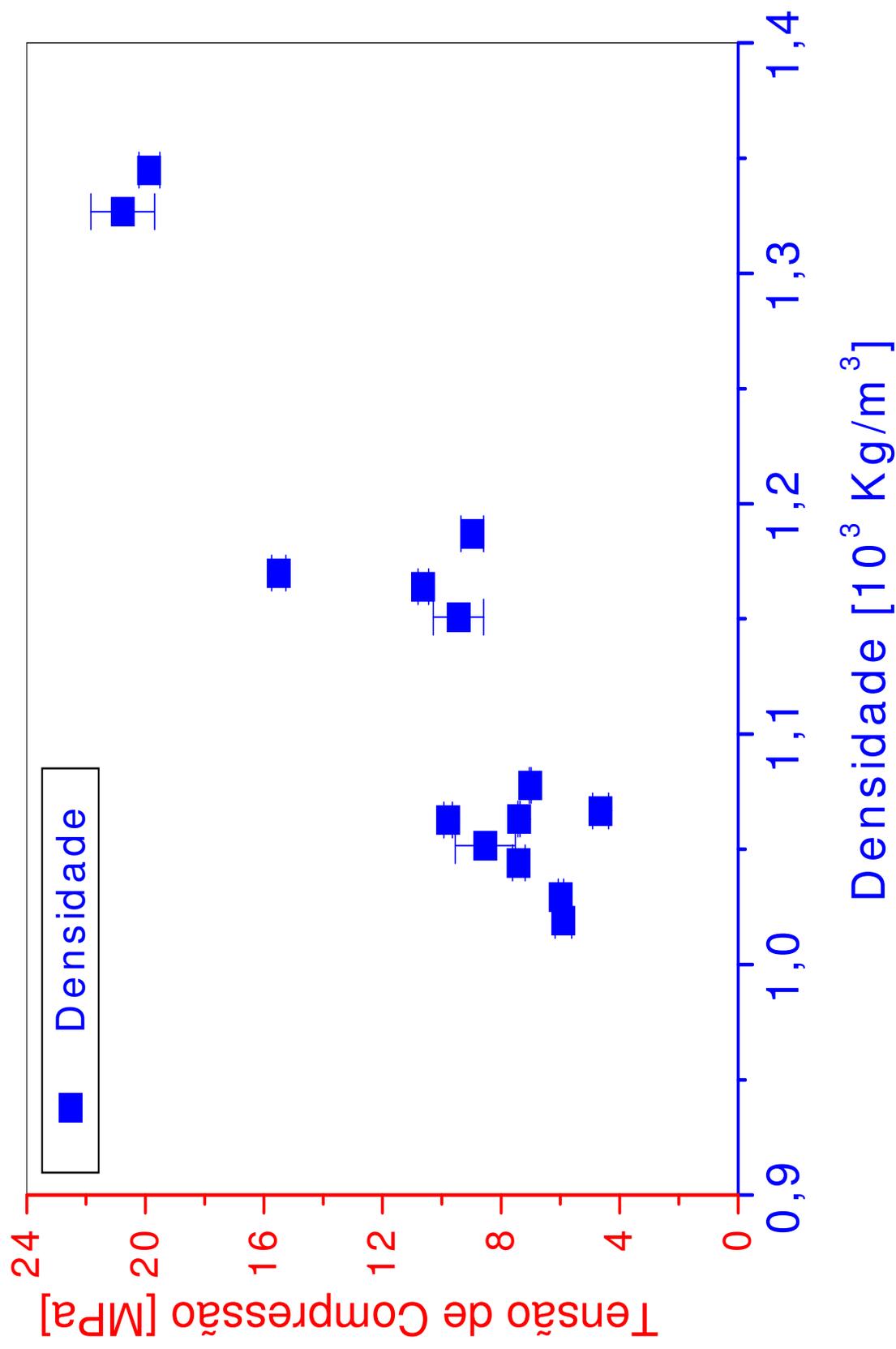


Figura 3.5 – Relação entre a resistência à flexão e densidade com as matérias-primas



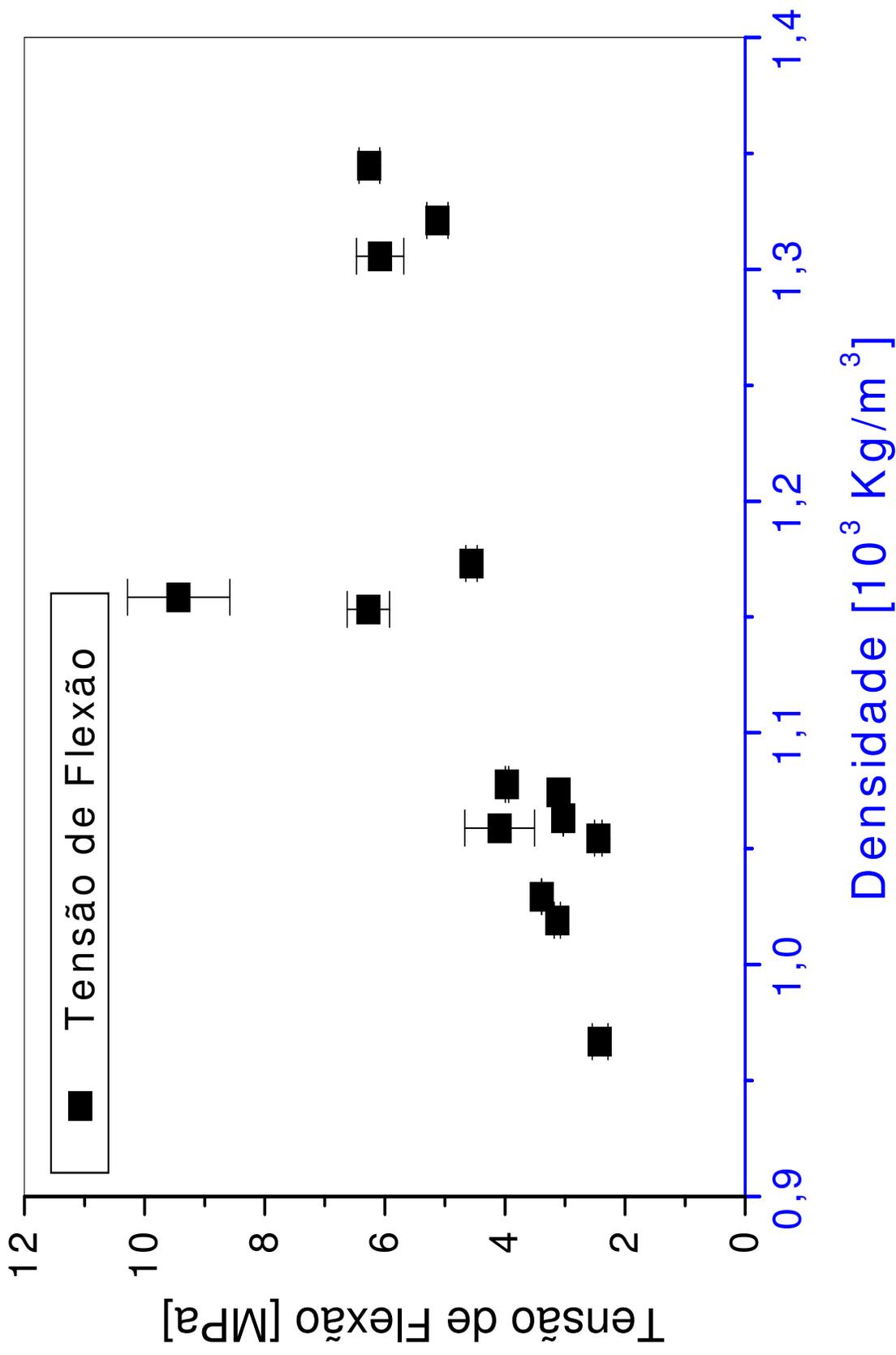


Figura 3.7 – Tensão de flexão em função da densidade dos corpos de prova sem aditivos

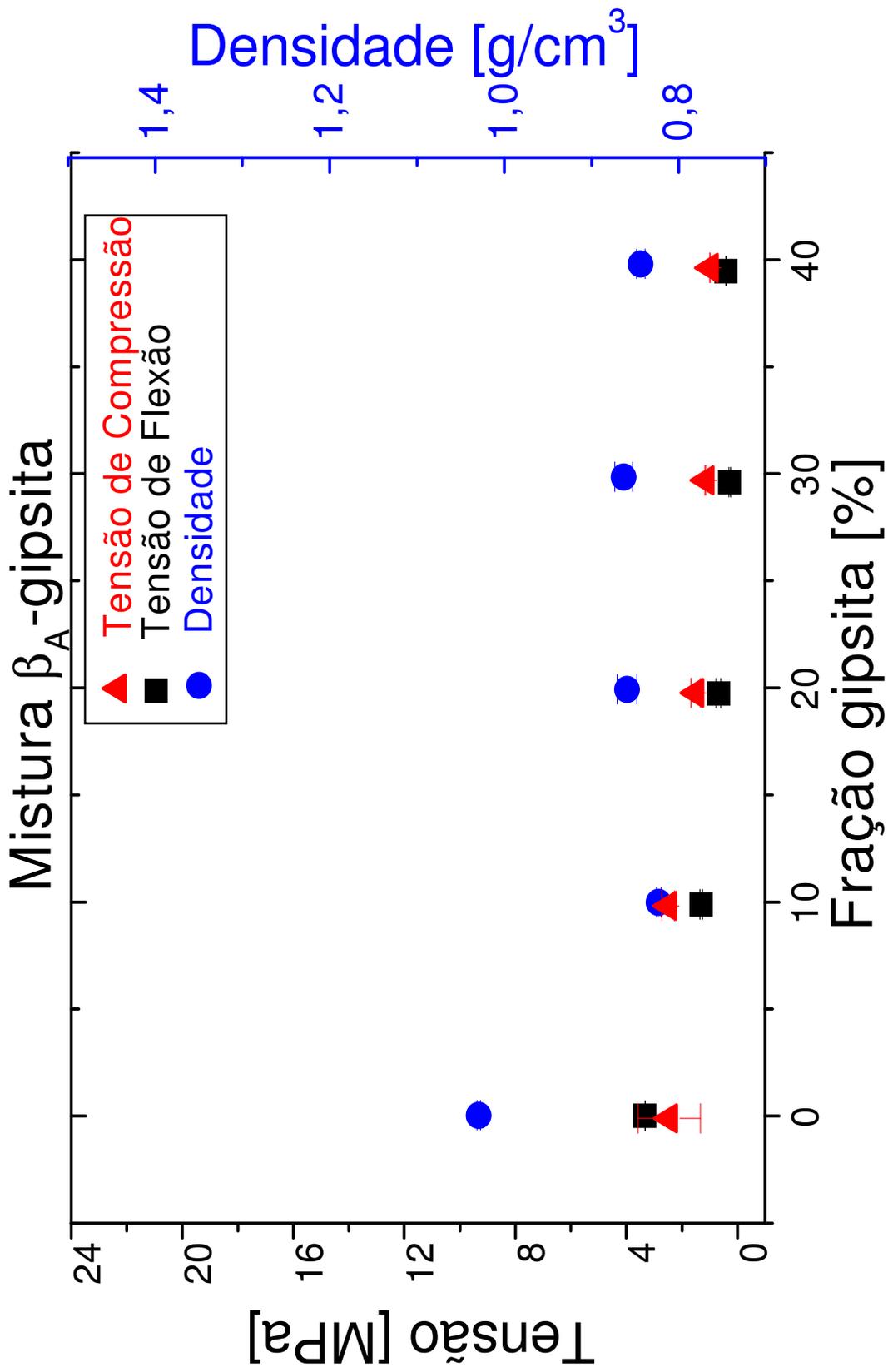


Figura 3.8 – Relação entre a resistência à flexão, à compressão e densidade na mistura gesso β_A -gipsita

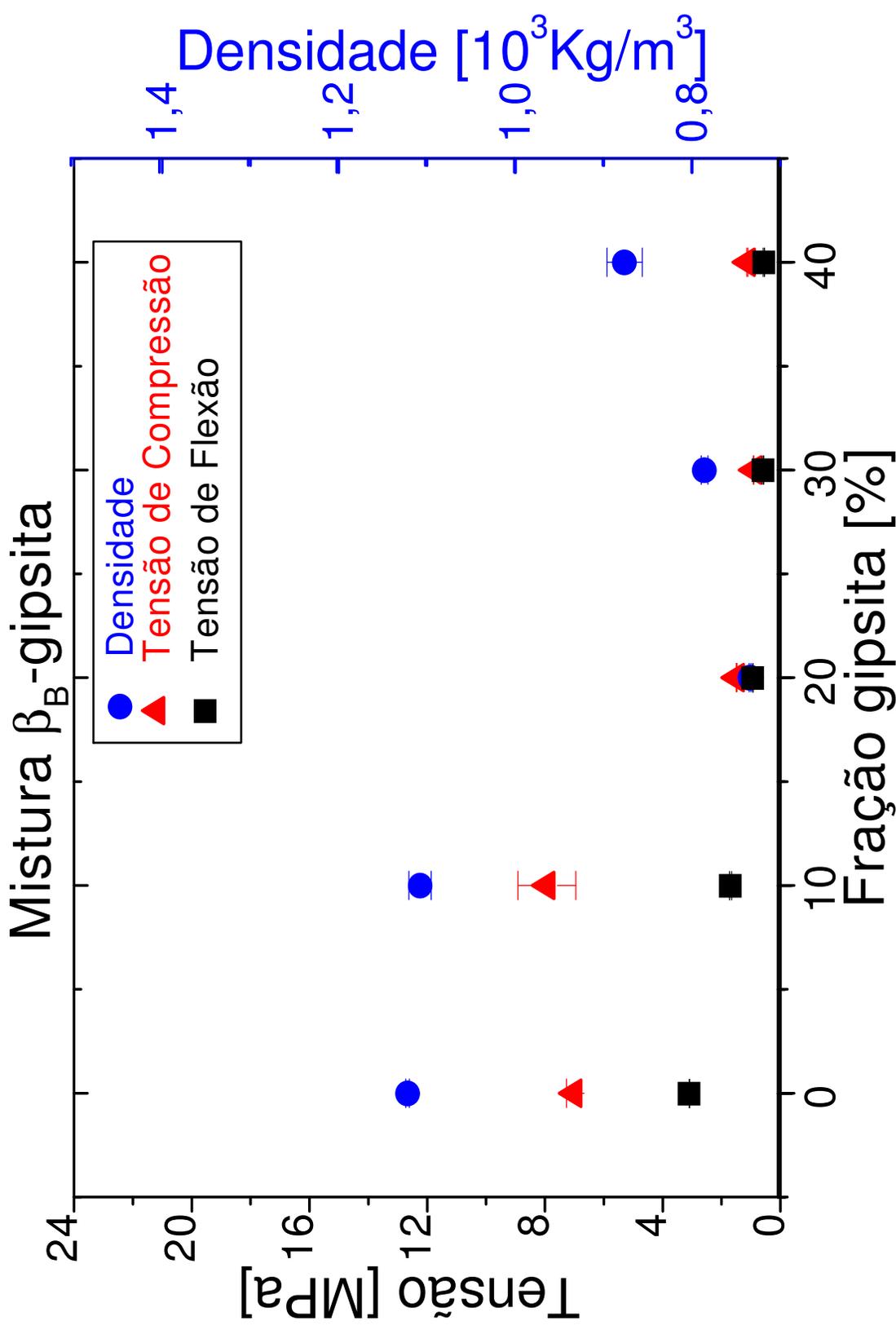


Figura 3.9 – Relação entre a resistência à flexão, à compressão e densidade na mistura gesso β_B -gipsita

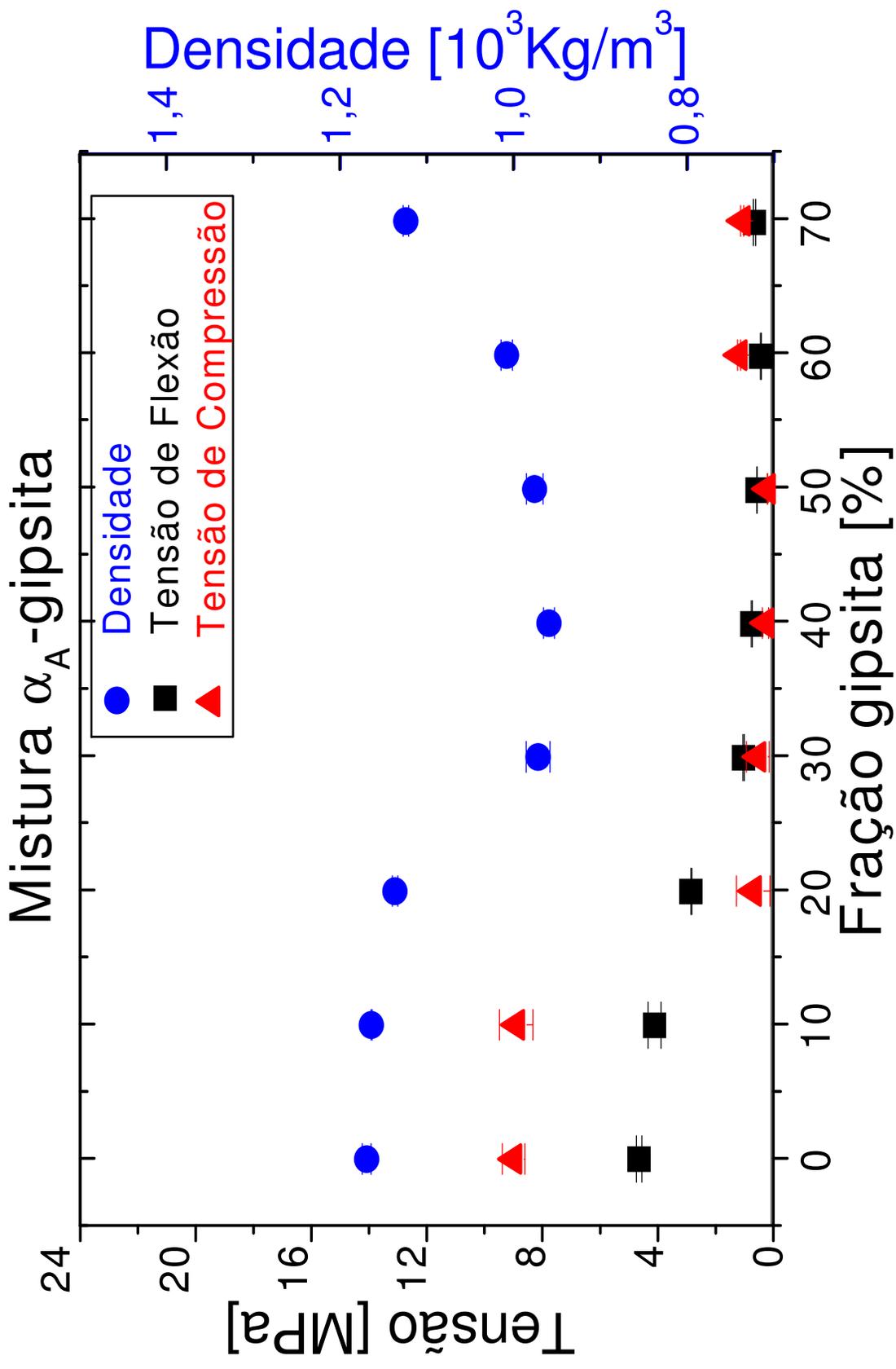


Figura 3.10 – Relação entre a resistência à flexão, à compressão e densidade na mistura gesso α_A -gipsita

