

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

**ESTUDO MICROESTRUTURAL DO GESSO-ALFA
PRODUZIDO PELO PROCESSO HIDROTÉRMICO E
CALCINAÇÃO A SECO E SUA INFLUÊNCIA NAS
PROPRIEDADES MECÂNICAS PÓS HIDRATAÇÃO**

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

JOELMA DA PENHA SOARES

RECIFE, JULHO DE 2005

S676e

Soares, Joelma da Pena .

Estudo microestrutural do gesso-alfa produzido pelo processo hidrotérmico e calcinação a seco e sua influência nas propriedades mecânicas pós-hidratação / Joelma da Pena Soares. - Recife : O Autor, 2005.

viii, 61 folhas : il., fig. e gráficos.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Engenharia mecânica, 2005.

Inclui bibliografia.

1. Gesso-alfa – propriedades mecânicas. 2. Gesso-alfa – análise microestrutural. 3. Engenharia mecânica – materiais e fabricação. I. Título.

UFPE

621 CDD (22.ed.)

028

BCTG/2006-

“ESTUDO MICROESTRUTURAL DO GESSO-ALFA PRODUZIDO POR PROCESSO
HIDROTÉRMICO E CALCINAÇÃO A SECO E SUA INFLUÊNCIA NAS
PROPRIEDADES MECÂNICAS PÓS-HIDRATAÇÃO”.

JOELMA DA PENHA SOARES

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

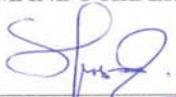
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: MATERIAIS E FABRICAÇÃO
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA/CTG/EEP/UFPE


Prof. Dr. ARMANDO HIDEKI SHINOHARA
ORIENTADOR/PRESIDENTE


Profª. Dra. ANA ROSA MENDES PRIMO
COORDENADORA DO CURSO

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. ARMANDO HIDEKI SHINOHARA (UFPE)


Prof. Dr. PEDRO LUIZ GUZZO (UFPE)


Prof. Dr. CARLOS KENICHI SUZUKI (UNICAMP)

“Reparta o seu conhecimento. É uma forma de alcançar a imortalidade.”

Dali Lama

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida.

A minha família, especialmente aos meus pais, pelo amor, carinho, apoio e incentivo nos meus momentos de dúvida ou fraqueza.

Ao professor Armando Hideki Shinohara, pela confiança depositada e pelo incentivo, apoio e orientação recebidos, importantes e indispensáveis para a elaboração deste trabalho.

Aos professores de Pós-Graduação do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPE pelos conhecimentos compartilhados.

Aos meus amigos do Laboratório que me deram apoio e colaboram direta ou indiretamente na realização desse trabalho, além de tornarem os dias muito mais agradáveis.

Aos meus amigos que estão longe, mas sempre me apoiaram mesmo a distância.

Ao apoio financeiro recebido durante o curso de mestrado do Fundo Verde-Amarelo/ FINEP e CNPq.

A empresa Supergesso SA por permitir o uso do laboratório para a realização dos ensaios mecânicos.

Ao Professor Kazumasa Sugiyama da Universidade de Tokyo, pela facilidade no uso dos equipamentos de difratômetro de raios-X e análise térmica.

Ao Professor Carlos Kenichi Suzuki e Professora Rita H. B. Jacon da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas pela análise química por espectrometria de fluorescência de raios-X.

Ao meu amigo e ex-orientador de iniciação científica João Vicente Zampieron.

RESUMO

O Brasil conta com a maior reserva mundial de gipsita da ordem de 1,3 bilhões de toneladas, sendo que as principais jazidas em exploração encontram-se na bacia sedimentar do Araripe/PE, região que ficou conhecida como Pólo Gesseiro do Araripe devido a grande atividade industrial voltada para extração de gipsita e produção de gesso de aproximadamente 600 mil toneladas por ano.

O gesso é produzido pelo processo de desidratação da gipsita. Na atualidade, existem vários processos industriais de desidratação da gipsita para a produção de gesso. Basicamente, podemos distinguir duas categorias: (i) desidratação sob pressão atmosférica para produzir gesso-beta, e (ii) desidratação à pressão elevada para produzir gesso-alfa. Ambas categorias empregam o calor como energia de ativação na desidratação. No Pólo Gesseiro do Araripe, o gesso-beta representa o principal produto em termos de volume e é notadamente utilizado na construção civil. Por outro lado, o gesso-alfa é produzido em menor escala e é utilizado essencialmente na área de odontologia e ortopedia porque possui um melhor grau de cristalização, baixa porosidade, melhor controle dimensional e alta resistência mecânica quando hidratado. Em termos de preço, o gesso-alfa custa em torno de 10 vezes mais. O gesso-beta tem sido extensivamente estudado por vários pesquisadores em diferentes aspectos, mas, sobre o gesso-alfa, praticamente, não existem resultados de trabalhos de pesquisa divulgados em literaturas sobre caracterização microestrutural.

Na presente dissertação, o gesso-alfa produzido por dois processos distintos no Pólo Gesseiro do Araripe: (i) solução hidrotérmica e (ii) sob pressão de vapor de água, foram caracterizados em termos de microestrutura utilizando técnicas avançadas de caracterização de materiais: difração de raios-X de alta resolução, fluorescência de raios-X, análise térmica e espectroscopia de infravermelho utilizando o método de reflexão difusa no infravermelho com transformada de Fourier - DRIFTS. Foram analisadas também as resistências mecânicas dos corpos de prova pós-hidratação por ensaios de compressão e flexão a três pontos.

De acordo com os resultados de caracterização microestrutural, observou-se que a técnica de DRIFTS é altamente sensível às bandas de absorção na região de infravermelho próximo, possibilitando detectar bandas de absorção que não são possíveis de observar pelo método convencional de transmissão quando a amostra é preparada com KBr. Com respeito à fase cristalina do gesso-alfa, constatou-se que o gesso-alfa obtido pelo processo a seco contém resquícios de gipsita. As duas amostras de gesso-alfa analisados foram identificados como sendo $\text{CaSO}_4 \cdot 0,62\text{H}_2\text{O}$ por técnica de difração de raios-X, e não $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, como tem sido divulgado. Ademais, os dois tipos de gesso-alfa apresentaram perda de massa da ordem de 0,5% na faixa de temperatura entre 600° a 700°C, que foi atribuído à presença de minerais agregados, que ainda não identificamos.

Quanto às propriedades mecânicas, embora o gesso alfa obtido a seco apresente resquícios de gipsita, sua resistência mecânica à compressão apresentou-se maior do que os corpos de prova preparados a partir do gesso alfa hidrotérmico. Diferença nos valores de resistência mecânica pode ser atribuída ao efeito do processo de obtenção do gesso-alfa, uma vez que as matérias-primas são as mesmas.

ABSTRACT

Brazil has the world largest gypsum reserve, around 1,3 billion ton, where it's mainly exploration deposits are located at the Araripe's basin sediment, region known as "Pólo Gesseiro do Araripe" (Araripe Plaster Center) because of the large industrial activity on gypsum extraction and plaster production of approximately 600 thousand tons a year.

The plaster is produced by the gypsum dehydration process. Nowadays, there are many industrial gypsum dehydration processes for the plaster production. Basically, it can be distinguished two categories: (i) dehydration under atmospheric pressure to produce beta-plaster, and (ii) dehydration at high pressure to produce alpha-plaster. Both processes use heat as the activation energy for the dehydration. At the Araripe Plaster Center, the beta-plaster represents the main product in terms of volume and it's used at the civil construction. On the other hand, the alpha-plaster is produced in smaller scale, and it's used essentially at the dental care and orthopedic area because it has a better crystallization, low porosity, better dimensional control and elevated mechanical resistance when hydrated. Price analyzing, the alpha-plaster is ten times more expensive. The beta-plaster has been extensively studied by many researchers in different aspects, but there isn't research paper results published in academic literatures about the micro structural characterization of the alpha-plaster.

In this paper, the production of alpha-plaster by two distinguishes process, (i) hydrothermal solution and (ii) water pressure vapor, were characterized according to the microstructure using X-ray diffraction technique, X-ray fluorescence, thermal analysis and by the new technique of thermal analysis and for diffuse reflectance infra-red Fourier transform – DRIFTS. It was also analyzed the mechanical resistance of the samples pos-hydrated for compression and flexural through three points.

According to the micro structural characterization results, the DRIFTS technique is highly sensitive to the absorption bands at the near infrared region, making possible to detect absorption bands which aren't possible to observe through conventional transmission methods when the sample is prepared with KBr. About the alpha-plaster crystalline state, even though the alpha-plaster obtained through the dry process has gypsum surplus, both alpha-plaster analyzed were identified as $\text{CaSO}_4 \cdot 0,62\text{H}_2\text{O}$ through the X-ray diffraction technique, and not the fase $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, how it was been published. Both alpha-plaster presents weight loss in the order of 0,5% from the 600° to 700°C temperature zone, which was attributed to the unknown aggregated mineral presence.

About the mechanical properties, even though the dry alpha-plaster obtained presents gypsum surplus, its mechanical resistance to compression has shown greater than the samples prepared from the hydrothermal alpha-plaster. Values differences in the mechanical resistance can be attributed to the alpha-plaster attainment process, since the raw materials are the same.

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 2. REVISÃO DA LITERATURA | 4 |
| 2.1 GIPSITA – INFORMAÇÕES GERAIS E BREVE HISTÓRICO | 5 |
| 2.2 PRODUÇÃO DO GESSO | 5 |
| 2.2.1 FRAGMENTAÇÃO DA ROCHA | 5 |
| 2.2.2 CALCINAÇÃO | 5 |
| 2.3 USO DA GIPSITA E DO GESSO | 7 |
| 2.4 GESSO NO BRASIL | 8 |
| 2.5 HIDRATAÇÃO | 8 |
| 2.5.1 FATORES QUE INFLUENCIAM O TEMPO DE PEGA DO GESSO | 9 |
| 2.6 MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES MECÂNICAS | 9 |
| 2.6.1 MORFOLOGIA DOS CRISTAIS | 9 |
| 2.6.2 PRESENÇA DE GIPSITA | 10 |
| 2.6.3 POROSIDADE | 10 |
| 2.6.4 UMIDADE | 11 |
| 3. AVALIAÇÃO DA TÉCNICA DE DRIFTS PARA ESTUDO DO GESSO | 12 |
| 3.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER - FTIR | 13 |
| 3.1.1 MODOS DE VIBRAÇÃO | 13 |
| 3.1.2 FREQUÊNCIA DO INFRAVERMELHO | 14 |
| 3.1.3 ESPECTROFOTÔMETRO DE FTIR | 15 |
| 3.2 ESPECTROSCOPIA POR REFLEXÃO DIFUSA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER - DRIFTS | 16 |
| 3.3 COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS DRIFTS E TRANSMISSÃO | 18 |
| 3.3.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL | 18 |
| 3.3.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 20 |
| 3.3.2.1 <i>Influência do estado físico da amostra</i> | 20 |
| 3.3.2.3 <i>Influência do tamanho de partícula para análise com DRIFTS</i> | 23 |
| 4. ANÁLISE MICROESTRUTURAL DO GESSO-ALFA POR TÉCNICAS AVANÇADAS DE CARACTERIZAÇÃO | 25 |
| 4.1 INTRODUÇÃO | 26 |
| 4.2 MATERIAIS E MÉTODOS | 26 |
| 4.2.1 MATERIAIS | 26 |
| 4.2.2 MÉTODOS | 26 |
| 4.2.2.1 – <i>Caracterização do Gesso Alfa com a técnica de DRIFTS</i> | 26 |
| 4.2.2.2 <i>Difração de Raios-X</i> | 27 |
| 4.2.2.3 <i>Análise Química por Fluorescência de Raios-X</i> | 27 |
| 4.2.2.4 <i>Análise Térmica</i> | 28 |
| 4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 29 |
| 4.3.1 DRIFTS | 29 |
| 4.3.1.1 <i>Bandas de Absorção da Água</i> | 29 |
| 4.3.1.2 <i>Bandas de Absorção do SO_4^{2-}</i> | 30 |
| 4.3.2 ANÁLISE QUÍMICA SEMI-QUANTITATIVA POR ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X | 33 |
| 4.3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X | 34 |

| | |
|--|-----------|
| 4.3.4 ANÁLISE TÉRMICA | 39 |
| 5. ENSAIOS MECÂNICOS DO GESSO-ALFA: COMPRESSÃO E FLEXÃO EM TRÊS PONTOS PÓS A HIDRATAÇÃO | 44 |
| 5.1 INTRODUÇÃO | 45 |
| 5.2 - MATERIAIS E MÉTODOS | 47 |
| 5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 49 |
| 6. CONCLUSÃO | 55 |
| REFERÊNCIAS | 57 |