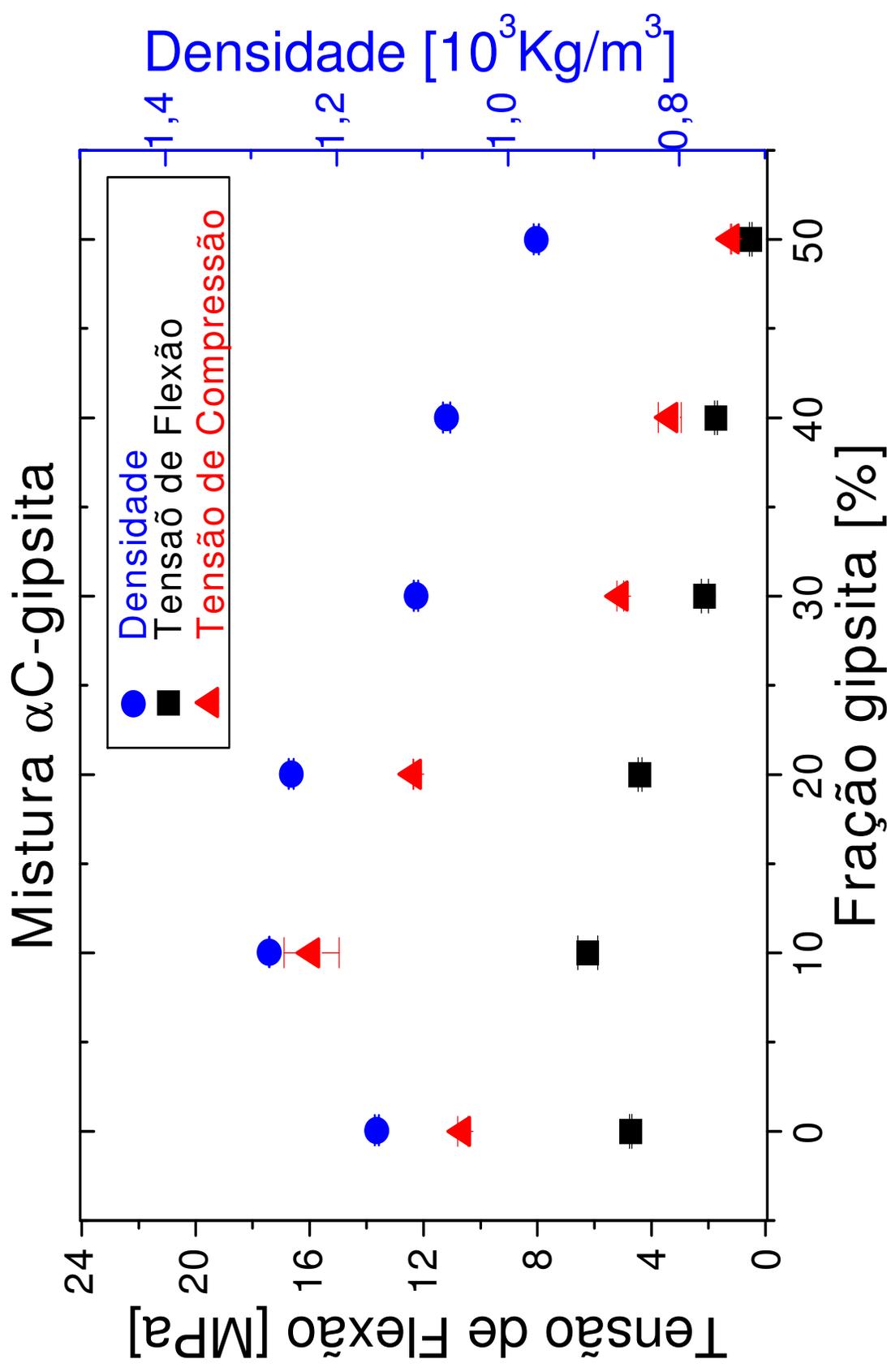


Figura 3.11 – Relação entre a resistência à flexão, à compressão e densidade na mistura gesso α C-gipsita

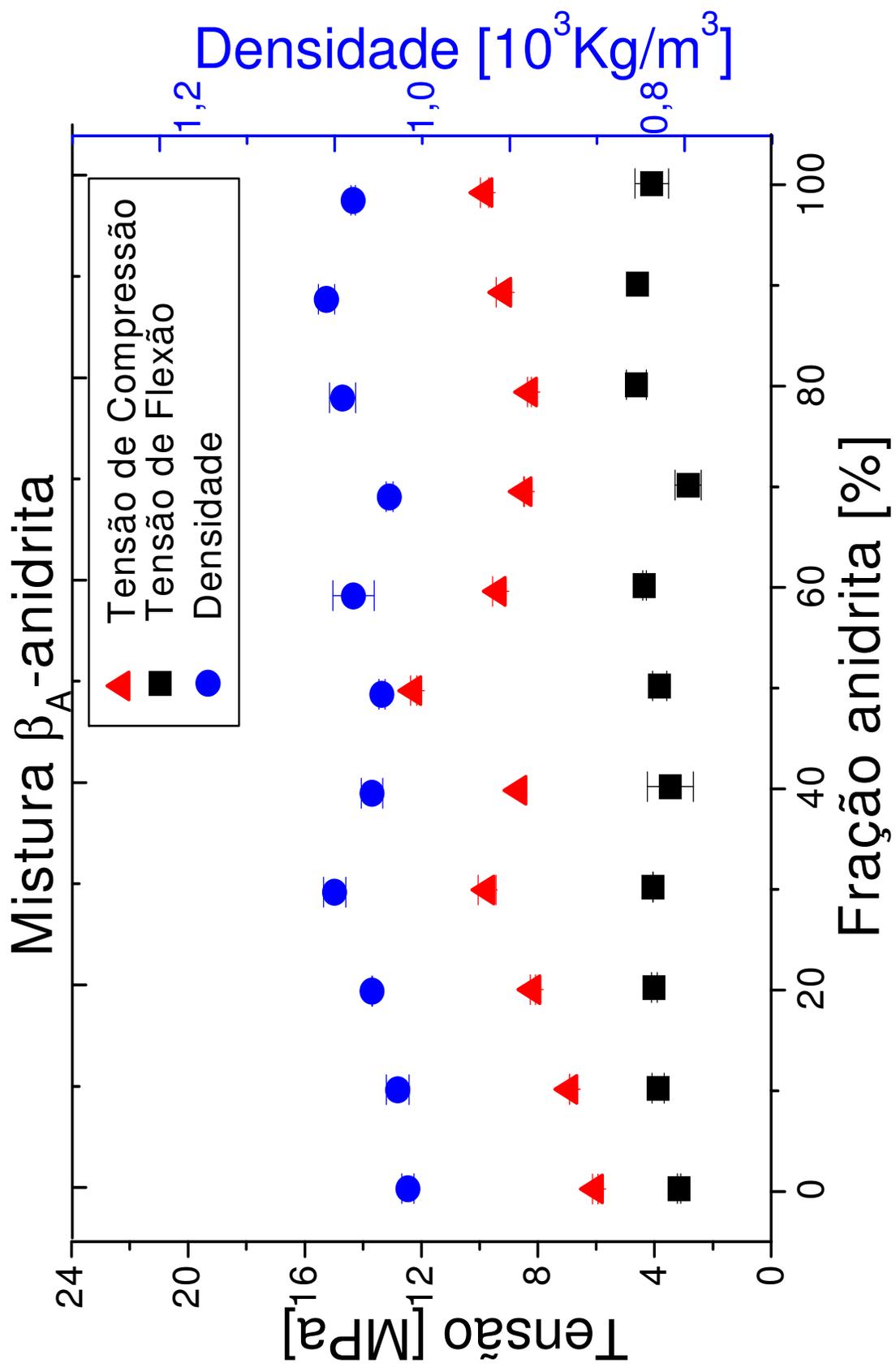


Figura 3.12 – Relação entre a resistência à flexão, à compressão e densidade na mistura gesso β_A -anidrita

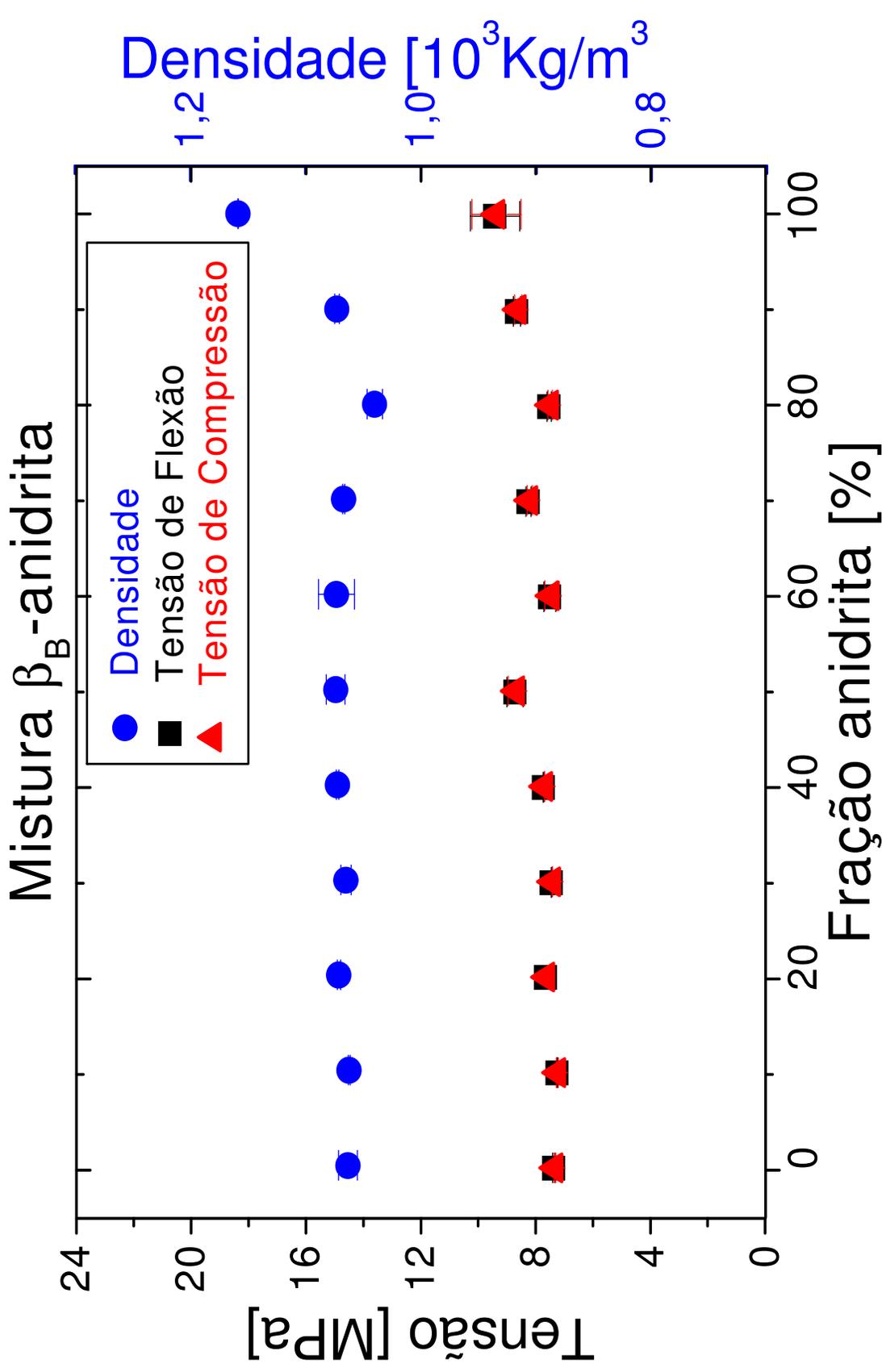


Figura 3.13 – Relação entre a resistência à flexão, à compressão e densidade na mistura gesso β_B - anidrita

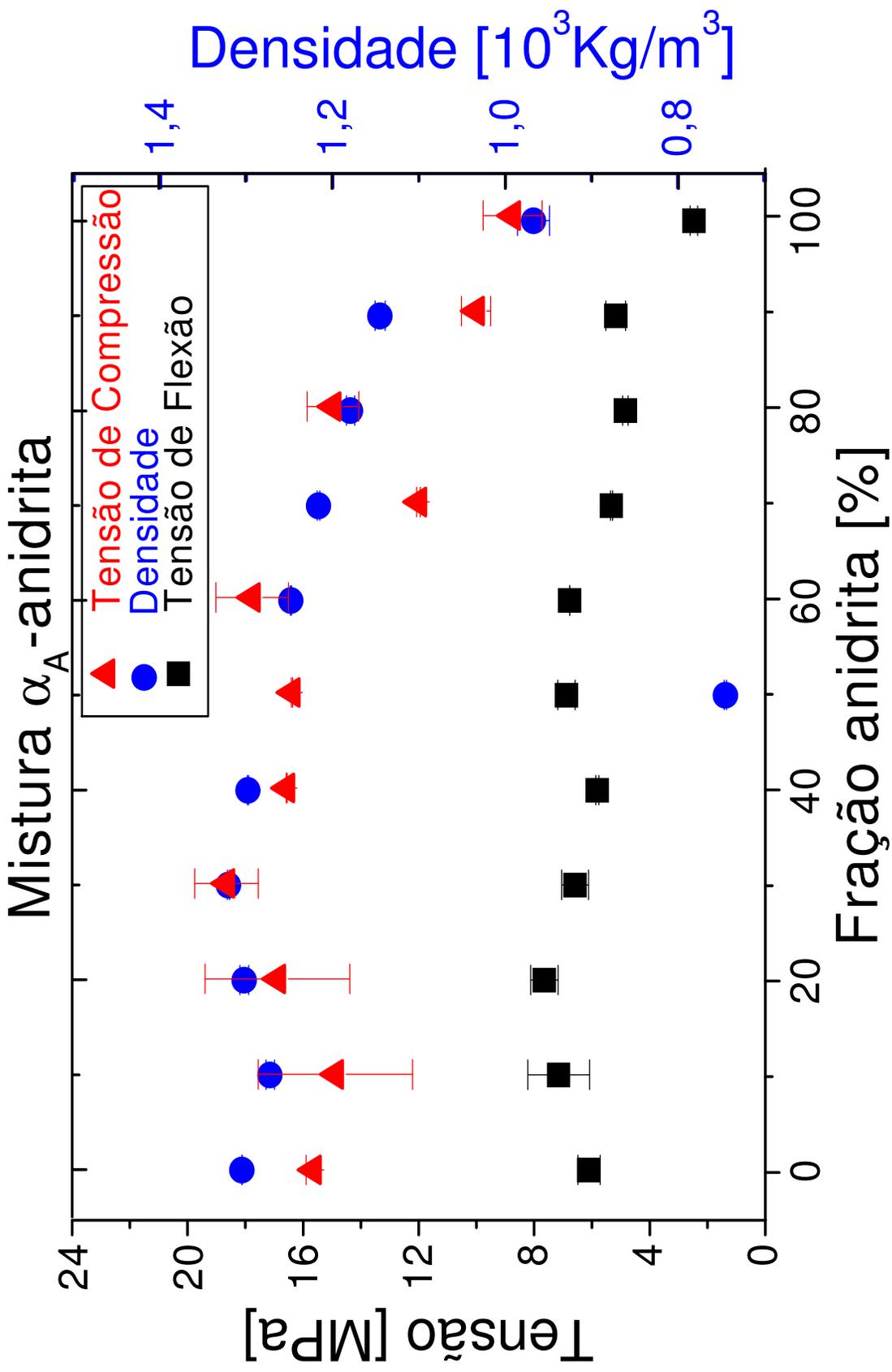


Figura 3.14 – Relação entre a resistência à flexão, à compressão e densidade na mistura gesso α_A - anidrita

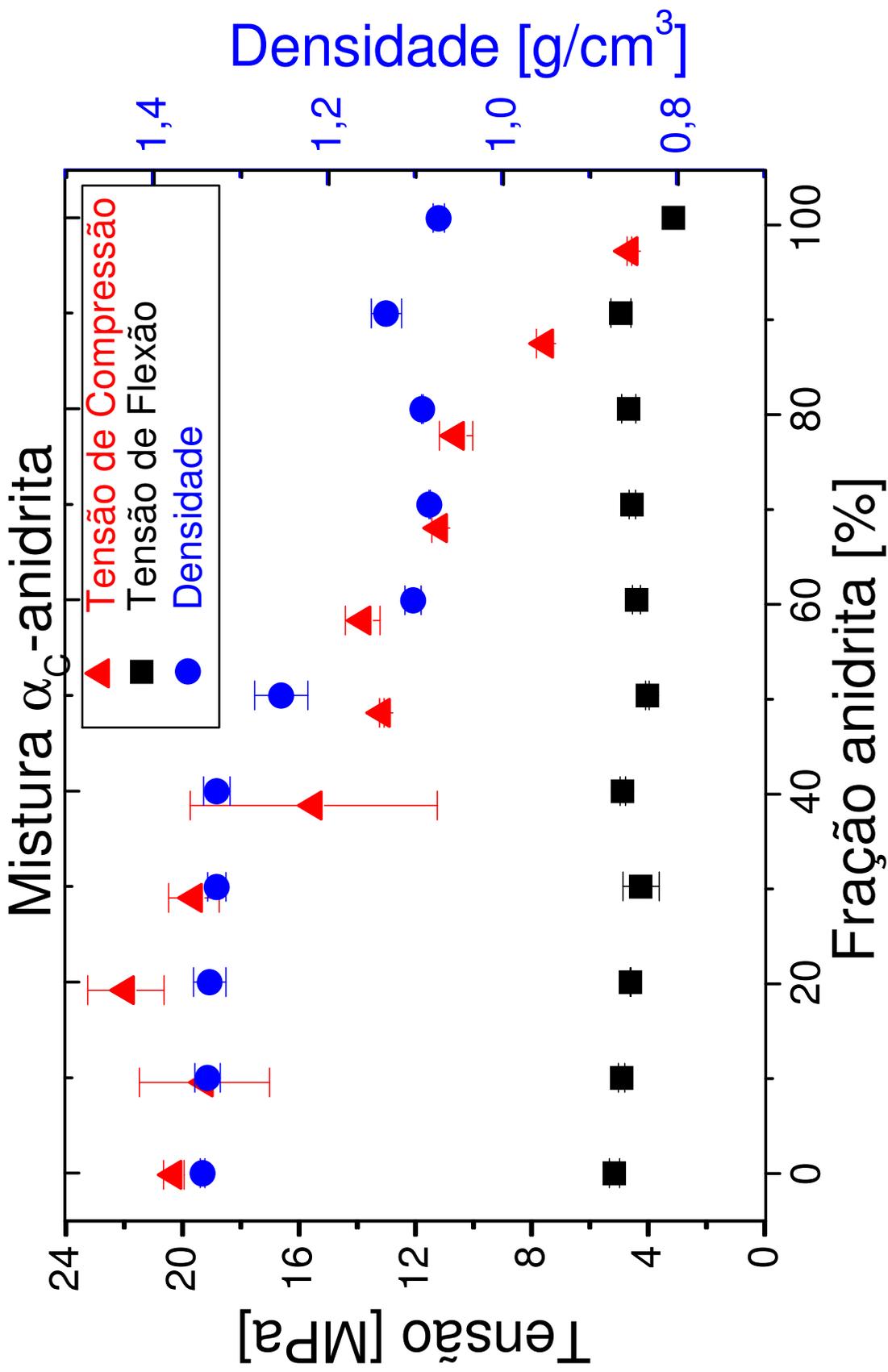


Figura 3.15 – Relação entre a resistência à flexão, à compressão e densidade na mistura gesso α_C - anidrita