SUMÁRIO DE FIGURAS

| | |
|---|-----------|
| Figura 2.1– (a) Morfologia das partículas de gesso-beta e (b) dos cristais de gesso-alfa obtidos em solução hidrotérmica..... | 06 |
| Figura 2.2 – Autoclaves para a produção de gesso-alfa pelo processo seco e por solução hidrotérmica. | 07 |
| Figura 2.3 – Dureza do gesso-beta (úmido e seco) em função da porosidade das amostras. | 10 |
| Figura 2.4 – Decréscimo do módulo de Elasticidade em função da umidade relativa, para amostras de gesso com porosidade de 57%. | 11 |
| Figura 2.5 – Evolução da dureza do gesso (com 52% de porosidade em volume) em função da porcentagem de água evaporada dos poros..... | 11 |
| Figura 3.1 - Modos de vibração molecular..... | 14 |
| Figura 3.2 - Esquema de um espectrômetro FTIR..... | 15 |
| Figura 3.3 - Mecanismo do caminho percorrido pela radiação incidente numa amostra em pó..... | 16 |
| Figura 3.4 - Esquema do DRIFTS. | 18 |
| Figura 3.5 – Acessório utilizado na análise de infravermelho com reflexão difusa (A); detalhe do caminho percorrido pelo feixe de luz (B); detalhe do porta amostra (C) e aparelho completo (D). | 19 |
| Figura 3.6 – Cristal de Selenita..... | 20 |
| Figura 3.7 – Espectros de infravermelho obtidos a partir de três diferentes formas de preparação da amostra de selenita..... | 21 |
| Figura 3.8 – Comparação entre os espectros de infravermelho para uma maior espessura da lâmina de selenita..... | 21 |
| Figura 3.9 – Espectros de Transmissão e DRIFTS para amostra de gesso-alfa..... | 22 |
| Figura 3.10 - Espectro de infravermelho do gesso-alfa e gesso-beta na faixa de 5000 a 500 cm^{-1} | 23 |
| Figura 3.11 – Influência do tamanho de partícula na análise com DRIFTS..... | 24 |
| Figura 4.1 - Espectro de infravermelho mostrando as bandas de absorção das amostras de gesso alfa e gipsita na região de deformação vibracional por flexão..... | 29 |
| Figura 4.2 - Espectro de infravermelho mostrando as bandas de absorção de estiramento do grupo OH na faixa de 4500 a 2500 cm^{-1} | 30 |

| | |
|---|----|
| Figura 4.3 - Espectro de infravermelho mostrando as bandas de absorção do sulfato na faixa de 900 a 400 cm^{-1} | 31 |
| Figura 4.4 - Espectro de infravermelho mostrando as bandas de absorção do sulfato na faixa de 1150 a 950 cm^{-1} | 31 |
| Figura 4.5 – Difratoograma da amostra de gesso Alfa 1, comparado ao banco de dados JCPDS 41-0225 ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,62\text{H}_2\text{O}$) e JCPD 41-0224 ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$)..... | 33 |
| Figura 4.6 – Difratoograma da amostra de gesso Alfa 2, mostrando os picos de sulfato de cálcio desidratado $\text{CaSO}_4 \cdot 0,62\text{H}_2\text{O}$ (H) e de gipsita (G)..... | 34 |
| Figura 4.7 – Sobreposição dos difratogramas das amostras de gesso-alfa mostrando Alfa 2 com picos mais intensos..... | 35 |
| Figura 4.8 - Difratoograma da gipsita (JCPDS 33-0311)..... | 36 |
| Figura 4.9 - Difratoograma do gesso-beta (JCPDS 41-022)..... | 37 |
| Figura 4.10 – Resultados comparativos das análises de XRF para as amostras de Alfa1 e Alfa 2 em função das distribuições de massa dos elementos. | 38 |
| Figura 4.11 – Curva de análise termogravimétrica e térmica diferencial do gesso Alfa-1..... | 39 |
| Figura 4.12 - Curva de análise termogravimétrica e térmica diferencial do gesso Alfa-2..... | 40 |
| Figura 4.13 - Curva de análise termogravimétrica e térmica diferencial do gesso-beta..... | 40 |
| Figura 4.14 - Curva de análise termogravimétrica e térmica diferencial do carbonato de cálcio..... | 41 |
| Figura 4.15 -Gráfico de análise termogravimétrica e térmica diferencial da gipsita | 41 |
| Figura 4.16-Curva de análise termogravimétrica e térmica diferencial da selenita..... | 42 |
| Figura 5.1 - Diferenciação entre os tempos de pega inicial e final para “dental plaster” e “dental stone” | 45 |
| Figura 5.2 - Dados sobre a resistência mecânica do “dental plaster” e “dental stone” | 46 |
| Figura 5.3 - Relação entre densidade, tensão de flexão, e tensão compressão em função da adição de gipsita ao gesso $\alpha\text{E}1$ | 50 |

| | |
|--|----|
| Figura 5.4 - Relação entre densidade, tensão de flexão, e tensão compressão em função da adição de gipsita ao gesso α E3..... | 50 |
| Figura 5.5 - Relação entre densidade, tensão de flexão, e tensão compressão em função da adição de gipsita ao gesso β E1 | 51 |
| Figura 5.6 - Relação entre densidade, tensão de flexão, e tensão compressão em função da adição de gipsita ao gesso β E2..... | 51 |
| Figura 5.7- Espectros de Infravermelho das misturas alfa/gipsita e beta/gipsita em diferentes concentrações | 52 |
| Figura 5.8 - Espectros de Infravermelho das matérias-primas..... | 52 |
| Figura 5.9 - Microestrutura do pó de gesso-alfa (a), gesso-beta (b) e gipsita (c)..... | 53 |
| Figura 5.10 - Microestrutura do gesso-alfa com 10% (a) e 70% (b) de gipsita, e do gesso-gesso com 10% (c) e 50 % (d) de gipsita adicionada. | 54 |

1. INTRODUÇÃO

A gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) é um mineral não metálico de larga ocorrência natural. As maiores reservas de gipsita encontram-se no Brasil, contudo os Estados Unidos é o maior produtor e consumidor mundial, com uma produção de 16,8% da produção mundial [1]. O Brasil, apesar de possuir uma reserva de gipsita da ordem de 1,3 bilhões de toneladas, ainda tem uma contribuição pequena na produção mundial, estando suas reservas distribuídas principalmente nas regiões Norte e Nordeste. A maior região de exploração da gipsita no Brasil encontra-se na Chapada do Araripe, região limítrofe entre os estados do Piauí, Ceará e Pernambuco. A gipsita explorada nessa região destina-se principalmente à calcinação (processo térmico pelo qual a gipsita é desidratada), à indústria cimenteira e, em menor quantidade, à agricultura.

O processo de calcinação da gipsita conduz à formação de quatro produtos distintos: as duas formas do hemidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) ou gesso (alfa e beta) e as duas formas de anidrita (CaSO_4) solúvel e insolúvel. Em termos econômicos, apenas as duas formas do hemidrato encontram aplicação em diferentes setores industriais, em virtude da sua característica de re-hidratação, endurecimento rápido, capacidade de aderir a diferentes substratos e resistência mecânica razoável a esforços de compressão. Quando a gipsita é desidratada a pressão atmosférica sob uma faixa de temperatura de 140 a 160°C, obtém o gesso-beta, largamente utilizado na indústria civil, devido ao seu baixo custo e facilidade de produção. Em contrapartida, quando a gipsita é desidratada em autoclaves com pressões acima da atmosférica e temperaturas da ordem de 120 a 160°C, obtém-se o gesso-alfa, material com propriedades mecânicas superiores ao gesso-beta [2-3].

A produção de gesso-alfa envolve uma tecnologia mais sofisticada o que acarreta seu alto custo. Geralmente a produção é realizada em autoclaves (sistema pressurizado), e pode ser feita por dois tipos de processos diferentes: processo sob alta pressão de vapor (processo seco) e desidratação em solução hidrotérmica (processo úmido). Pelo processo seco, a gipsita é desidratada em autoclaves, sob pressão e na presença de vapor de água a temperaturas acima de 120°C. No processo úmido, a gipsita é pulverizada num reator onde é adicionada água formando uma pasta com adição de modificadores. A reação é realizada sob pressão de 275 KPa com agitação por aproximadamente uma hora [4].