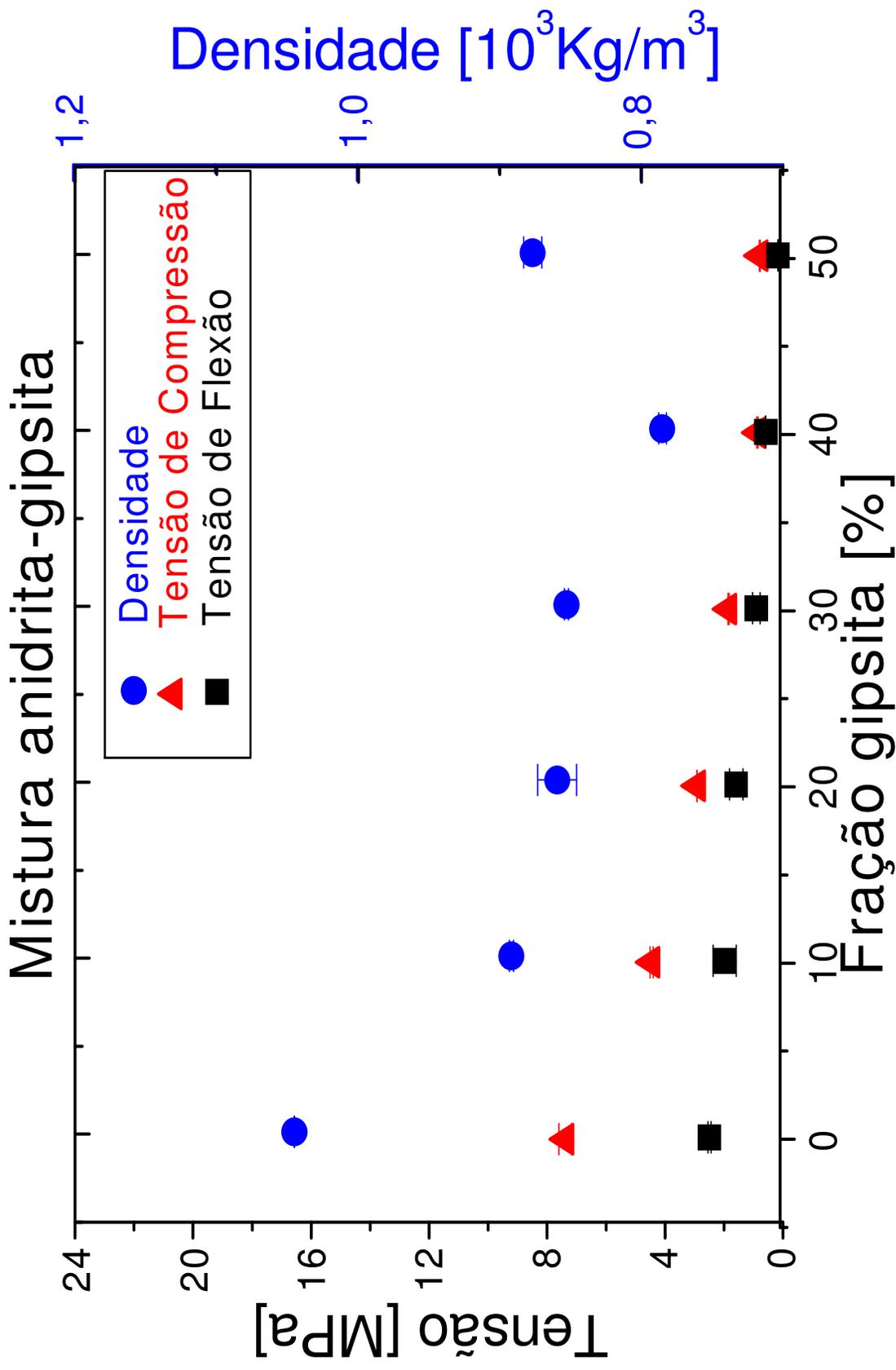


Figura 3.16 – Relação entre a resistência à flexão, à compressão e densidade na mistura anidrita - gipsita

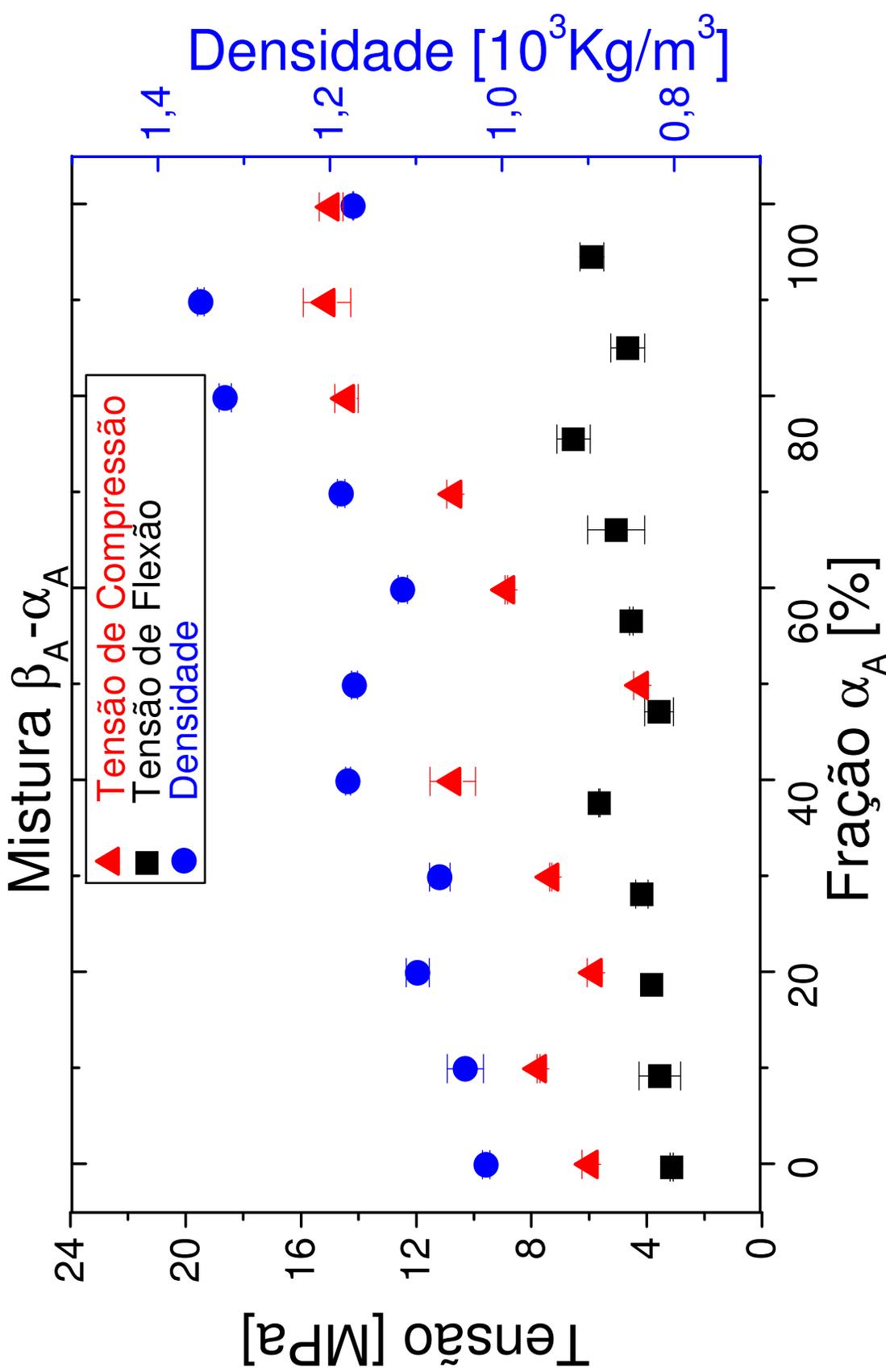


Figura 3.17 – Relação entre a resistência à flexão, à compressão e densidade na mistura gesso $\beta_A - \alpha_A$

CAPÍTULO 4: ESTUDO DAS CAUSAS DO APARECIMENTO DO AMARELAMENTO PÓS-PINTURA NOS PRÉ-MOLDADOS DE GESSO

4.1 Introdução

De acordo com os dados do DNPM, Departamento Nacional de Produção Mineral, existem mais de 230 fabricantes de pré-moldados de gesso no Pólo Gesseiro de Pernambuco. Os principais pré-moldados de gesso são as placas de 60x60 cm² e 65x65 cm². Alguns fabricantes agregam características diferenciadas como placas reforçadas com fibras de vidro, texturizadas e acústicas. Os blocos de gesso são elementos de vedação vertical aplicados na construção de paredes e divisórias internas, não portantes e utilizados em todos os tipos de construção civil: residenciais, comerciais e industriais. As chapas ou painéis acartonados consistem, geralmente, de uma lâmina de gesso entre duas lâminas de papel cartão. Existem em princípio três níveis de qualidade das chapas: as chapas standard (ST), preparadas apenas com gesso, aditivos e cartão, as chapas resistentes à umidade (RU), que recebem um tratamento com hidrofugantes e as chapas reforçadas (RF), nas quais o gesso recebe o reforço da fibra de vidro. Outros produtos de gesso para a construção civil são a massa corrida, a massa texturizada, a cola, e o contra-piso autonivelante [Lyra, 2002].

O uso do gesso está crescendo na construção civil porque é uma opção prática e de baixo custo. Em decorrência disso, a pintura de pré-moldados de gesso vem sendo muito utilizada. A técnica da aplicação e o produto exigem cuidados e procedimentos específicos para se obter o máximo de qualidade e desempenho da área pintada.

Com o aumento da utilização do gesso na construção civil, foi observado que paredes internas revestidas com pré-moldados de gesso (em edificações generalizadas) podem apresentar algumas “patologias”, principalmente na forma de manchas, após a aplicação dos sistemas de pintura. Entre as “patologias”, as manchas amarelas tem tido um grande destaque pela sua importância estética e possibilidade de observação visual [Lira, 1998].

Para contornar esse problema, a indústria desenvolveu soluções mais complexas e mais caras tais como a introdução de selantes, normalmente acrílicos, que formam um filme impermeável entre a parede e a pintura. A aplicação desse filme, além de aumentar consideravelmente o custo de pintura, reduz uma das mais importantes características de desempenho das paredes de gesso que é a de seu comportamento higroativo.

A produção de pré-moldados ainda é de baixa produtividade, pois boa parte do processo é manual, utilizando-se apenas de alguns equipamentos rústicos como mesa, régua e misturadores de água e gesso. No entanto, mesmo dessa forma, representa uma atividade economicamente viável para grande parte das empresas do Pólo Gesseiro de Pernambuco.

Existem várias hipóteses sobre a questão do amarelamento. Neste sentido, no presente capítulo desse trabalho de pesquisa, duas abordagens foram adotadas para tentar entender cientificamente as causas do amarelamento pós-pintura: (i) a análise de regiões amareladas e não amareladas com técnicas avançadas de caracterização de materiais e, (ii) a tentativa de reproduzir em laboratório a causa do amarelamento, visto que é um tema de alta complexidade devido ao envolvimento de vários parâmetros, tais como o tipo de gesso, impurezas, tintas, umidade relativa, tipos de desmoldantes. Ademais, o sucesso do estudo pode resultar em desenvolvimento de metodologias para minimizar o problema em questão.

4.2 Algumas Hipóteses sobre as Causas do Amarelamento dos Pré-moldados Pós-pintura

No Brasil, a gipsita, a matéria-prima utilizada na produção de pré-moldados de gesso, é essencialmente extraída das jazidas exploradas a céu aberto. A gipsita é uma rocha sedimentar com a pureza em torno de 98%. As impurezas encontradas na gipsita são minerais, tais como pirita, halita, anidrita, calcita, dolomita, enxofre e quartzo, os quais foram incorporados durante o processo geológico de formação.

A gipsita é transformada em gesso pelo processo desidratação em calcinadores. Com a adição de água, o gesso torna-se uma pasta que é vertida em moldes. A fim de facilitar a retirada do pré-moldado depois da secagem, faz-se necessário o uso de desmoldantes para de lubrificar as paredes dos moldes. Após a retirada dos pré-moldados, para completar a secagem dos mesmos, os pré-moldados são secados ao ar livre para a construção civil em forros e divisórias. Nos acabamentos das obras da construção civil, os pré-moldados de gesso são pintados e em alguns casos, os mesmos podem amarelar.

As fontes potenciais das causas do amarelamento podem ser a natureza da água utilizada, os tipos de desmoldantes, o processo de secagem ao ar livre, a umidade relativa na etapa de pintura e a tinta utilizada nesse sistema de pintura, entre outros. O esquema da Figura 4.1 mostra de forma simplificada a cadeia produtiva dos pré-moldados.

Basicamente, o processo de pintura recomendado para a placa de gesso é dividido em oito etapas [Cruz, 2000]:

- Nivelamento da superfície das paredes e tetos com pré-moldados de gesso. Junções com filetes de cola entre duas placas apresentam desencontros das partes que precisam ser raspadas com desempenho de aço.
- Depois é necessário aplicar um vedante e esperar a secagem completa do mesmo e verificar se a umidade da placa é inferior a 4%.
- Lixar toda a parede ou teto levemente até torná-la fosca e uniforme, obtendo uma impregnação por igual.
- O próximo passo é o lixamento e a escovação, que deve ser feita fortemente de cima para baixo, para retirar todo pó ou outro tipo de elemento existente.
- Em seguida, parte-se para o fundo preparador de parede, aplicado com um rolo, pincel ou o sistema airless diluído com solvente orgânico, conforme indicação do fabricante em duas demãos.
- Quando o fundo preparador estiver totalmente seco, deve-se aplicar a supermassa de acabamento base/gesso ou massa corrida, em finas camadas e sucessivas, com intervalos de 2 horas, até a regularização da superfície.
- Depois de 10 horas da aplicação, a superfície já deverá estar seca para ser levemente lixada até ficar plana, fosca e uniforme. O líquido selador deve ser aplicado logo em seguida e então a superfície estará pronta para ser pintada com a tinta e a cor desejada.

Portanto, diante das várias etapas solicitadas no sistema de pintura do gesso, seu custo torna-se elevado comparado a outros sistemas [Antunes, 1999].

Quando ocorre o amarelamento, freqüentemente adota-se na prática o procedimento de retirada da região amarelada ou a substituição com novas placas e posteriormente, repete-se o procedimento de pintura como mencionado acima elevando assim o custo final da obra.

4.3 Materiais e Métodos

No presente capítulo, para realizar um estudo sobre as causas do aparecimento das manchas de tons amarelados na pós-pintura dos pré-moldados de gesso, foram adotadas duas abordagens:

(i) coleta das amostras de tinta com amarelamento e sem amarelamento nos prédios para análise através de técnicas avançadas de caracterização de materiais e microbiológica e, em paralelo, (ii) testes laboratoriais das hipóteses dos possíveis causadores de amarelamento pós-pintura, desmoldantes e compostos à base ferro.

4.3.1 Coleta e Análise de Amostras Regiões Amareladas com Técnicas Avançadas de Caracterização de Materiais e Análise Microbiológica

Inicialmente, foram visitadas obras finalizadas de construção civil na cidade do Recife-PE com a finalidade de se observar e tentar entender o fenômeno do aparecimento de manchas de tons amarelados nos pré-moldados pós-pintura. As fotos de amarelamientos típicos estão apresentadas nas figuras 4.2 e 4.3. Também foram realizadas duas visitas ao Pólo Gesseiro de Pernambuco com o objetivo de conhecer o processo de produção de placas de gesso, que é essencialmente artesanal. A coleta das amostras de regiões amareladas e não-amareladas para o estudo com as técnicas avançadas de caracterização de materiais foi realizada através da raspagem com espátula metálica. Notou-se que, nas raspagens, foi retirada também uma determinada quantidade de pré-moldado de gesso. As duas amostras de regiões amareladas foram analisadas através de técnicas de difração de raios-x (XRD), de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), de ultravioleta (UV), de ressonância magnética nuclear (NMR) e fluorescência de raios-X (XRF). Além disso, três amostras de gipsitas foram analisadas isoladamente com as técnicas de XRD e FTIR para elucidar se as mesmas estão presentes nos pré-moldados devido à calcinação ter sido incompleta, pelo mesmo motivo, ainda foi analisada uma amostra de tinta látex, por ser uma das tintas mais utilizadas nos sistemas de pintura atuais.

4.3.1.1 Análise de Fases Cristalinas com a Técnica de Difração de Raios-X

Com a utilização da técnica de difração de raios-x, foi possível detectar as fases minerais presentes nas amostras amareladas e não amareladas. O equipamento utilizado foi um difratômetro Rigaku Geigerflex 2013, goniômetro θ - 2θ , tubo com alvo de cobre, $\lambda=1,5418\text{\AA}$, 2θ variando de 10° a 100° situado no Departamento de Engenharia Mecânica da UFPE (DEMEC), Recife/PE. As amostras para análise foram pulverizadas, e, em seguida, colocadas no porta-amostra para a obtenção dos difratogramas apresentados nas Figuras 4.5 a 4.7. Além disso, para a obtenção de dados de impurezas dificilmente detectáveis em aparelhos convencionais, foram preparadas três amostras de gipsita e uma de pré-moldado similares às do procedimento anterior, ou seja, pulverizadas, colocadas em porta-amostras e, em seguida, expostas à radiação síncrotron com resolução da ordem de 10^{-4} , $\lambda=1,755\text{\AA}$ e θ - 2θ de 10° - 100° no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas –SP.

4.3.1.2 Infravermelho, Ultravioleta e Ressonância Magnética Nuclear

Todas as amostras das regiões amareladas e não amareladas, assim como as da tinta, do desmoldante (estearina), e dos sais de ferro FeSO_4 e FeS_2 utilizados na etapa de reprodução do amarelamento em laboratório foram pulverizadas para a confecção de pastilhas finas e circulares (1cm de raio), pesando 15mg da amostra e 150mg de KBr (ultrapuro). As pastilhas foram prensadas com carga de 5 ton. Nas amostras das regiões amareladas e não amareladas para a técnica de Infravermelho [Ahn et al.,1996; Böke et al., 1999; Böke et al., 2002; Georgescu et al., 2002; Ivanosvki, 2003; Legodi et al., 2001, Mandal, 2002, Trezza, 2001], utilizou-se um espectrofotômetro FTIR da Bruker–IFS-66, resolução 2cm^{-1} na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} ; para a técnica de ultravioleta [Cruz, 2000; Vincze,1990], um equipamento Perkin Elmer Lambda 6 na

faixa de 900 a 180nm; na NMR [Li, 1990;Inui et al.,1993], um Varian Unit plus 300 MHz, situados no Departamento de Química Fundamental da UFPE (DQF), Recife/PE.

Para a tinta, a estearina, o FeSO_4 , e FeS_2 utilizados na etapa de reprodução do amarelamento, foi utilizada apenas a técnica do infravermelho, dentre as já mencionadas.

Pela técnica de infravermelho, foram também analisadas amostras líquidas dos seguintes desmoldantes: óleo de soja, óleo diesel, querosene, desmoldantes das empresas A e B utilizados na etapa de reprodução do amarelamento.

4.3.1.3 Fluorescência de Raios-X

As amostras das regiões amareladas e não amareladas foram finamente pulverizadas e separadas em três alíquotas. Uma alíquota de cada amostra foi levada a Mufla a 800°C por 2 horas para a determinação de perda ao fogo. Uma outra alíquota foi usada para determinação de Fe^{2+} via úmida e a terceira alíquota foi prensada a 25 ton de pressão. As amostras prensadas foram analisadas qualitativamente para todos os elementos pesados e alguns elementos leves e, então, semiquantitativamente para os elementos encontrados na varredura qualitativa. Foi utilizado um espectrômetro de fluorescência de raios-X RIX-3000 Rigaku, equipado com tubo de Rh, situado no Departamento de Geociência da UFPE. Para a determinação de Fe^{2+} , foi levado em consideração o valor de Fe_2O_3 total obtido na análise semiquantitativa por FXR.

4.3.2 Ensaio Laboratorial de Amarelamento com Desmoldantes e Compostos à Base de Ferro

Para estudar os possíveis causadores do amarelamento no pré-moldado de gesso utilizando gesso- β , foram produzidos no laboratório 140 corpos de prova. Para desmoldagem dos corpos de prova, seis diferentes tipos de desmoldantes foram utilizados. Além dos desmoldantes, mais 80 corpos de prova com adição de 1% e 5% em massa de sulfato de ferro, FeSO_4 , e sulfeto de ferro, FeS_2 , (pirita) foram preparados, totalizando 220 corpos de prova. Em cada classe quatro sistemas diferentes de pintura foram aplicados. Além disso, todos os corpos de prova foram confeccionados com moldes de acrílico com $5 \times 5 \times 5 \text{ cm}^3$. Embora os desmoldantes utilizados nessa etapa possam não ter sido os mesmos utilizados nas regiões amareladas e não amareladas acima mencionadas, os mesmos foram analisados pelas técnicas de infravermelho, assim como o sulfato de ferro e o sulfeto de ferro, a fim de utilizar seus resultados em comparação com os anteriormente analisados.

De acordo com o fluxograma apresentado na Figura 4.4, as pastas de gesso foram preparadas a partir do gesso β , com a relação água/gesso de 0,75 de acordo com o procedimento da norma NBR 12128 (ABNT 12128, 1991): polvilhamento durante 1 minuto do pó de gesso- β ; repouso da suspensão por 2 minutos; mistura da pasta durante 1 minuto. Em paralelo, foram aplicados seis diferentes tipos de desmoldantes: óleo diesel, óleo de soja, querosene, querosene+estearina na proporção de 50 ml de querosene e 5g de estearina, desmoldante da empresa A (utilizado para a fabricação de placas) e o desmoldante da empresa B (utilizado para fabricação de giz) nos moldes de acrílico com dimensões de $5 \times 5 \times 5 \text{ cm}^3$. Os 20 corpos de prova de cada desmoldante foram divididos em 4 famílias:

- ✓ Em 5 corpos, nada foi aplicado, apenas o desmoldante estudado nos moldes,
- ✓ Em 5 corpos, foi aplicado um selante diluído com água a 50%,
- ✓ Em 5 corpos, foi aplicada à tinta acrílica diluída com água em 50%,
- ✓ Nos últimos 5 corpos, o selante foi aplicado e os corpos de prova foram secados por 24 h à temperatura ambiente e, por fim, pintados com a tinta diluída com água já mencionada.

4.4 Resultados e Discussões

Neste item, serão apresentados os resultados obtidos pelas técnicas de caracterização de difração de Raios-X no LNLS, e no Departamento de Engenharia Mecânica da UFPE, de FTIR, de ultravioleta, da NMR, e de fluorescência de Raios-X. Além dos resultados obtidos com a reprodução do amarelamento em laboratório, através de comparações entre os sistemas simulados de pintura.

Pela coloração amarelada, a pirita pode ser um dos contaminantes no surgimento do amarelamento, pois a presença de sais de ferro ao oxidar pode formar compostos como goetita (α -FeOOH) e hematita (Fe_2O_3) [Ritsema, 1973]. Pesquisas feitas em construções históricas caracterizadas por uma coloração amarelada em Parma (Itália) revelaram a presença de goetita (α -FeOOH) e hematita (Fe_2O_3) [Scardova et al, 2003].

4.4.1 Análises das Técnicas de Caracterização Utilizadas nas Regiões Amareladas e Não Amareladas

As Figuras 4.5 e 4.6 mostram os resultados das difrações de raios-X realizados no DEMEC das regiões amareladas e não amareladas. Os picos revelados foram identificados, segundo o software JCPDS (Banco de dados da “Joint Committee for Powder Diffraction Standards”), o qual permite a identificação de um material desconhecido por meio da difração de raios-X, visto que são analisadas as intensidades I_1, I_2 e I_3 dos três perfis mais intensos e os respectivos ângulos de difração. Tanto para a região amarelada como para a região não amarelada foram identificadas as presenças de:

- ✓ gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), segundo o JCPDS de número 70-0983;
- ✓ calcita (CaCO_3), segundo o JCPDS 87-1863; e,
- ✓ óxido de titânio (TiO_2), segundo o JCPDS 33-1381.

Esses resultados podem ser explicados pelo fato de ambas as regiões serem compostas de pré-moldados de gesso, cuja composição química é a mesma da gipsita. A calcita observada pode aparecer em virtude de ser um tipo de impureza da gipsita, como por ser utilizada como carga na composição da tinta utilizada. Por esse mesmo motivo, o óxido de titânio também aparece nos resultados obtidos.

A Figura 4.7 mostra o resultado da difração de raios-X da tinta (acrílica utilizada na etapa da reprodução do amarelamento dos pré-moldados de gesso em laboratório que, embora não tenha sido a mesma aplicada nas regiões amareladas e não amareladas, serve como base de conhecimento para os prováveis compostos presentes em tintas. De acordo com esse resultado, pode-se identificar, através do procedimento computacional por ora já explicado, a presença de:

- ✓ calcita, segundo o JCPDS 87-1863;
- ✓ óxido de titânio de JCPDS 33-1381;
- ✓ gipsita de JCPDS 76-1746; e,
- ✓ cal virgem (CaO), segundo o JCPDS 17-0912.

Nas difrações de raios-X realizadas no DEMEC, em virtude de ser um aparelho convencional, apenas é possível a identificação de compostos com concentrações (percentuais) acima de 5% na amostra. Para determinar compostos presentes em concentrações menores do que 5%, foi necessária a realização de medidas no LNLS, por que algumas compostos presentes na gipsita, como por exemplo a pirita (FeS_2), possuem concentrações abaixo de 5%. As Figuras 4.8 a 4.11 mostram os resultados das difrações de raios-X realizadas no LNLS de uma amostra de pré-

moldado e três de gipsitas, oriundas das empresas A, B e C, respectivamente. Nas referidas amostras apresentadas, encontra-se a presença da gipsita de acordo com o JCPDS 70-0983 para o pré-moldado e as gipsitas das empresas B e C. No entanto para a gipsita da empresa A, o referido JCPDS encontrado foi o 72-0596. Ainda encontrou-se a presença da pirita segundo o JCPDS 02-1366 nas quatro amostras estudadas. Portanto, as gipsitas fornecidas pelas empresas A, B e C são diferentes, porém o contaminante presente nas amostras possui o mesmo JCPDS e conseqüentemente a mesma estrutura cristalina.

Com a técnica de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (“Fourier Transform Infrared Spectroscopy” ou FTIR) [Ahn et al., 1996; Böke et al., 1999; Böke et al., 2002; Georgescu et al., 2002; Ivanosvki, 2003; Legodi et al., 2001, Mandal, 2002, Trezza, 2001], obtêm-se medidas de vibrações moleculares características para cada material. A frequência da radiação incidente na amostra pode interferir nas frequências naturais de vibração da amostra, resultando em absorção de energia (fótons) que, conseqüentemente, aumenta a energia vibracional, pois há um aumento na amplitude deste modo normal vibracional (excitação). Como não é possível que uma molécula vibre de qualquer modo, as vibrações e rotações sofrem limitações, a absorção da radiação ocorre apenas para determinados valores de energia, valores que são característicos de cada molécula. Assim, através da comparação dos valores de energia da radiação infravermelha para os quais há a absorção, é possível identificar as moléculas ou os tipos de moléculas presentes nas amostras. Em geral, os resultados obtidos com esta técnica são apresentados em número de onda (expresso em cm^{-1}) para caracterizar a radiação no eixo do X e no eixo do Y, e podem ser tanto a transmitância (expressa em %) quanto à absorbância. As Figuras 4.12 e 4.13 mostram os resultados da análise por FTIR para as regiões amarelada e não amarelada, respectivamente. Como a interpretação dos resultados dessa técnica é por meio comparativo, foi necessário buscar na literatura trabalhos que utilizaram essa técnica [Ahn et al., 1996; Böke et al., 1999; Böke et al., 2002; Georgescu et al., 2002; Ivanosvki, 2003; Legodi et al., 2001, Mandal, 2002, Trezza, 2001]. As frequências características dos materiais investigados encontram-se na Tabela 4.1. Dentre as bandas de absorção apresentadas, encontra-se a presença da gipsita (representada pela letra G), de materiais contidos na tinta (letra T) e, particularmente da calcita (letra C). Comparando-se as regiões, é importante salientar que diferenças significativas não são observadas entre os espectros.

A técnica de Espectroscopia de Absorção Molecular por Ultravioleta-visível é mais utilizada na análise e identificação de pigmentos. Para garantir resultados mais conclusivos esta técnica deve ser utilizada como complementar a outras técnicas, como FTIR, visto que a sua faixa de absorção (900 a 180 nm) complementa àquelas utilizadas com o infravermelho. Embora visualmente as regiões amareladas e não amareladas sejam diferentes, os resultados obtidos pela técnica de UV-Vis [Cruz, 2000; Vincze, 1990], conforme mostram as Figuras 4.14 e 4.15, apresentam uma mesma intensidade para a frequência de 346 nm. Assim, esse pico indicado pode ser resultante do conjunto pré-moldado + tinta, ou ainda, devido ao KBr utilizado, pois as amostras foram confeccionadas nestas pastilhas.

A técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) pode identificar a influência de entidades químicas sobre o spin do núcleo observado. O deslocamento químico e a intensidade de sinal na análise de RMN estão relacionados entre si, como em outras espectroscopias. Entretanto, a RMN oferece mais: o acoplamento entre núcleos e o estado eletrônico em torno do núcleo, dependem das relações internucleares e, é esse fator, que concede tanta utilidade à RMN [Li, 1990]. Conforme já explicado, as regiões investigadas foram pintadas. Em virtude disso, a tinta utilizada nessa pintura pode possuir solventes orgânicos, possibilitando o fenômeno do amarelamento. Portanto, com o intuito de elucidar essa questão, foi sugerido utilizar a técnica de Ressonância Magnética Nuclear nas regiões amareladas e não amareladas, cujos resultados são apresentados nas Figuras 4.16 e 4.17, respectivamente. Embora não apresentem os mesmos picos

lidos, as duas regiões estudadas revelam faixas características do estireno, composto utilizado na formulação da tinta.

Os resultados da técnica de fluorescência de raios-x estão apresentados na Tabela 4.2 de maneira qualitativa, indicando tantos os elementos pesados como os leves já informados no item 4.3.1.3 e, de maneira semiquantitativa, para os revelados na análise qualitativa. Na comparação dos resultados, é importante salientar as concentrações baixas do FeO tanto nas regiões amareladas quanto nas não amareladas, embora em estudos realizados em obras de arte confeccionadas em gesso e em construções históricas italianas [Scardova et al.,2003] já tenham sido encontrados registros da influência da contaminação do ferro, o que pode resultar tanto no aparecimento da goetita (α -FeOOH) quanto da hematita (Fe_2O_3).

Outro fator interessante na análise da técnica de fluorescência de raios-x é a presença do Mg e Na nas regiões amareladas. Embora esses elementos não tenham sido detectados na amostra não amarelada, a origem do aparecimento desses elementos nos pré-moldados de gesso pode ser revelada ainda na etapa da mineração, pois os dois elementos são considerados como impurezas contidas no minério da gipsita, ou ainda, podem existir nas formulações das tintas utilizadas nos sistemas de pintura para os forros de pré-moldados. No entanto, esses argumentos não explicam a região não amarelada analisada, visto que não foram encontrados magnésio (Mg) e sódio (Na). Na região em que se tem o fenômeno do amarelamento, uma região onde a tinta foi aplicada no pré-moldado, há a presença desses elementos, o que poderia levar a interpretação de que, a presença de Mg e Na podem causar o fenômeno do amarelamento. No entanto, esse cenário quimicamente é difícil, visto que os elementos raramente possuem coloração amarelada.

4.4.2 Resultados do Ensaio de Reprodução do Amarelamento em Laboratório

Com relação ao efeito dos diferentes tipos de desmoldantes utilizados para a reprodução do amarelamento em laboratório, observou-se que apenas o desmoldante de óleo de soja influencia no amarelamento. No entanto, o fenômeno já acontece antes mesmo de ter sido aplicado o selante e a tinta, embora quando esta última é aplicada o efeito do amarelamento é inibido pelo recobrimento da tinta, conforme é mostrado na Figura 4.18.

Quando foi realizado o ensaio da adição do contaminante FeSO_4 a 1 % no gesso, observou-se que os blocos amarelaram antes da aplicação do selante e da tinta. No entanto, após a pintura com apenas a tinta e o sistema selante + tinta, o fenômeno do amarelamento não apareceu devido ao recobrimento da tinta. Resultados similares foram observados quando foi adicionado FeSO_4 a 5% no gesso, conforme mostra as Figuras 4.19 e 4.20. Nota-se que para os sistemas de pintura utilizados, a aplicação da tinta funcionou como inibidor do amarelamento.

Já para a adição do contaminante FeS_2 a 1% no gesso, observou-se que os blocos amarelaram antes da aplicação do selante e da tinta. Quando estes foram aplicados, o fenômeno do amarelamento foi observado. Resultados similares foram observados quando foi adicionado FeS_2 a 5% no gesso, conforme mostra as Figuras 4.21 e 4.22. Também foi observado que os corpos de prova ainda estavam úmidos, embora o tempo de secagem para todos os blocos durante todo o experimento tenha sido o mesmo. Portanto, isto revela que o sistema de pintura utilizado foi ineficiente, pois mesmo com a aplicação do selante e da tinta, o fenômeno do amarelamento migrou para superfície. O que pode ser atribuído às reações químicas referentes à oxidação do ferro quando este chega à superfície da tinta.

4.5 Considerações

A análise química das amostras de regiões amareladas e não amareladas por fluorescência de raios-X não apresentou diferença significativa dos elementos detectados. Através das técnicas

de espectroscopia de infravermelho e difração de raios-X, o conjunto tinta+gesso não mostrou diferença que permitisse avaliar a causa do amarelamento. Pela técnica de espectroscopia de UV-Visível, também não revelou diferença no resultado. Pela técnica de Ressonância Magnética Nuclear, os picos observados são referentes aos picos da tinta, que pode ser um composto polimérico à base de estireno.

Com relação ao estudo do amarelamento através do ensaio de reprodução no laboratório, apenas o desmoldante de óleo de soja apresentou o amarelamento na superfície do pré-moldado, possivelmente porque sua cor já contém pigmentação amarelada. No entanto, depois de serem pintados, os blocos não amarelaram. Os outros tipos de desmoldantes utilizados não apresentaram o amarelamento. O sulfato de ferro (FeSO_4) amarela os blocos, porém depois da pintura, o fenômeno do amarelamento não aparece superficialmente. A presença da pirita, FeS_2 , mesmo com a aplicação do selante, resultou no amarelamento após a aplicação da tinta, embora antes da aplicação do selante, os blocos ainda estavam úmidos. Portanto, conclui-se que tanto a presença da pirita, FeS_2 , quanto à umidade observadas nos blocos podem ser possíveis fatores causadores do amarelamento.