Quimicamente, os dois hemidratos são idênticos. Porém em relação a estrutura cristalina existe divergência entre alguns autores. Segundo BUSHUEV & BORISOV (1982), o gesso-alfa pertence ao sistema monoclinico e o gesso-beta se cristaliza num sistema triclinico [5]. Contrariamente, KUZEL & HAUNER (1987), afirmam que não há diferença na estrutura cristalina dos hemidratos [6]. Morfologicamente, o gesso-alfa apresenta cristais com formatos regulares e menor superfície específica, necessitando uma menor quantidade de água que o gesso-beta para se obter a mesma consistência. Essa característica permite obter peças com menor porosidade. Portanto, o gesso-alfa encontra maior campo de aplicação onde se faz necessário um gesso com melhores propriedades mecânicas e com menor coeficiente de absorção de água. Atualmente, seu maior campo de aplicação está relacionado à área médico-odontológica e cerâmica. Apesar de ser de grande interesse na construção civil em virtude das suas propriedades mecânicas, seu uso torna-se restrito devido ao elevado custo desse material em comparação com o gesso-beta (aproximadamente dez vezes maior). Outro fator limitante à aplicação do gesso-alfa na construção civil é o fato deste apresentar um maior tempo de pega (ou tempo de endurecimento), o que torna seu uso inadequado em aplicações como gesso para revestimento.

A maior parte do gesso produzido hoje no Pólo Gesseiro do Araripe é do tipo beta em virtude da facilidade e economia no processo de obtenção. Poucas empresas investem na produção de gesso-alfa, em virtude do custo, da necessidade

de uma tecnologia mais sofisticada e da falta de informação, que dificulta um maior domínio do processo. A maioria das empresas do Pólo Gesseiro conta com poucos recursos, geralmente os processos de calcinação em vigor são adaptações de outras tecnologias já existentes [7]. Poucos são os fabricantes que investem na compra de novos equipamentos com melhores tecnologias. O controle de qualidade do gesso assim obtido é mínimo, não havendo reprodutividade de um lote para outro. Ensaio mecânicos de compressão e flexão a três pontos são alguns dos métodos utilizados como uma forma de controle de qualidade, além de caracterizações físicas simples como medida do tamanho de partícula e densidade. Porém isso não é uma rotina de todos fabricantes.

A pesquisa de novos materiais e a própria exigência do mercado em se trabalhar com matérias-primas com padrões rígidos de qualidade, faz com que os produtores visem unificar as características dos seus produtos a fim de se manterem competitivos no mercado. Conhecer e entender a microestrutura de um material permite o melhor entendimento das suas propriedades mecânicas, assim como a possibilidade de desenvolver produtos mais resistentes química e fisicamente ou prevenir falhas. O controle de qualidade deixa de ser apenas macroestrutural e passa a ser também microestrutural. Análises como difração de raios-X, espectroscopia de infravermelho, análises térmicas, análises químicas, entre outras, passam a integrar os métodos de caracterização de materiais de algumas empresas. Contudo o custo de compra, manutenção e a falta de profissionais qualificados para operar esses equipamentos ainda são grandes empecilhos para o seu uso.

Estudos de caracterização do gesso têm sido realizados ao longo dos anos principalmente em centros de pesquisas e universidade, enfocando principalmente o gesso-beta, que é o tipo mais utilizado. A literatura sobre o gesso-alfa é escassa e em particular abrange mais a cinética de crescimento dos cristais em processos laboratoriais [8-9]. Até mesmo, informações sobre os diferentes processos de produção são raros.

Tendo em vista o aumento da procura por gesso-alfa em diversos setores industriais, principalmente onde a qualidade da matéria-prima é um fator crucial, como na área médica, o presente trabalho tem o objetivo de fazer um estudo comparativo do gesso-alfa produzido no Pólo Gesseiro do Araripe pelo processo hidrotérmico e por desidratação sob altas pressões de vapor (calcinação a seco), através de métodos avançados de caracterização microestrutural, além de mostrar a influência das propriedades mecânicas do gesso hidratado em função da presença de gipsita. Visando dessa forma contribuir para a melhoria da qualidade do gesso produzido hoje no Pólo Gesseiro do Araripe.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Gipsita – Informações Gerais e Breve Histórico

A gipsita é um mineral de larga ocorrência, existindo jazidas espalhadas por muitos países. Trata-se de um sulfato de cálcio dihidratado cuja fórmula química é $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, que corresponde a 79% de sulfato de cálcio e 21% de água.

A gipsita geralmente é encontrada sob a forma de material compacto, de granulação fina a média, sendo esta a variedade de maior importância econômica. Outras variedades são o alabastro, que é compacto, translúcido e de granulação fina, sendo policristalino assim como a gipsita; a selenita que é uma forma monocristalina e transparente; e o espato cetim, constituído por cristais fibrosos de brilho sedoso [4].

A desidratação parcial da gipsita, com perda de 1,5 moléculas de água, leva a obtenção da forma hemidratada do sulfato de cálcio ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), comercialmente conhecido como gesso ou “*plaster of Paris*”. A perda das duas moléculas de água produz a anidrita ou sulfato de cálcio anidro (CaSO_4). É comum encontrar anidrita na natureza geralmente associada à gipsita.

O uso da gipsita na forma desidratada (ou calcinada, como é utilizado nas indústrias de gesso), data de milhares de anos atrás. Civilizações como os egípcios usaram para tijolos e paredes. Chineses, assírios e gregos usaram para trabalhos artísticos em esculturas e decorações. O uso desse material foi restrito à produção artística durante séculos, devido ao rápido endurecimento da pasta de gesso. No final do século XVIII a gipsita foi utilizada como corretivo de solos. Por volta de 1885, com o desenvolvimento de retardadores do tempo de pega, o gesso passou a ser utilizado na construção civil. Com o desenvolvimento da indústria de placas, paredes e painéis pré-fabricados, foi dado grande impulso para a industrialização da gipsita, sendo hoje o maior consumidor de gipsita. [3-4]

2.2 Produção do Gesso

A produção de gesso envolve as etapas de processamento da rocha, calcinação, formulação, estocagem e embalagem.

2.2.1 Fragmentação da Rocha

A rocha gipsítica é submetida a britagem primária realizada geralmente com britadores de mandíbulas ou de impacto. Em seguida, o produto da britagem primária é submetido a uma britagem, dita secundária, utilizando britadores de impacto ou cônico. A última etapa é a da moagem, realizada em moinhos rotativos acoplados em separadores do tipo ciclone para melhor controle do tamanho de partícula.

2.2.2 Calcinação

A calcinação é o processo térmico pelo qual a gipsita é desidratada, podendo obter como produto final o sulfato de cálcio hemidratado (gesso) ou o sulfato de cálcio anidro (anidrita), dependendo da temperatura a qual o minério foi submetido.