Tabela 4.1 – Comprimento de ondas e modos vibracionais

Frequência (cm ⁻¹)	Grupo/ Fase
3245-3548	OH/ CaSO ₄ .2H ₂ O (G)
2518	Tinta (T)
2358	OH-/ CaSO ₄ .2H ₂ O (G)
1621-1684	OH-/ CaSO ₄ .2H ₂ O (G)
1438	CO ₃ ²⁻ /CaCO ₃ (C)
1124	SO ₄ ²⁻ /CaSO ₄ .2H ₂ O (G)
875	CO ₃ ²⁻ /CaCO ₃ (C)
400-650	SO ₄ ²⁻ /CaSO ₄ .2H ₂ O (G)

Tabela 4.2 – Análise química por fluorescência de Raios-X

Elementos Encontrados	Concentrações [%]		
	Região Amarelada 1	Região Amarelada 2	Região Não Amarelada
CaO	33,63	32,61	31,99
SO ₃	32,05	36,08	42,05
SiO ₂	2,84	2,11	1,1
Al ₂ O ₃	2,21	1,68	0,53
TiO ₂	2,08	1,68	2,56
MgO	1,41	0,58	0,00
K ₂ O	0,28	0,24	0,1
Na ₂ O	0,25	0,22	0,00
SrO	0,12	0,12	0,15
FeO	0,1	0,09	0,09
P ₂ O ₅	0,02	0,02	0,02
NiO	0,01	0,00	0,00
Nb ₂ O ₅	0,00	0,01	0,01
MnO	0,00	0,00	0,01
perda ao fogo	24,82	24,51	21,4
Total	100,07	100,07	100,07

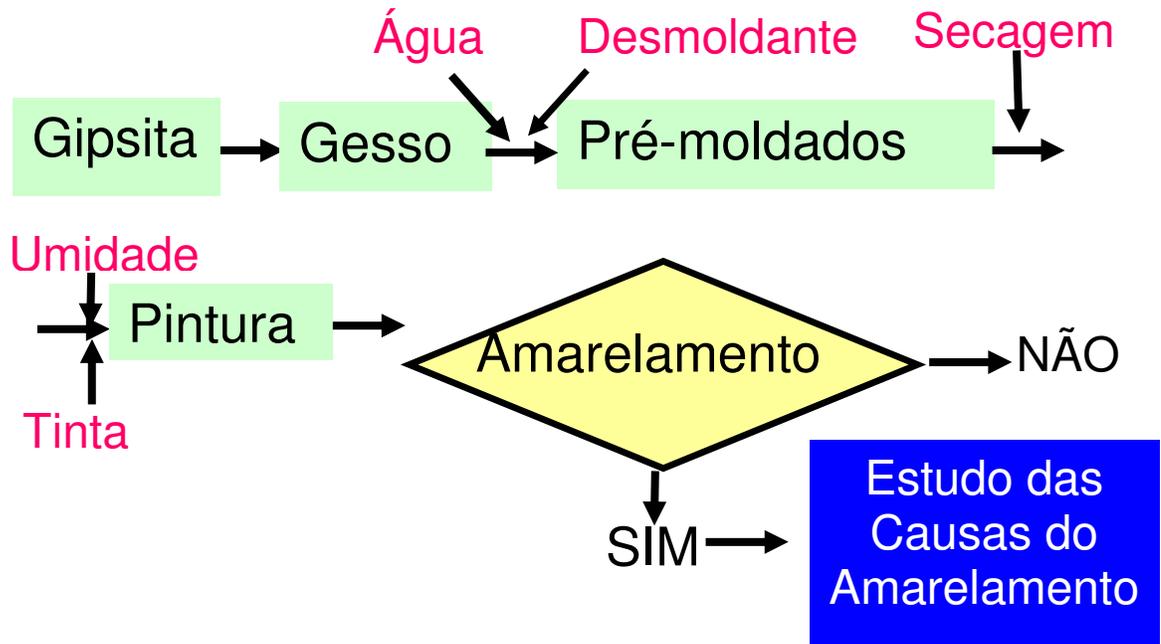


Figura 4.1 – Esquema da cadeia produtiva dos pré-moldados de gesso



Figura 4.2 – Foto do amarelamento em paredes de divisórias de pré-moldados de gesso

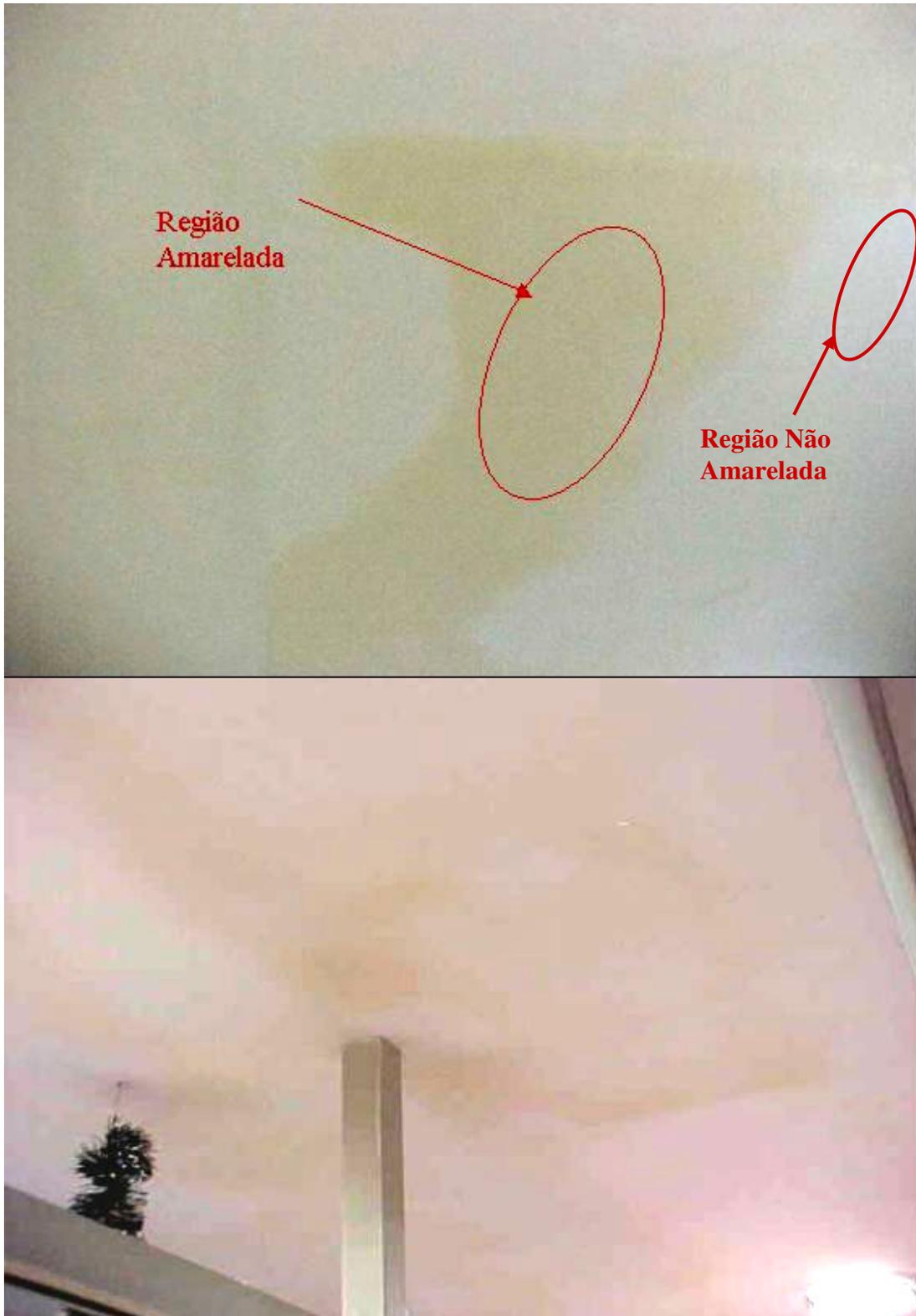


Figura 4.3 – Foto do amarelamento em forros de pré-moldados de gesso

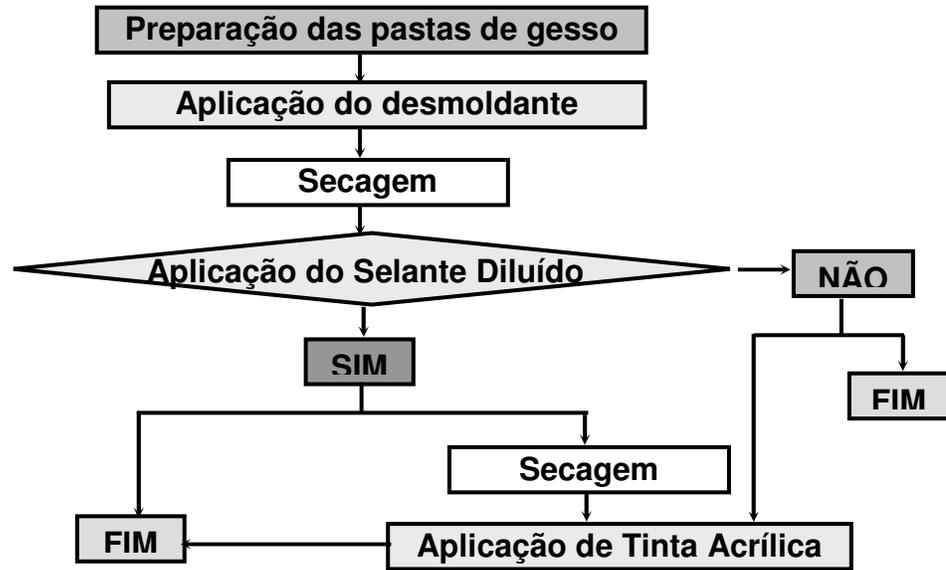


Figura 4.4 – Fluxograma do estudo do amarelamento em laboratório

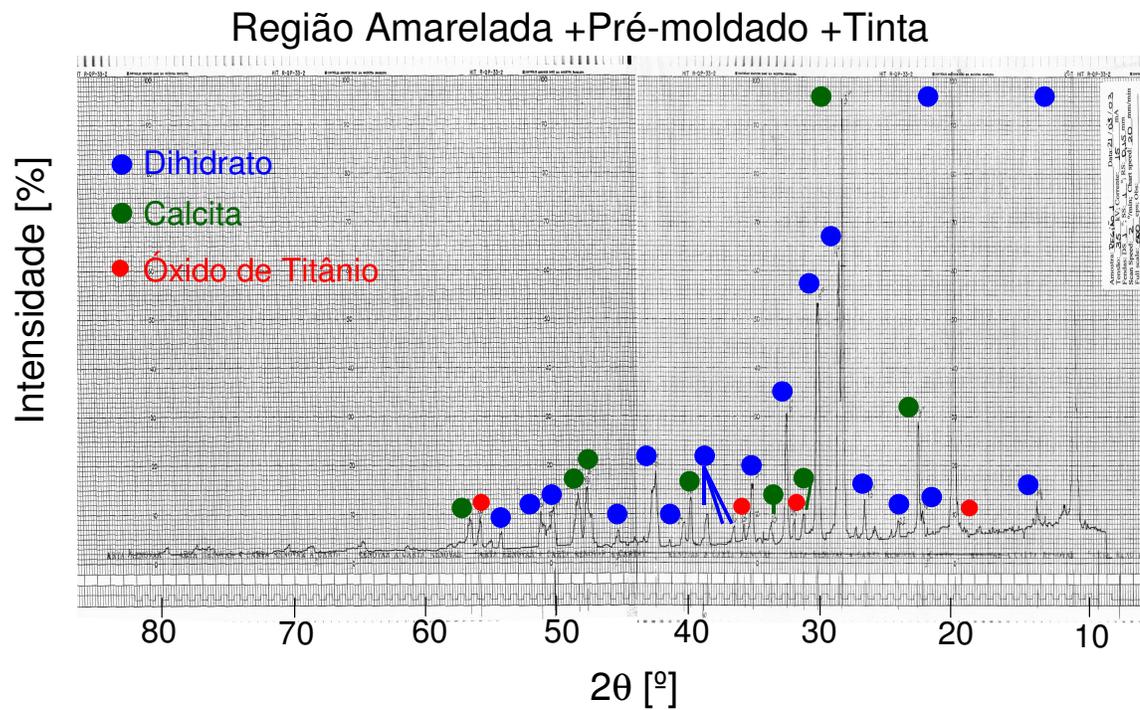


Figura 4.5 – Difratograma da amostra da região amarelada

Região Pré-moldado + Tinta

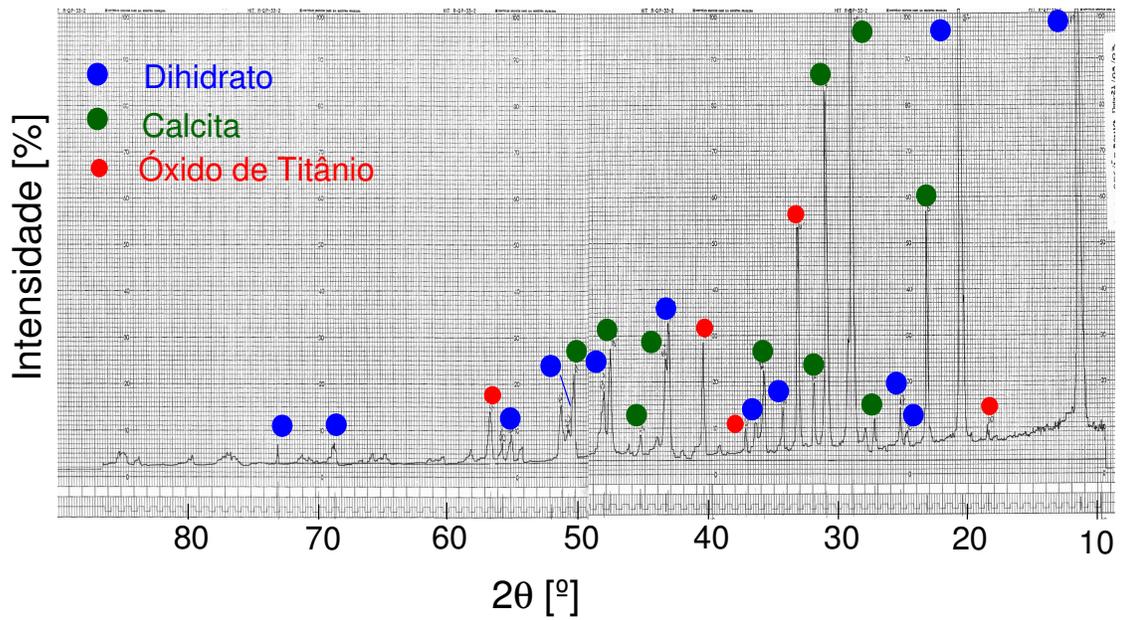


Figura 4.6 – Difratoograma da amostra da região não amarelada

Tinta Acrílica do Amarelamento Laboratório

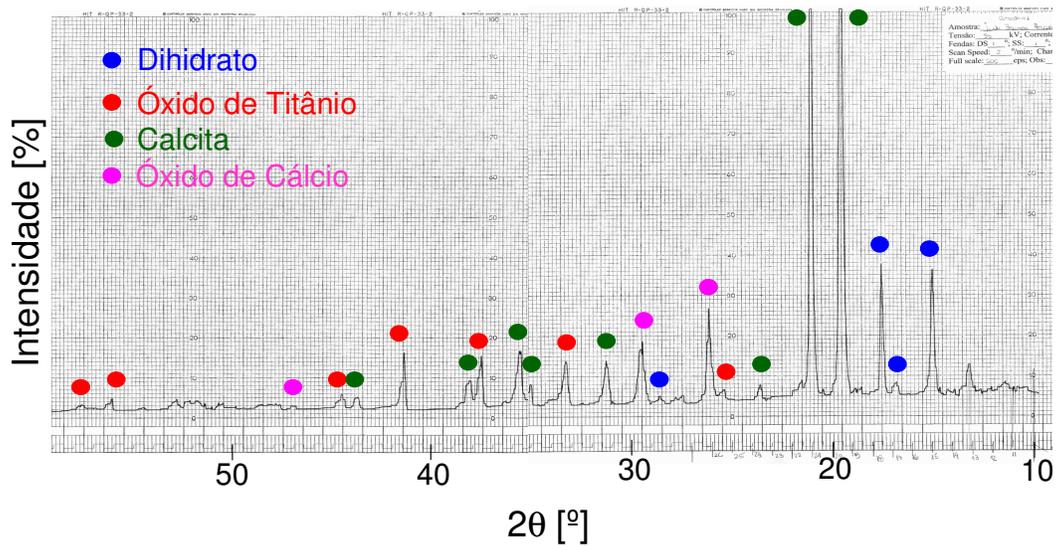


Figura 4.7 – Difratoograma da amostra da tinta utilizada em laboratório

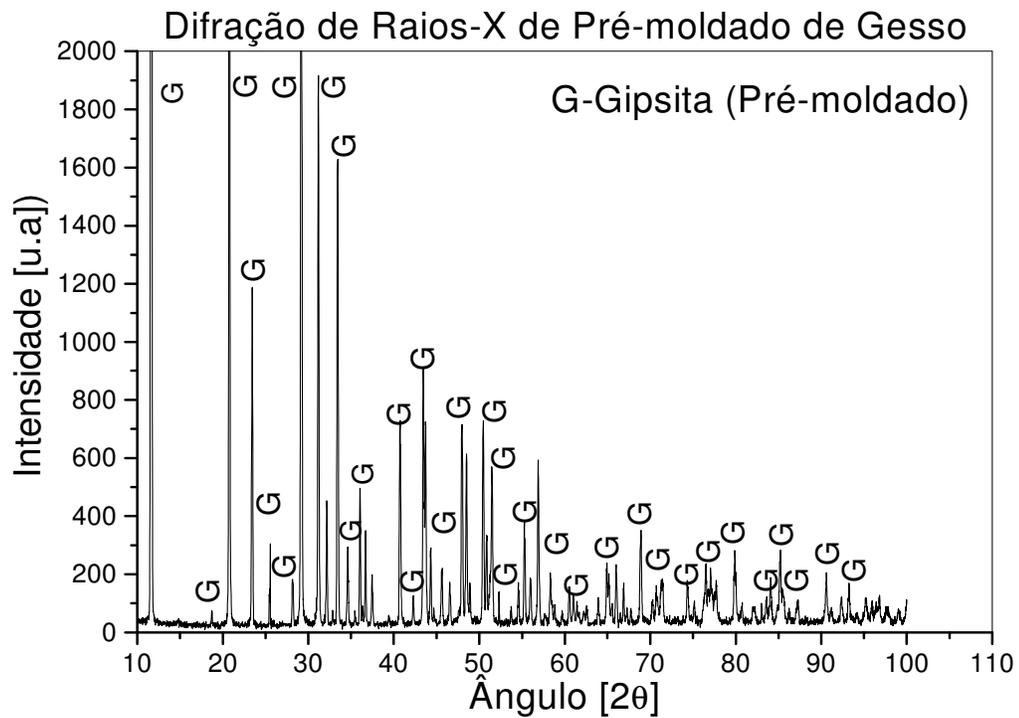


Figura 4.8 –Difratograma do pré-moldado de gesso

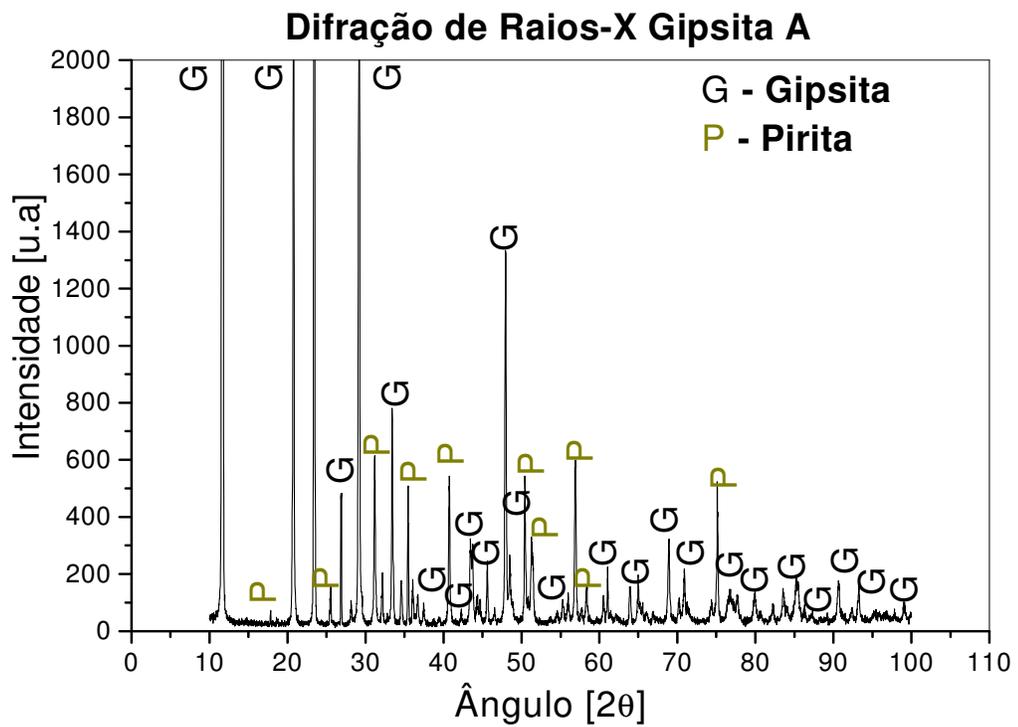


Figura 4.9 –Difratograma da gipsita da empresa A

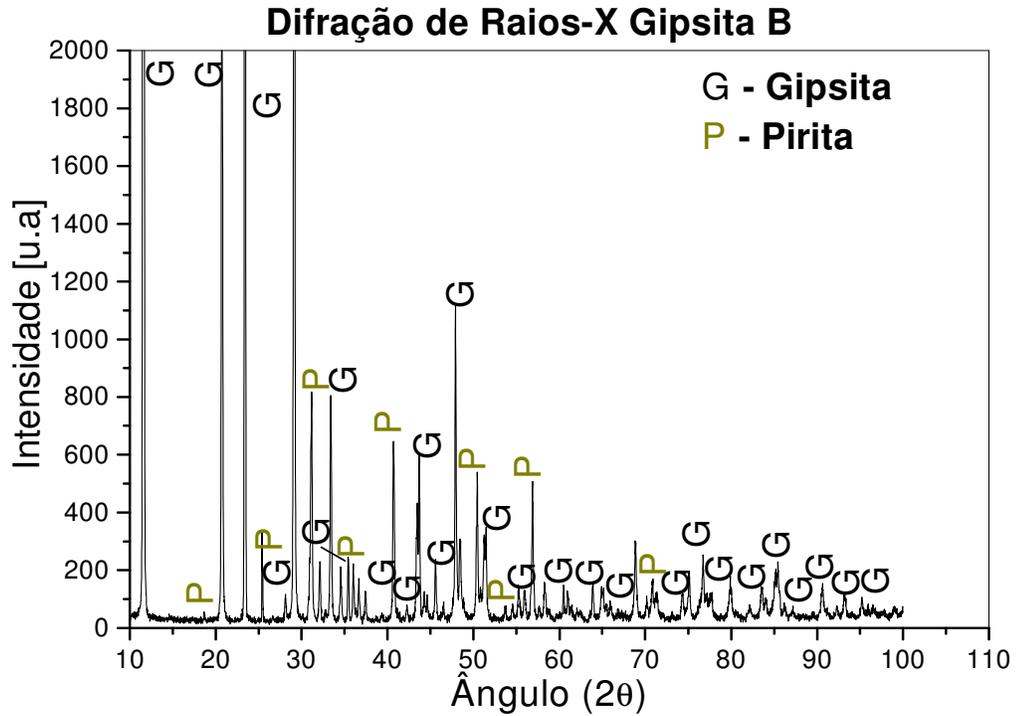


Figura 4.10 –Difratograma da gipsita da empresa B

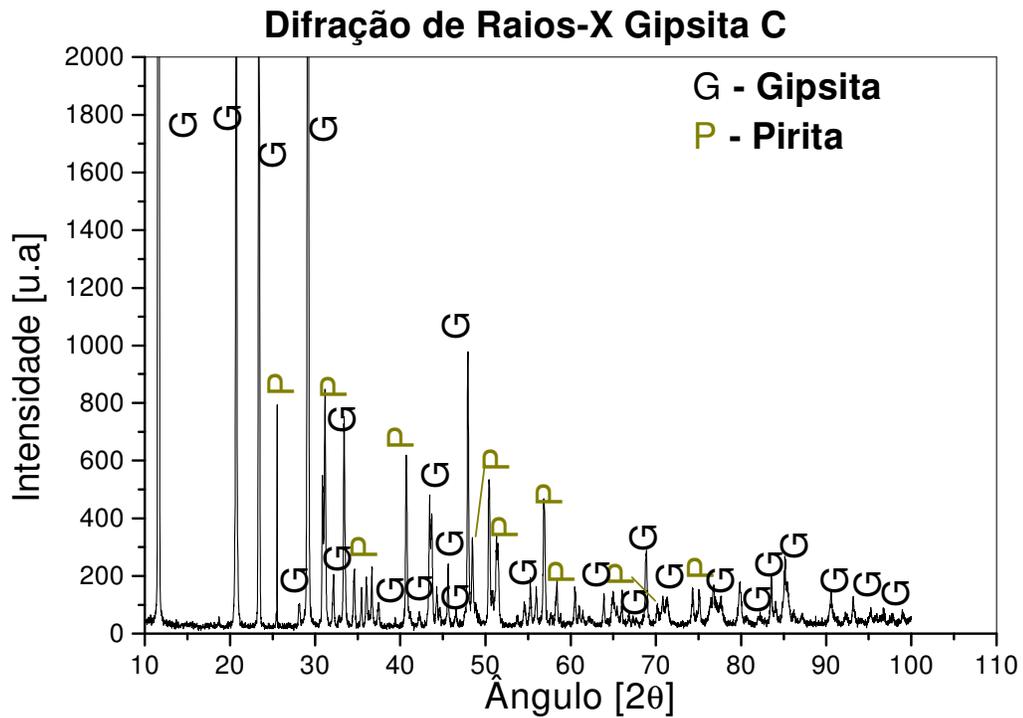


Figura 4.11 –Difratograma da gipsita da empresa C

Região mais Amarelada+Pré-moldado de gesso+tinta

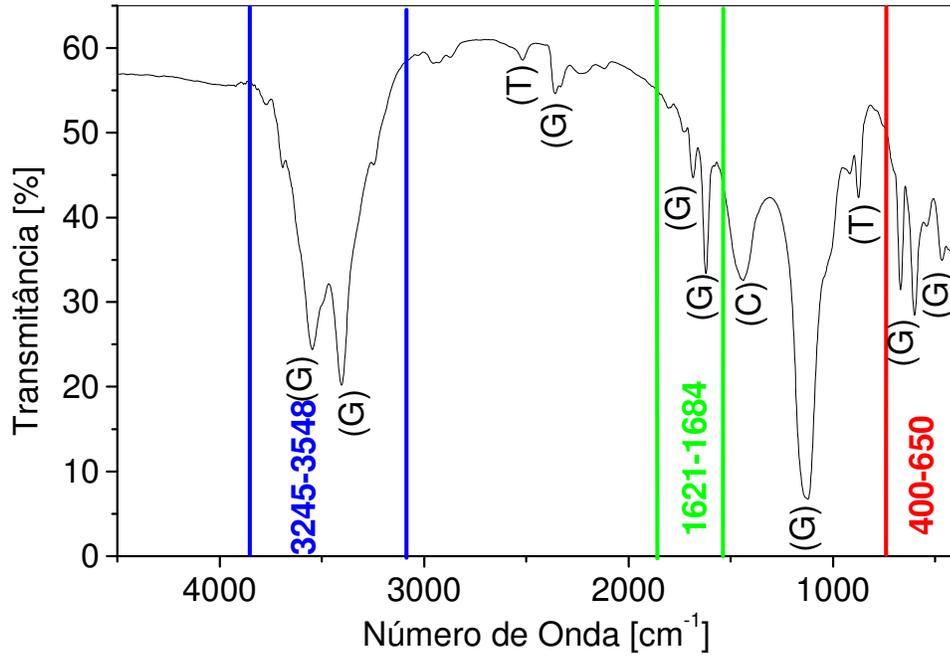


Figura 4.12 – Espectro de infravermelho da região amarelada

Pré-moldado de gesso+tinta

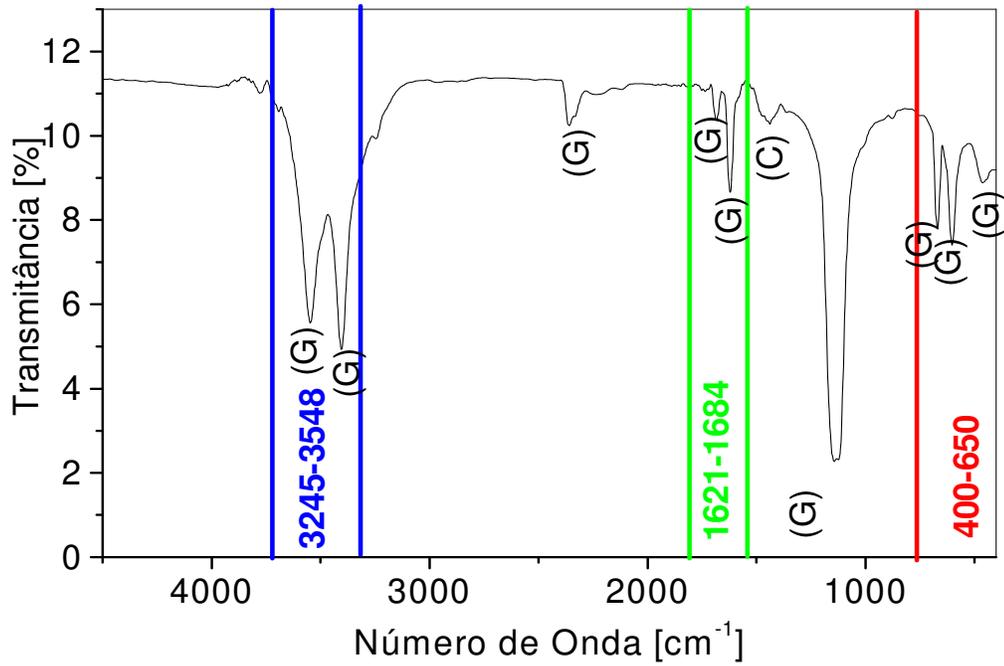


Figura 4.13 – Espectro de infravermelho da região não amarelada

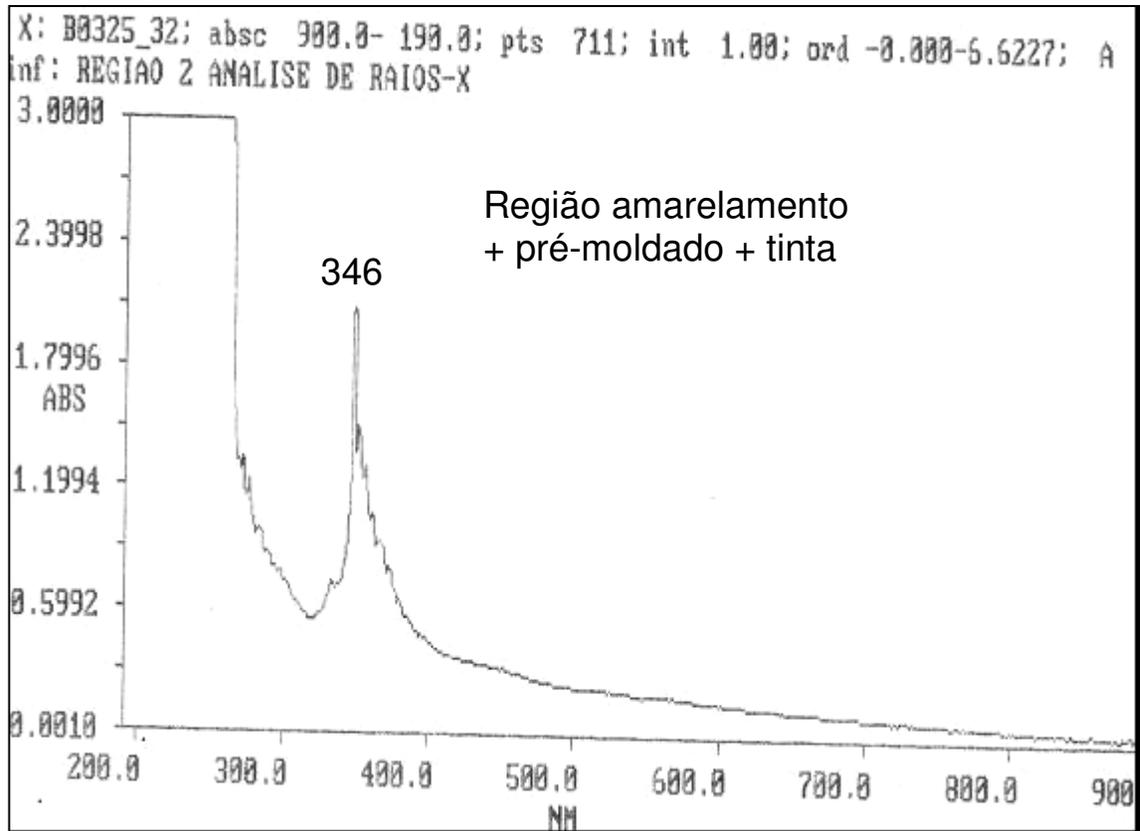


Figura 4.14 – Espectro de ultravioleta da amostra retirada da região amarelada

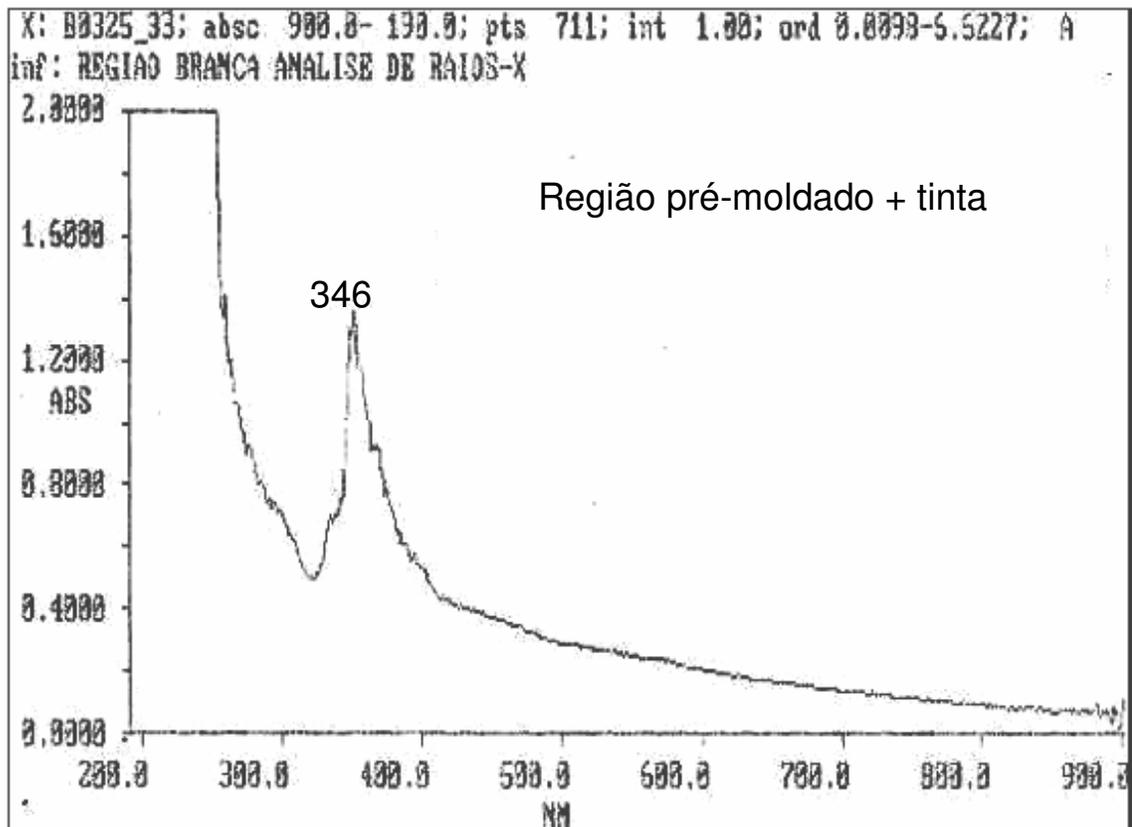


Figura 4.15 – Espectro de ultravioleta da amostra retirada da região não amarelada