O processo de calcinação varia de acordo com o tipo de forno utilizado. Existem basicamente quatro tipos: panela, marmita, rotativo tubular e rotativo marmita [10]. O tipo panela é um cilindro de aço de fundo convexo, dispendo de uma abertura de alimentação no topo e uma descarga no fundo, usa lenha como combustível e os controles de temperatura e tempo de permanência do material dependem da experiência do operador. Esse tipo de forno está deixando de ser

utilizado. Os fornos tipo marmitta utilizam como combustível a lenha ou o óleo BPF, e o controle de temperatura é realizado através de pirômetros. Os fornos rotativos tubulares são de aço, revestido internamente por material refratário, possuem grande extensão e pequena inclinação. O minério moído entra em contato direto com a chama de um maçarico localizado do lado da alimentação. A calcinação ocorre à proporção que o material se desloca, por gravidade, ao longo de toda a extensão do forno e o tempo de permanência do material é controlado pela velocidade de rotação do tubo. Os fornos marmittas rotativos também são tubulares e sua extensão depende do volume de produção. Dependendo do caso sua produção pode ser controlada de forma automatizada. O minério não entra em contato direto com a chama, em alguns casos o forno tem controle de tempo de residência, de temperatura e de perda de massa, como também da pressão interna. O material permanece na cuba e a descarga é intermitente.

Durante a produção do gesso ocorre a retirada de $\frac{3}{4}$ da água de cristalização e dependendo das condições de pressão e temperatura a qual a matéria prima foi submetida, é possível obter a forma alfa ou a forma beta do gesso.

Quando a desidratação é realizada a pressão atmosférica com temperaturas na faixa de 140° a 160°C , utilizando um dos fornos mencionados anteriormente, obtém-se o hemidrato beta ou gesso-beta. O material assim obtido apresenta partículas com formatos irregulares (fig. 2.1-a) e, portanto maior porosidade [10].

A variação da temperatura de calcinação permite que se obtenha gesso-beta com diferentes características diretamente relacionadas à sua utilização.

Quando a desidratação da gipsita ocorre em equipamentos fechados a pressões superiores à atmosférica, obtém-se o gesso-alfa, que é formado por partículas de formatos regulares, apresentando menor superfície específica e maior peso específico (fig. 2.1b). Geralmente a produção de gesso-alfa é realizada em autoclaves (fig. 2.2) e pode ser feita por dois tipos de processos diferentes: processo seco (injeção de vapor a altas temperaturas) e processo úmido (solução hidrotérmica) [7].

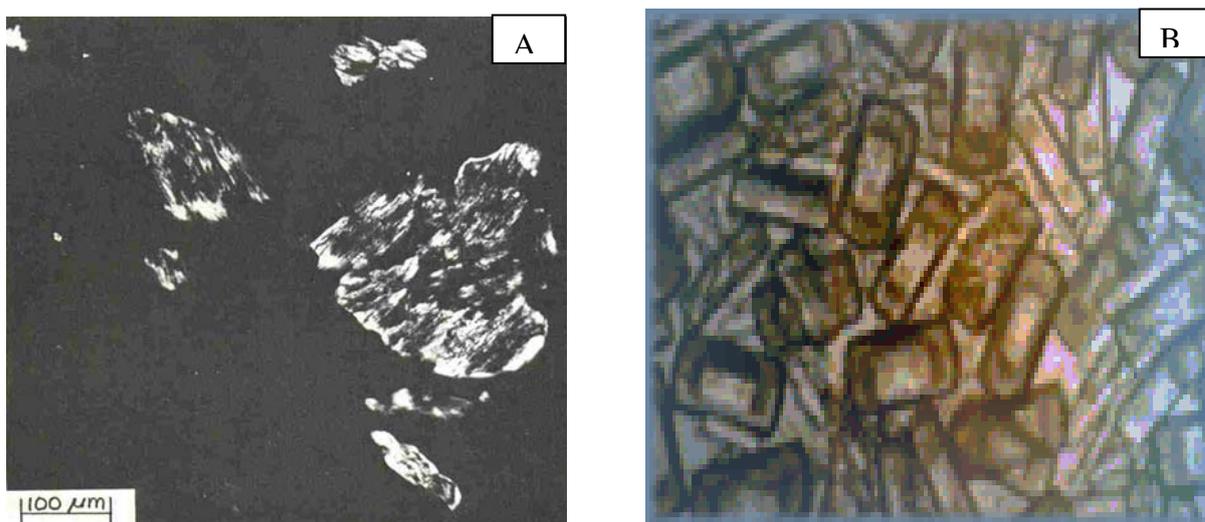


Figura 2.1– (a) Morfologia das partículas de gesso-beta [11] e (b) dos cristais de gesso-alfa obtidos em solução hidrotérmica [12].

Em geral o processo de produção do gesso-beta é rápido, podendo ser concluído em aproximadamente 40 minutos. Já o processo de produção do gesso-alfa demora cerca de 5 horas. Essa diferença de tempo explica em parte a morfologia apresentada pelos cristais. No caso do gesso-beta a retirada da água de

cristalização se dá de forma muito rápida, deixando os cristais com formato irregular. No caso do gesso-alfa essa retirada se dá de forma lenta fazendo com que a morfologia dos cristais fique uniforme.

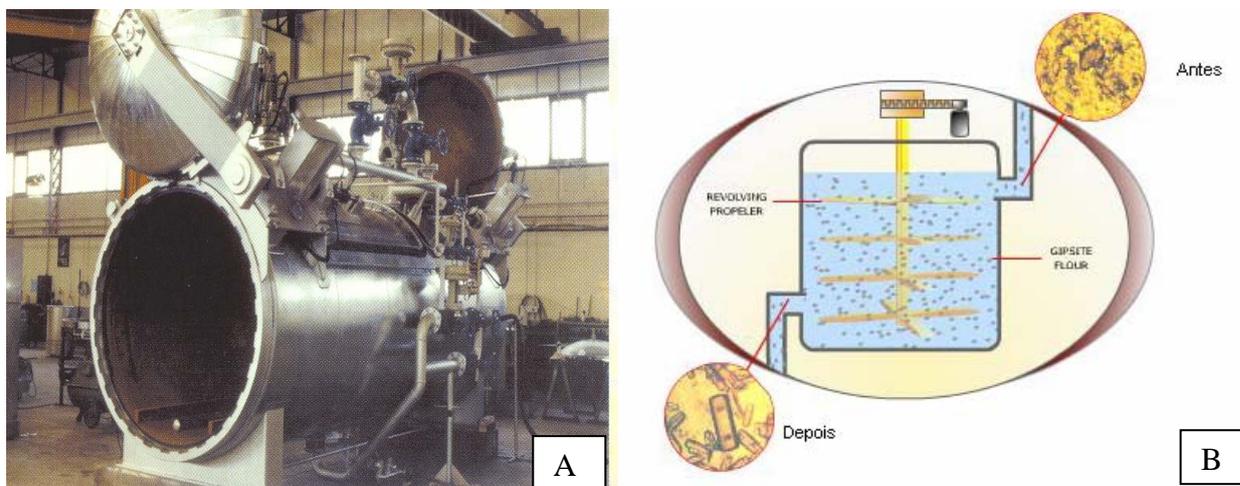


Figura 2.2 – Autoclaves para a produção de gesso-alfa pelo processo seco (a) e por solução hidrotérmica (b). [13-14].