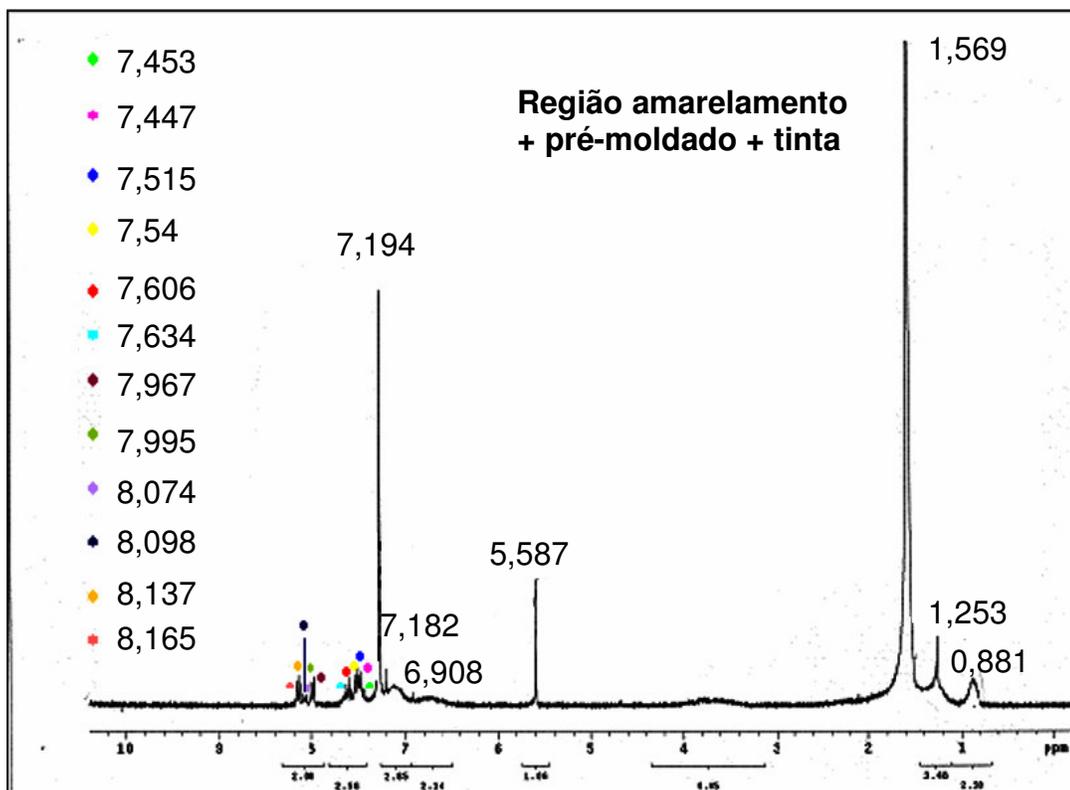


Figura 4.16 – Espectro de ressonância magnética nuclear da amostra retirada da região amarelada

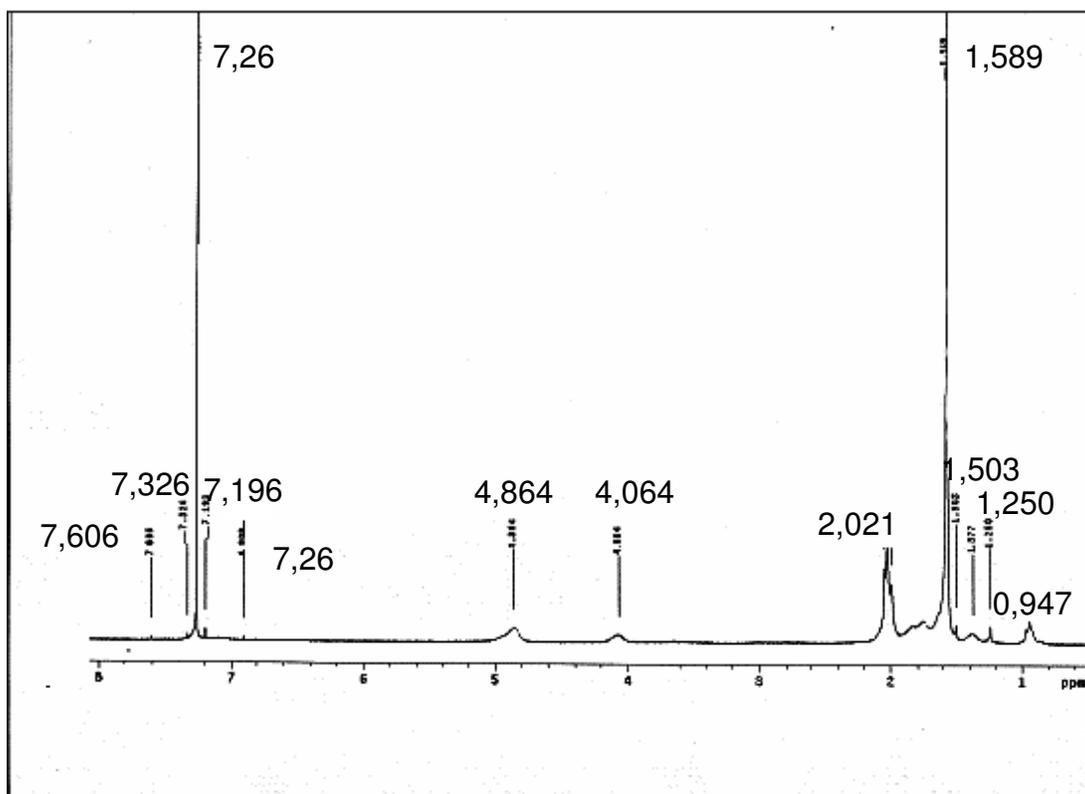


Figura 4.17 – Espectro de ressonância magnética nuclear da amostra retirada da região não amarelada

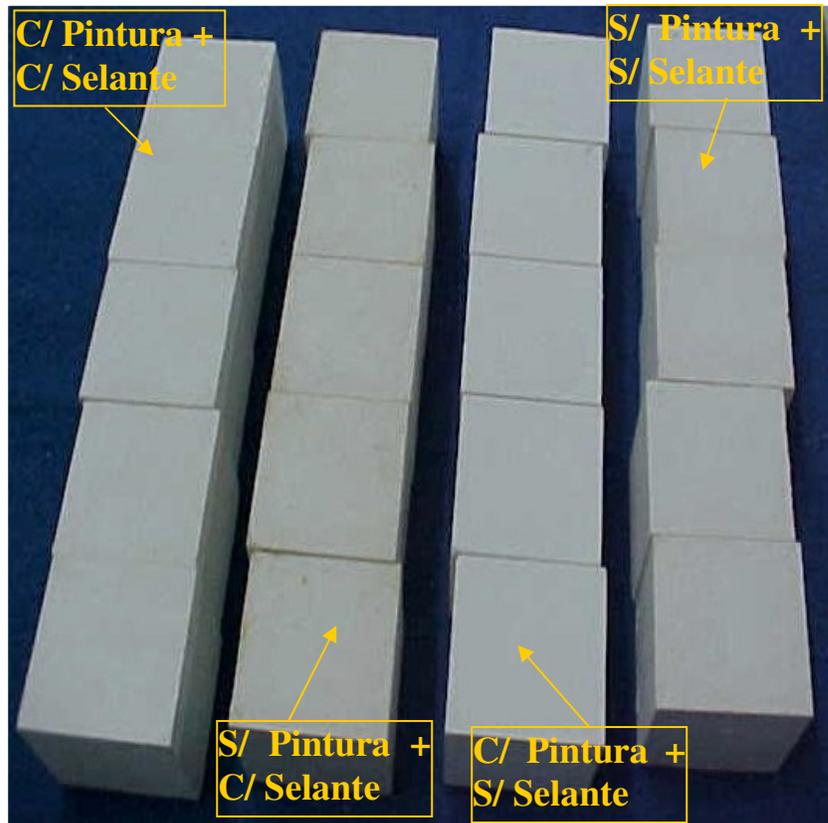


Figura 4.18– Blocos de gesso com desmoldante de óleo vegetal

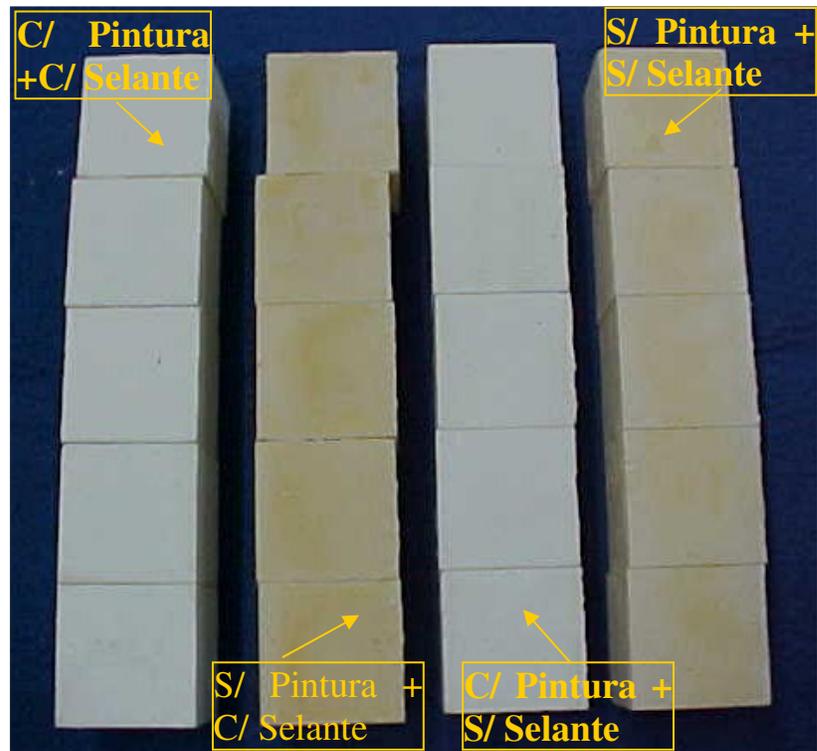


Figura 4.19– Blocos de gesso contaminados com 1% em peso de FeSO₄

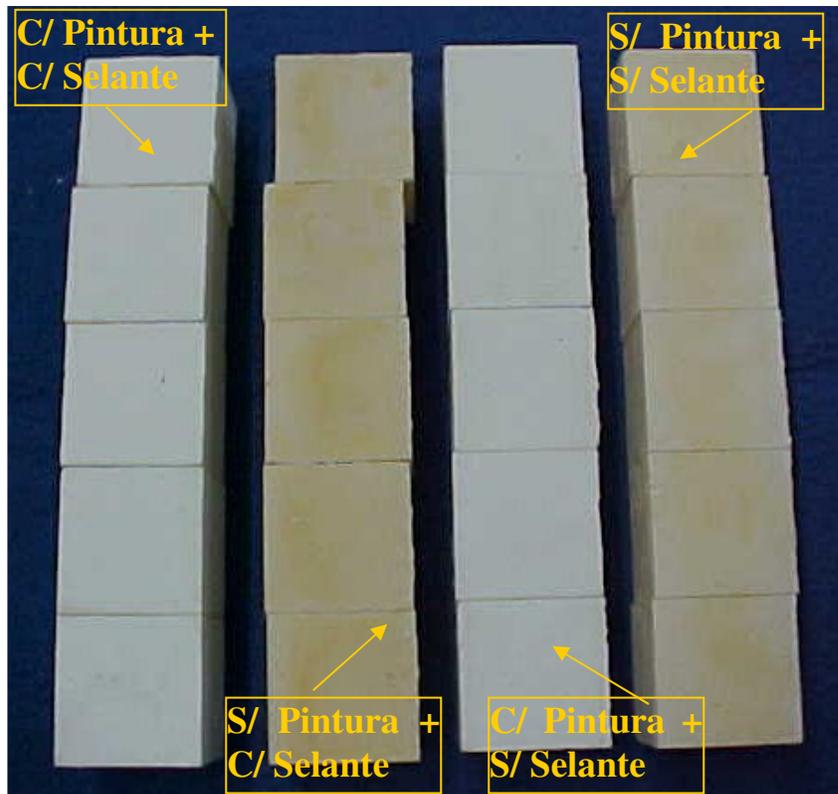


Figura 4.20– Blocos de gesso contaminados com 5% em peso de FeSO_4

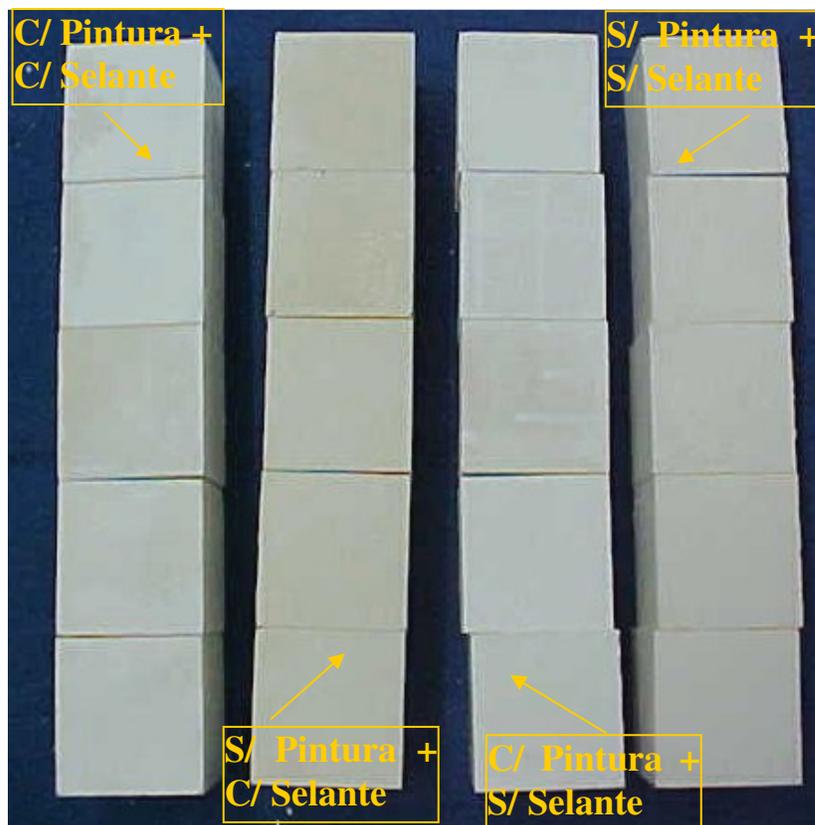


Figura 4.21– Blocos de gesso contaminados com 1% em peso de FeS_2

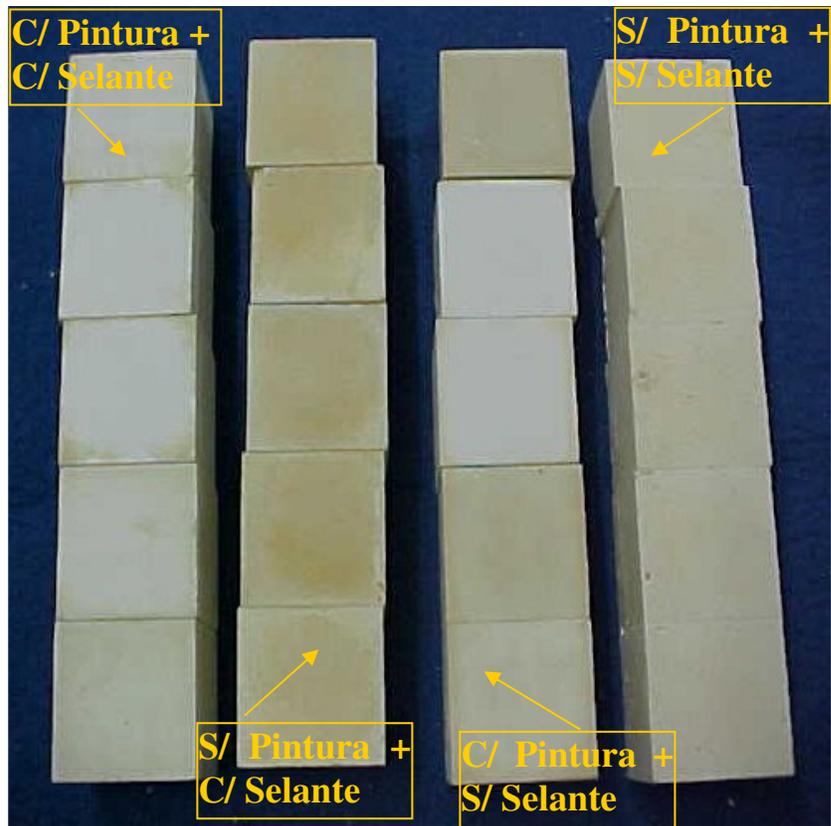


Figura 4.22– Blocos de gesso contaminados com 5% em peso de FeS_2

CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES

O presente trabalho apresentou resultados de um estudo sobre os efeitos do tratamento térmico, adição de particulados de gipsita e aditivos à base de sulfato de cálcio nas propriedades mecânicas dos pré-moldados de gesso. Também foram apresentados resultados de uma análise das causas do aparecimento de manchas amareladas pós-pintura dos pré-moldados de gesso. As seguintes conclusões foram obtidas:

O tratamento térmico dos pré-moldados de gesso ocasionou dois efeitos simultâneos, a perda de massa com formação de porosidade de dezenas de angstrom na estrutura e a alteração micro-estrutural, através de formação de novas fases cristalinas. Em termos de propriedade mecânica, a resistência mecânica decaiu mais de 50% quando foi tratado acima de 500° C e houve 21% de perda de massa, que corresponde à massa de H₂O da estrutura da gipsita. Ademais, observou-se uma relação linear entre os valores de densidade e resistência mecânica à compressão. Através da técnica de SAXS, a dimensão das porosidades apresenta caráter de material polidispersivo. Com respeito às propriedades mecânicas dos pré-moldados de gesso aditivados com pó gesso- α , anidrita-III, e particulados de gipsita, verificou-se que não é possível preparar corpos de prova com a mesma consistência. Por outro lado, observou-se que a mudança no valor da consistência altera as propriedades do material. Em função quantidade de particulado de gipsita adicionado, podemos levantar a hipótese de que a permanência da gipsita em produtos pós-calcinados pode alterar substancialmente a resistência mecânica dos mesmos.

As amostras de regiões amareladas e regiões não-amareladas, que se referem à tinta seca mais a gipsita do pré-moldado de gesso, foram analisadas com as seguintes técnicas: espectroscopia de infravermelho, ultravioleta, ressonância magnética nuclear, difração de raios-X, fluorescência de raios-X, análise microbiológica e microscopia eletrônica de varredura. Ademais, avaliamos também os efeitos de vários tipos de desmoldantes e impurezas sobre a origem do amarelamento pós-pintura do pré-moldado de gesso, reproduzindo corpos de prova no laboratório. Como conclusão, podemos extrair que:

- Pelas técnicas de espectroscopia de infravermelho e UV-Vis não detectaram diferenças nas medidas;
- Pela técnica de Ressonância Magnética Nuclear, os picos observados são referentes ao composto polimérico à base de estireno;
- Apenas o desmoldante de óleo de soja apresentou o amarelamento no pré-moldado, pois sua cor já contém pigmentação amarelada;
- No entanto, depois de pintados os blocos não amarelaram. Os outros tipos de desmoldantes utilizados não apresentaram o amarelamento.
- O sulfato de ferro (FeSO₄) amarela os blocos, porém depois da aplicação da tinta, o fenômeno do amarelamento não aparece superficialmente.
- A presença da pirita, FeS₂, mesmo com a aplicação do selante, resultou no amarelamento da tinta.