Estudos sobre a cinética da desidratação da gipsita em meio aquoso foram realizados por SATAVA (1971) e BROBOV et al (1987). Segundo Brobov, o crescimento dos cristais de gesso-alfa ocorre através do mecanismo de dissolução e cristalização, onde se tem a dissolução da gipsita e cristalização do gesso [15-16].

Em laboratório é possível produzir gesso-alfa a pressões atmosféricas, em vasos abertos, utilizando-se para isso determinados sais inorgânicos ou ácido sulfúrico. Estudos realizados com gipsita sintética demonstraram que a morfologia bem como a qualidade dos cristais de gesso formados vai depender da composição da fase líquida [8]. Quanto à resistência mecânica, o gesso-alfa produzido no sistema não pressurizado demonstrou ter resistência superior ao gesso-beta e resultados semelhante ao gesso-alfa produzido em autoclave.

Quando a temperatura de calcinação atinge 200°C o hemidrato perde quase toda a água de cristalização, obtendo-se uma anidrita solúvel (instável), denominada anidrita III. Essa anidrita pode ser hidratada novamente, e levada à forma hemidrato, na presença de umidade do ar. Entre 250° e 800°C, forma-se a anidrita II ou anidrita insolúvel, que apresenta uma hidratação extremamente lenta. Acima de 800°C a anidrita II transforma-se em anidrita I que apresenta uma hidratação mais lenta ainda [2].

O emprego de aditivos, como ácidos carboxílicos e cítricos permitem alterar características físicas do gesso (morfologia, tamanho de partícula e resistência mecânica), obtendo-se materiais destinados a usos específicos. Em geral são utilizados aditivos para alterar o tempo de endurecimento do gesso.

Quanto ao armazenamento, o gesso deve ser cuidadosamente armazenado e embalado, de forma a evitar o contato com a umidade e uma possível re-hidratação.

2.3 Uso da Gipsita e do Gesso

A gipsita pode ser utilizada na sua forma natural ou na forma beneficiada (gesso). Na forma natural ela pode ser utilizada na agricultura como corretivo para

os solos e na indústria na fabricação de tintas, pólvora, acabamento de tecidos de algodão, como carga de inseticidas e na água utilizada na fabricação de cerveja [17].

O gesso encontra aplicação em diversos setores como:

- Indústria da construção civil
- Indústria de cimento
- Indústria cerâmica
- Indústria Metalúrgica
- Área médico-odontológica
- Artística (moldes)
- Isolamento termo-acústico

2.4 Gesso no Brasil

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

O aproveitamento das jazidas de gipsita do Araripe gerou um conjunto de atividades empresariais de forte reflexo na economia local, recebendo a denominação de “Pólo Gesseiro do Araripe” [17].

No Estado de Pernambuco, a cadeia produtiva do Araripe é composta por 28 minas de gipsita em atividade, 80 calcinadoras, 50% das quais integradas verticalmente com fábricas de artefatos de gesso; 230 unidades autônomas produtoras desses artefatos. Estimativas do Sindugesso (Sindicato das Indústrias de Gesso) indicam que em todo o Pólo essas atividades econômicas geram cerca de 12.000 empregos diretos, sendo 950 na mineração, 3.900 na calcinação e 7.150 na fabricação de pré-moldados e 60.000 empregos indiretos [7].

2.5 Hidratação

Durante o processo de hidratação o gesso recupera a água de cristalização tornando-se novamente sulfato de cálcio dihidratado.

A hidratação do gesso é um processo exotérmico e segue a equação 2.1:



A teoria da hidratação pode ser descrita resumidamente da seguinte forma [18]:

- Dissolução do hemidrato com formação de uma solução de íons Ca^{2+} e SO_4^{2-} .
- Precipitação dos cristais de dihidrato na forma de agulhas quando a solução está saturada.
- Endurecimento da pasta de gesso devido ao excesso de cristais.

A hidratação é acompanhada pelo fenômeno físico da pega, que caracteriza o endurecimento da pasta de gesso, conferindo a propriedade física de resistência mecânica do material. Nessa etapa o material passa de uma pasta viscoelástica para um sólido duro e frágil.

A pega inicia-se com a cristalização dos núcleos de gipsita e sua precipitação, aumentando a consistência da pasta de gesso. Esse processo segue até o

endurecimento completo, onde o material adquire sua maior resistência mecânica. Essa etapa é conhecida com fim de pega.

2.5.1 Fatores que influenciam o tempo de pega do gesso

Alguns fatores influenciam no processo de hidratação, tempo de pega e conseqüentemente nas propriedades mecânicas do gesso, entre eles pode-se mencionar [19-20]:

- ⇒ *Relação água/gesso*: Quanto menor a relação água/gesso, menor será o tempo de pega, devido ao maior número de núcleos de cristalização de dihidrato por volume. O excesso de água dificulta a saturação.
- ⇒ *Tempo de Mistura*: Com o aumento do tempo de mistura os núcleos de cristalização são criados de forma mais rápida. Dessa forma existirá um número maior de núcleos por unidade de volume, reduzindo assim o tempo de pega.
- ⇒ *Temperatura*: O aumento da temperatura promove um aumento da solubilidade, devido a maior difusão dos íons. Isso promove uma redução do tempo de pega. Contudo, acima de 50°C a solubilidade do hemidrato em relação ao dihidrato decai, aumentando assim o tempo de pega das pastas de gesso.
- ⇒ *Uso de Inibidores e Aceleradores*: Algumas substâncias químicas são adicionadas às pastas de gesso com a função de controlar o tempo de pega. Os aceleradores aumentam a solubilidade do hemidrato enquanto os inibidores influenciam nos núcleos de cristalização (Ex.: ácido cítrico).
- ⇒ *Adição de Gipsita*: A gipsita quando adicionada na sua forma natural atua como acelerador do tempo de pega.
- ⇒ *Presença de Impurezas*: Impurezas presentes na matéria-prima ou na água de amassamento atuam como núcleo de cristalização para as partículas de dihidrato, acelerando assim o tempo de pega.
- ⇒ *Tamanho de partícula*: com a diminuição do tamanho de partícula, ocorre um aumento na área específica e conseqüentemente um aumento na taxa de hidratação, acelerando o tempo de pega.

2.6 Microestrutura e Propriedades Mecânicas

2.6.1 Morfologia dos Cristais

Quando o gesso é hidratado uma cadeia de cristais aciculares é formada [21]. O tamanho e o formato dos cristais exercem grande influência nas propriedades mecânicas do gesso.

A morfologia dos cristais depende das condições de hidratação. Com a variação dos parâmetros em cada etapa (dissolução, nucleação, crescimento), diferentes microestruturas podem ser obtidas. A variação das condições de hidratação muda o tamanho e a forma dos cristais.

Cristais grandes e irregulares reduzem a densidade e resistência mecânica do gesso por apresentarem maior porosidade. Cristais pequenos e com morfologia prismática permitem maior compactação, aumentando a densidade e, portanto a resistência mecânica.

A presença de retardadores do tempo de pega faz com que os cristais tenham mais tempo para crescer, reduzindo dessa forma as propriedades mecânicas. Esses aditivos também influenciam a morfologia dos cristais.

2.6.2 Presença de Gipsita

Segundo Angeleri et al (1983), as características do gesso são fortemente influenciadas pela presença de partículas de sulfato de cálcio dihidratado, que agem como germes cristalinos, nucleando e aumentando a velocidade de re-hidratação.

Quanto maior a quantidade de pontos de nucleação, o crescimento se dá de forma rápida, havendo assim uma maior quantidade de pequenos cristais por volume [21].

2.6.3 Porosidade

A presença de porosidade na microestrutura das pastas de gesso está relacionada em geral com o excesso de água, uma vez que quanto maior a quantidade de água, maior será quantidade de vazios (poros) deixados pela água evaporada na secagem.

O aumento dos poros reduz a densidade do material comprometendo assim suas propriedades mecânicas como resistência à compressão, flexão e dureza. A figura 2.3 (Coquard & Boistelle 1994), apresenta a redução da dureza Shore C de amostras de gesso (secas e úmidas) em função do aumento da porosidade [20].

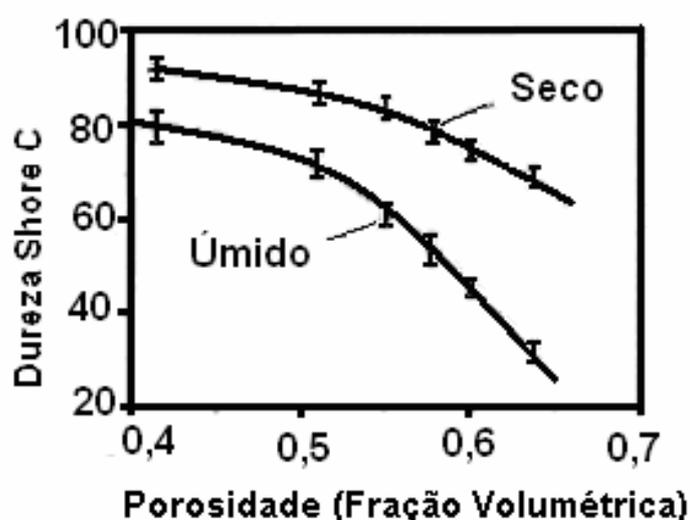


Figura 2.3 – Dureza do gesso-beta (úmido e seco) em função da porosidade das amostras [20].

2.6.4 Umidade

Em presença de umidade o gesso sofre um decréscimo na rigidez. Segundo Badens et al (1998), o Módulo de Elasticidade tem uma relação direta com a umidade relativa (fig. 2.4). O decréscimo do Módulo de Elasticidade (E) a altos níveis de umidade é devido a uma fina camada de água nos contornos de grãos que permite o movimento relativo entre os cristais diante de um estímulo externo, reduzindo assim sua rigidez [22].

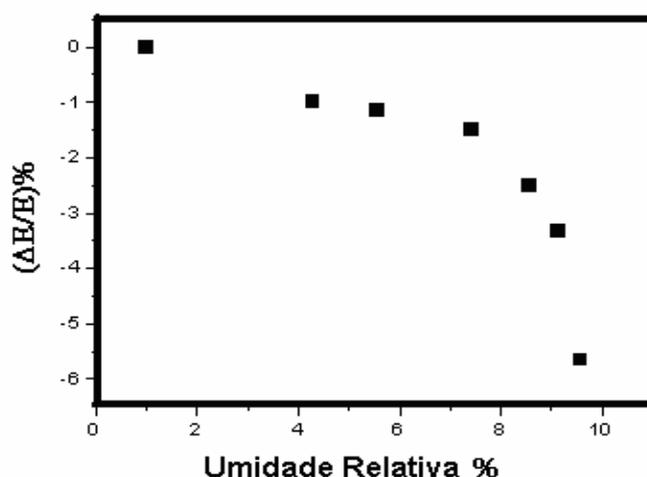


Figura 2.4 – Decréscimo do módulo de Elasticidade em função da umidade relativa, para amostras de gesso com 57% de porosidade [22].

O efeito da água e de diferentes solventes na dureza do gesso foi estudado também por Coquard & Boistelle (1991), mostrando a redução das resistências mecânicas de tensão de compressão e dureza em função do aumento de líquido [23]. Segundo Coquard et al (1994) a resistência mecânica do gesso se deve as ligações entre os cristais que estão em contato. A presença de água e de outros solventes polares infiltrados entre os cristais enfraquece essas ligações reduzindo drasticamente a resistência mecânica do gesso. Com a evaporação do líquido as ligações químicas são re-estabelecidas e o gesso retoma sua resistência mecânica (fig 2.5).

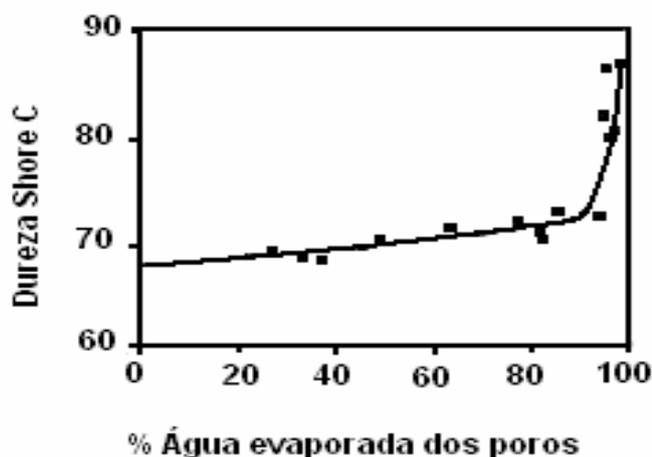


Figura 2.5 – Evolução da dureza do gesso (com 52% de porosidade em volume) em função da porcentagem de água evaporada dos poros [24].

3. AVALIAÇÃO DA TÉCNICA DE DRIFTS PARA ESTUDO DO GESSO

3.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR

A técnica de espectroscopia de infravermelho é largamente utilizada no estudo, caracterização e determinação quantitativa e qualitativa de diferentes grupos funcionais presentes nos materiais [25-26].

Para abordarmos alguns dos conceitos fundamentais desta técnica, partimos do princípio de que a energia de ligação de uma molécula consiste da soma de sua energia rotacional, vibracional e eletrônica. Enquanto as transições entre níveis de energia eletrônicos são responsáveis pela absorção ou emissão na região do visível ou ultravioleta, as vibrações moleculares são responsáveis por bandas de absorção na região do infravermelho.