TRABALHOS FUTUROS

Em função dos resultados obtidos no presente trabalho, notou-se a complexidade do trabalho relacionado ao fenômeno do aparecimento de amarelamento pós-pintura e variações nas propriedades mecânicas dos pré-moldados de gesso em função da consistência, tipo de gesso empregado, aditivos derivados da gipsita, como futuros trabalhos, são sugeridos os seguintes estudos:

QUESTÃO DO AMARELAMENTO

Para um estudo sistemático sobre a origem e natureza das manchas de tons amarelados pós-pintura dos pré-moldados de gesso, entendemos que se trata de um processo físico-químico de alta complexidade resultante das interações da tinta no estado líquido com a microestrutura do pré-moldado de gesso. A proposta de estudo é: coletar as placas de pré-moldados de gesso de diferentes fabricantes do Pólo Gesseiro, transportar para a cidade do Recife, montar painéis com um determinado número de placas, realizar a pintura de acordo com os procedimentos adotados em construção civil e observar o aparecimento do amarelamento pós-pintura. Em função do resultado obtido, rastrear os parâmetros envolvidos no processo de fabricação, tais como desmoldantes utilizados, modo de secagem, estudar locais do aparecimento das manchas amareladas, umidade relativa durante a pintura, tipo de tinta, tempo de cura do rejunte de gesso, utilizar técnicas de caracterização mais sensíveis: como efeito Auger, XPS, AFM, colorímetro, análise química quantitativa por absorção atômica (ICP e AAS), fluorescência de raios-X com radiação síncrotron.

ALTERAÇÕES MICROESTRUTURAIS E SEU EFEITO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

Sabe-se que as propriedades químicas, físicas, elétricas, e mecânicas do pré-moldados de gesso estão intimamente relacionadas com a sua microestrutura. Portanto, se faz necessário um estudo sistemático dos efeitos das matérias-primas empregadas e sua quantidade, dos aditivos, da consistência, do tempo de homogeneização da pasta, da temperatura, da pressão atmosférica, das impurezas na microestrutura através de técnicas de difração e espalhamento de raios-X, de espectroscopia (infravermelho, Raman, NMR), microscopia eletrônica e ensaios mecânicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ahn,D.J, Berman,A., Charych,D., *Probing the Dinamics of Template-Directe Calcite Crystallization with in Situ FTIR*, Estados Unidos, J. Phys. Chem., 1996, 100 p. 12455-12461
- Ali, M., Grimer, F., *Mechanical Properties of Glass Fibre-reinforced Gypsum*, Journal of Material Science, 1969, 4 p. 389-394
- Angeleri, F.B., Cardoso, S.R.F., Santos, P.S., *As Gipsitas Brasileiras e sua Aplicação como Gesso na Indústria Cerâmica: descrição dos métodos utilizados para seu estudo e caracterização.Parte III: ensaios tecnológicos*, São Paulo, Cerâmica, abril/1983, 29 (160) p. 93 –114
- Angeleri,F.B., Cardoso,S.R.F., Santos,P.S., *As Gipsitas Brasileiras e sua Aplicação como Gesso na Indústria Cerâmica: descrição dos métodos utilizados para seu estudo e caracterização. Parte IV: estudo de envelhecimento e de algumas outras propriedades de gesso comercial*, São Paulo Cerâmica, julho/1983, 29 (163)
- Antunes,R.P.N., *Estudo da Influência da Cal Hidratada nas Pastas de Gesso*, São Paulo, 1999,145p., (Mestrado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, USP)
- Arikan,M., Sobolev,K., *The Optimization of a Gypsum-based Composite Material*, Turquia, Cement and Concrete Research, 2002, 32 p.725-1728
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. Gesso para Construção – *Determinação das Propriedades Físicas da Pasta*, ABNT 12128, 1991
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. Gesso para Construção – *Determinação das Propriedades Mecânicas*, ABNT 12129, 1991
- Associação Brasileira dos Fabricantes de Chapas de Gesso (ABRAGESSO) disponível em: <<http://www.abragesso.org.br/conteudo/st-2/cont.asp?n=2&id=56#>>, acesso em: 10 out. 2003
- Athanassiou,A., Hill,A.E., Fourier,T., Burgio,L.,Clark,R.J.H., *The Effects of UV Laser Light Radiation on Artists' Pigments*, Reino Unido, J. Cult. Heriage, 2000, 1 p. 209-213
- B.D.Cullity, *Elements X-Ray Diffraction*, Indiana, EUA, 1977, Departament of Metallurgical Engineering and Materials Science, University of Notre Dame, p.111-115
- E. Badens, P. Llewellyn, J.M. Fulconis, C. Jourdan, S. Veessler, R. Boistelle, F. Rouquerol, Study of Gypsum Dehydration by Controlled Tansformation Rate Thermal Analysis (CRTA), França, Journal of Solid State Chemistry, 1998, 139 p. 37-44)
- Baruah,M.K., Gogoi,P.C, Kotok,P., *Sulphate Behaviour from Dissolution of Gypsum in Organic Acids*, Fuel Elsevier, India, 79, p. 211-216, 2000
- Bernardes,L.A., *Projeto de Estação Experimental para Espalhamento de Raios-X a Baixos Ângulos Usando Radiação Síncrotron*, Campinas, 1996, (Mestrado - Instituto de Física Gleb

Wataghin, Universidade Federal de Campinas(UNICAMP)

Bleicher,L., Sasaki,J.M., *Introdução à Difração de Raios-X em Cristais*, Universidade Federal do Ceará, Setembro 2000

Böke,H., Göktürk,H., Saltik,E.N.C, Demirc,S., *Effect of Airborne Particle on SO₂ – Calcite Reaction*, Turquia, Applied Surface Science, 1999, 140 p. 70-82

Böke,H., Göktürk,H., Saltik,E.N.C., *Effect of Some Surfactants on SO₂-Marble Reaction*, Turquia, Materials Letters, 2002, 57 p. 935-939

Callister,W.D.Jr., *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*, Rio de Janeiro, 2002, LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora S.A

Chuanji,T., *Adaptability of Raw Materials for Annual Cotton Stalk as Gypsum Shaving Board*, China, Timber Ind., 1993, 7 (1) p. 15-24

Cincotto,M.A., Agopyan,V. e Florindo,M.C., *O Gesso como Material de Construção – Propriedades Físicas e Mecânicas, Tecnologia de Edificações*, São Paulo, IPT/PINI,1988

Crammond,N.J., *Quantitative X-ray Diffraction Analysis of Ettringite, Thaumasite and Gypsum in Concretes and Mortars*, Reino Unido, Cement and Concrete Research, 1985, 15 p. 431-441

Craveich,A.F, *Synchrotron SAXS Studies of Nanostructured Materials and Colloidal Solutions: A Review*, São Paulo, Materials Research, 2002, Vol.5, Nº1 p.1-11

Cruz,A.J., *A Matéria de que é Feita a Cor. Os Pigmentos Utilizados em Pintura e a sua Identificação e Caracterização*, 1^{os} Encontros de Conservação e Restauro – Tecnologias, Instituto Politécnico de Tomar, 2000

Devaney,J.E., Hagedorn,J.G., *Discovery in Hydration Plaster Using Multiple Machine Learning Methods*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, USA 1-12, disponível em:< <http://math.nist.org/mcsd/savg>>, acesso em:02 set. 2002

Dominguez,L.V., Santos,A.G., *Manual Del Yeso*, Espanha, 2001,Departamento de Construção e Tecnologia Arquitetônica

Dourado,R.P., Gurgel,C.B., Ciarliani,A.G.C., Oliveira,M.A.I., *Caracterização de Pré-moldados de Gesso Tratados Termicamente por Ensaio de Compressão*. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT) – Natal, 2002

[Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/>>, acesso em: 10 jan. 2003

Engelke,H., *Change in Mechanical Properties of Gypsum Building Materials on and After Saturation with Water*, Marrocos, Zement-Kalk-Gips, 1979, 32 p. 560-568

Engenheiros constroem casa de gesso, Jornal do Comércio, Caderno de Tecnologia, Recife – Domingo, 05 dez. 1999

- Georgescu,M., Puri,A., Coarna,M., Voicu,G., Voinitchi,D., *Thermoanalytical and Infrared Spectroscopy Investigations of Some Mineral Pastes Containing Organic Polymers*, Romênia, Cemente and Concrete Research, 2002, 32 p. 1269-1275
- Gmouh,A., Eve,S., Samdi,A., Moussa,R.,Hamel,J., Gomina,M., *Changes in Plaster Microstructure by Pre-stressing or by Adding Gypsum Grains: microstructural and mechanical investigations*, Materials Science and Engineering, Marrocos, 2003, A3 52 p. 325-332
- Gmouh,A., Samdi,A., Moussa,R., Tricha,L., Mestari,A., Aazzab,B., Hamel,J., Gomina,M., *Development and Validation of a Dimensional Variation Measurement Set - Application to the Plaster Setting*, Materials Science and Engineering, submitted for publication
- Gmouh,A., Samdi,A., Moussa,R., Gomina,M., *Lightened Plaster-based Composite Materials:elaboration and mechanical properties*, Marrocos, Silicates Industriels Ceramic Science and Technology, 2001, 66 (5-6) p. 61 –66
- Gypsum Fair'97 – Feira Internacional de Tecnologias, Produtos, Serviços, Aplicações e Usos do Gesso, Olinda-PE, Brasil, abril/1997
- Hernández-Olivares,F., Bolatti,M.R., del Rio,M., Parga-Landa,B., *Development of Cork-Gypsum Composites for Building Applications*, Espanha, Construction and Building Materials, 1999, 13 p. 179-186
- Hernández-Olivares,F., Oteiza,I., de Villanueva,L., *Experimental Analysis of Toughness and Modulus of Rupture Increase of Sisal Short Fiber Reinforced Hemihydrated Gypsum*, Espanha, Composite Struct., 1992, 22 p. 123-137
- International Organization for Standardization. *Gypsum Plaster: determination of mechanical properties*, ISO 3051, 1974
- Inui,T., Nagata,H., Takeguchi,T., Iwamoto,S., Matsuda,H., Inoue,M., *Environments of Iron in Silicate Synthesized by the Rapid Crystallization Method*, Japão, Journal of Catalysis, 1993, 139 p. 482-489
- Ivanosvki,V., Petrushevki,V.M., *A Reflectance Model Function for the $\nu_3(\text{SO}_4^{2-})$ Modes in Gypsum-Comparison With the Specular Refletance IR Spectrum*, Macedônia, Journal of Molecular Structure, 2003, 645 p. 273-279
- Jeulin,D., Monnaie,P., Peronnet,F., *Gypsum Morphological Analysis and Modeling*, França, Cement Concrete Composities, 2001, 23 p.299-311
- Kellermann,G., Neuenschwander,R., Feugeas,J., Craveich,A.F., *Chamber for in Situ WAXS, SAXS and GIXAXS Studies: Application to Plasma Induced Transformations in Steels*, Brasil, Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, 2001, A 467-468 p. 1097-1100
- Kellermann,G., Vicenti,F., Tamura,E., Rocha,M., Tolentino,H., Barbosa,A., Craveich,A., Torriani,I., *Small-Angle Scattering X-ray Scattering Bealine of Brazilian Synchrontron Light Laboratory*, Brasil, J. Appl.Cryst., 1997, 30 p. 880-883

- [Khalil, Abdel A.A., *Kinetics of Gypsum Dehydration*, Thermochemica Acta, 1982, p.201-208
- Klein,C. and Hurlbut,C.S., *Manual of Mineralogy*, 21st edition, John Wiley & Sons, 1993
- Kuntze,R.A., *The Chemistry and Techonology of Gypsum*, Atlanta, Georgia, USA , 1983
Symposium on ASTM Commitee C-11 on Gypsum and Related Biding Materials and Systems, p. 50-53
- Legodi,M.A., Waal,D., Potgieter,J.H., Potgieter, S.S, *Technical Note Rapid Determination of CaCO₃ in Mixtures Utilising FTIR Spectroscopy*, África do Sul, Minerals Engineering, 2001, Vol 14, Nº 9 p. 1107-1111
- Li,G. Y., Wu,X.W., Rotary echo NMR, *Spectroscopy in three-level Systems*, China Chemical Physics Letters, 1990, Vol. 174, Nº3,4 p. 309-312
- Li,G.,Yu.,Y., Zhao,Z., Li,J., Li,C., *Properties Study of Cotton Stalk Fiber/gypsum Composite*, China, Cement and Concrete Research, 2003, 33 p. 43-46
- Lira,I.R., *Novas Formulações de Tintas para Eliminação de Patologias em Pintura de Paredes de Gesso*, Peditec- Programa de Difusão Tecnológica, ITEP- Instituto Tecnológico do Estado de Pernambuco, dez. 1998
- Lixo–O mal do mundo civilizado, disponível em:<http://www.idec.org.br/files/MMA_lixo.pdf>, acesso em: 15 nov. 2003
- Lyra,A.C., *Gipsita - Sumário Mineral 2002* – Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), disponível em:<<http://www.dnpm-pe.gov.br/Trabalhos/Trabalhos.php>>, acesso em: 15 jul. 2003
- Lyra, A.C., *Gipsita – Balanço Mineral Brasileiro 2001* – Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), disponível em :<<http://www.dnpm-pe.gov.br/Trabalhos/Trabalhos.php>>, acesso em: 15 jul. 2003
- Lyra,A.C., *Gipsita - Sumário Mineral 2003* – Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), disponível em: <<http://www.dnpm-pe.gov.br/Trabalhos/Trabalhos.php>>, acesso em: 15 jul. 2003
- Lyra,A.C., *O Mercado de Gipsita e Gesso no Brasil*, Vortal Cadeia Produtiva do Gesso, disponível em: <www.prossiga.com.br>, acesso em :01 nov.2002
- Lopes,P.M., *O Gesso Físico-químico, Fabricação e sua Utilização*, Boulevard Saint-Germain, Paris, França, 1982, Sindicato Nacional das Indústrias do Gesso, Edições Eyrolles, 61
- Mandal,P.K., Mandal,T.K, *Anion Water in Gypsum (CaSO₄.2H₂O) and Hemihydrate(CaSO₄.1/2H₂O)*, Índia Cement and Concrete, 2002, 32 p. 313-316
- Notícias do Gesso, Sindicato das Indústrias de Extração e Beneficiamento de Gipsita, Calcáreos, Derivados de Gesso e de Minerais Não Metálicos do Estado de Pernambuco, ago.2001, Ano1-

nº5

Oliveira, E. V. A., Pinho, R. D., Shinohara, A. H. Caracterização do Gesso Produzido pelo Processo de Calcinação da Gipsita por Espectroscopia de Infravermelho In: XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2002, Natal

Peres, L., Benachour, M. V. A. Santos, *O Gesso – Produção e Utilização na Construção Civil*, Pernambuco, 2001, Bagaço, 85-88

Revista Pernambucana de Tecnologia, Fundação Instituto Tecnológico do Estado de Pernambuco, 1983, 3 (3)

Ritsema, C. J., Groenenberg, J. E., *Pyrite oxidation, Carbonate Weathring, and Gypsum Formation in a Drained Potential Acid Sulphate Soil*, Países Baixos, Soil Sci. Soc. Am. J., 1973, 57 p. 968-976

Rössle, M., Odler, I., *Relationships Between Pore Structure and Strength of Set Pastes. Part I: Influence of Water/Gypsum Ratio and Temperature*, ZKG, 1989, 2 p. 96-100

Sattler, H., *The Importance of Porosity for the Properties of Hardened Gypsum Plaster Products*, ZKG International, 1997, 50 p. 54-62

Scardova, S., Lottici, P., Bersani, D., Antinioli, G., *A Study of the External Coloration of Historical Buildings in Parma (Italy) and Surroundings by micro-Raman Technique*, disponível em: < www.fis.unipr.it/beni/gialloarticolo.html >, acesso em: 01mar. 2003

Shinohara, A. H., Kazumasa, S., Shido, D., *Small Angle X-Ray Scattering Study for Determining the Particle Size of Colloidal Materials*, High Temperature Materials and Processes, 1994, vol. 13 nº 2 p. 133-139

ShiYing, C., *Adaptability of Producing the Gypsum Shaving Board With-out Timber Plant*, China, Forestry Ind., 1992, 5 (1) p. 20-25

Silva, G. L., Moraes, C. F. O., *Controle Ambiental da CPRH no Pólo Gesseiro do Araripe*, Companhia Pernambucana do Meio Ambiente (CPRH), 1998

Sing, M., Garg, M., J., *Glass Fibre Reinforced Water-Resistant Gypsum-Based Composites*, Índia, Cement Concrete Res., 1992, 14 p. 23-32

Sing, M., Garg, M., J., *Relationship Between Mechanical Properties and Porosity of Water-resistant gypsum Binder*, Índia, Cement Concrete Res., 1996, 26 Nº 3 p. 449-456

Sipple, E. M., Bracconi, P., Dufour, P., Mutin, J. C., *Microstructural Modifications Resulting from the Dehydration of Gypsum*, França, Solid State Ionics, 2001, 141-142 p. 447-454

Takahashi, Maehara, I., Kaneko, N., *Infrared Reflection Spectra of Gypsum*, Japão, Spectrochimica Acta, 1983, vol. 39A, Nº5, p. 449-455

Teste de GRUBBS, disponível em < http://jcolivieri.sites.uol.com.br/PrgIntPrec/7rejeicao_de_dispersos.htm>, acesso em: 01 ago. 2003

Trezza, M.A., Lavat, A.E., *Analysis of the system 3CaO.Al₂O₃-CaSO₄.2H₂O-CaCO₃-H₂O by FTIR Spectroscopy*, Argentina, Cement and Concrete Research, 2001, 31 p. 869-872

Vincze, Laszlo, *The UV Spectra of Fe³⁺ OX_nH_m + Complexes in Aqueous Acidic Solutions (OX=C₂O₄²⁻, n=1-3, m=0-1)*, Hungria, Journal of Photochemistry and Photobiology, A:Chemistry, 1990, 52 p. 39-41

ZERI - Iniciativas de Pesquisa em Emissões Zero, disponível em:<<http://www.zeri.org.br/>> , acesso em: 15 set. 2002