A frequência das ondas do espectro eletromagnético na região do infravermelho está compreendida entre $3,8 \times 10^{14}$ Hz e $3,0 \times 10^{11}$ Hz. Em espectroscopia de infravermelho para estudo de materiais, usualmente o número de onda, representado pela letra K (Kaiser), é utilizado no lugar de frequência (ν), energia ($h\nu$) ou comprimento de onda (λ). Matematicamente, o número de onda K é representado pela seguinte equação:

$$K = \nu/c = 1/\lambda \text{ [cm}^{-1}\text{]} \quad (3.1)$$

Onde o termo c é a velocidade da luz. A unidade é expressa em $[\text{cm}^{-1}]$, e indica o número de períodos da onda incidente contidos em 1 cm.

3.1.1 Modos de Vibração

Para descrevermos precisamente a posição de todos os átomos de uma determinada molécula, necessitamos de três coordenadas, ou seja, para cada molécula de n átomos, precisaremos de 3n coordenadas. Dizemos então que a molécula tem 3n graus de liberdade. Temos que três destes graus de liberdade descrevem o movimento translacional de toda a molécula, que pode ser completamente caracterizado pelas coordenadas do centro de massa. Similarmente, no caso de uma molécula não-linear (uma molécula é dita linear se uma única reta pode cruzar a posição de equilíbrio de todos os seus átomos), outras três são necessárias para descrever o movimento rotacional da molécula. Restam então 3n-6 graus de liberdade (o número 6 representa a soma de três translações e três rotações ao longo dos eixos x,y e z ortogonais), caso a estrutura seja não linear, e 3n-5 vibrações normais, se ela for linear (neste caso, a rotação ao longo do eixo da molécula é excluída) para descrever movimentos dos núcleos com relação aos demais, sendo chamadas de modos normais de vibração [27-28].

Um modo normal de vibração é uma oscilação coletiva ou sincronizada de átomos ou grupos de átomos, de uma molécula ou sólido, que pode ser excitada sem que nenhum outro modo normal seja também excitado. No caso de uma molécula ou sólido harmônico, todo movimento pode ser exatamente representado por uma superposição de modos normais.

Basicamente, as vibrações moleculares podem ser classificadas em dois tipos: vibrações de deformação axial (*stretching*) e de deformação angular (*bending*), conforme mostrado na fig. 3.1. As deformações axiais, ou estiramento, são oscilações radiais das distâncias entre os núcleos enquanto as deformações angulares envolvem mudanças dos ângulos entre as ligações ou, como no modo de deformação assimétrica fora do plano, alterações do ângulo entre o plano que contém as ligações e um plano de referência.

Deformações Axiais



Deformações Angulares

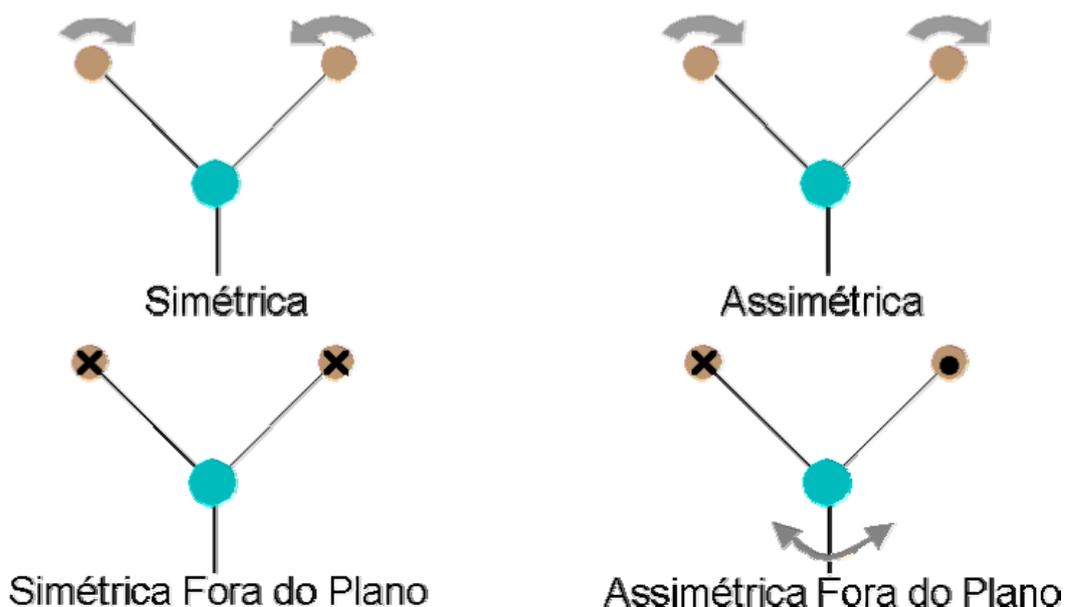


Figura 3.1 - Modos de vibração molecular. Os sinais X e • indicam movimentos para dentro e para fora do plano do desenho, respectivamente [29].

3.1.2 Frequência do Infravermelho

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

- 10 a $400\text{ cm}^{-1} \Rightarrow$ IR longínquo ou distante (FIR)
- 400 a $4000\text{ cm}^{-1} \Rightarrow$ IR médio (MIR)
- 4000 a $12820\text{ cm}^{-1} \Rightarrow$ IR próximo (NIR)

Na região do FIR aparecem as frequências vibracionais dos modos de rede, modos de torção, estiramento e flexão de átomos pesados.

A maior parte dos estudos em IR referem-se a região média (MIR), onde se localizam as frequências vibracionais fundamentais dos grupos funcionais; que correspondem às transições vibracionais entre o nível de energia vibracional fundamental ($\nu=0$) e o primeiro nível vibracional excitado de ordem 1 ($\nu=1$).

As absorções vibracionais na região do IR próximo (NIR) correspondendo às transições vibracionais entre o nível de energia fundamental e os níveis de energia de ordem superior ($\nu=2,3,4,\dots$). Em geral, as vibrações normais envolvendo átomos leves, que apresentam bandas de absorção fortes na região fundamental, costumam aparecer no espectro NIR.

3.1.3 Espectrofotômetro de FTIR

Basicamente, existem dois tipos de espectrômetros de absorção de infravermelho: (i) os que separam os comprimentos de onda da radiação por dispersão; (ii) os que utilizam o fenômeno de interferência construtiva [27]. O segundo caso requer o uso de transformada de Fourier para obtenção do espectro de absorção, e utilizando o algoritmo de FFT – *Fast Fourier Transform* tornou-se possível realizar as medidas de absorção no infravermelho, e hoje é conhecida por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

O equipamento de FTIR apresenta duas vantagens importantes quando comparado aos equipamentos por dispersão: maior intensidade das bandas de absorção e maior razão sinal-ruído (s/n), razão pela qual é largamente utilizado. A técnica de FTIR é baseada no interferômetro de Michelson, que é constituído por um divisor de feixe, um espelho fixo e um espelho móvel. A configuração óptica do interferômetro varia de acordo com o fabricante do aparelho, mas seu funcionamento e os princípios envolvidos são similares. A Figura 3.2 mostra o esquema de um espectrômetro FTIR.

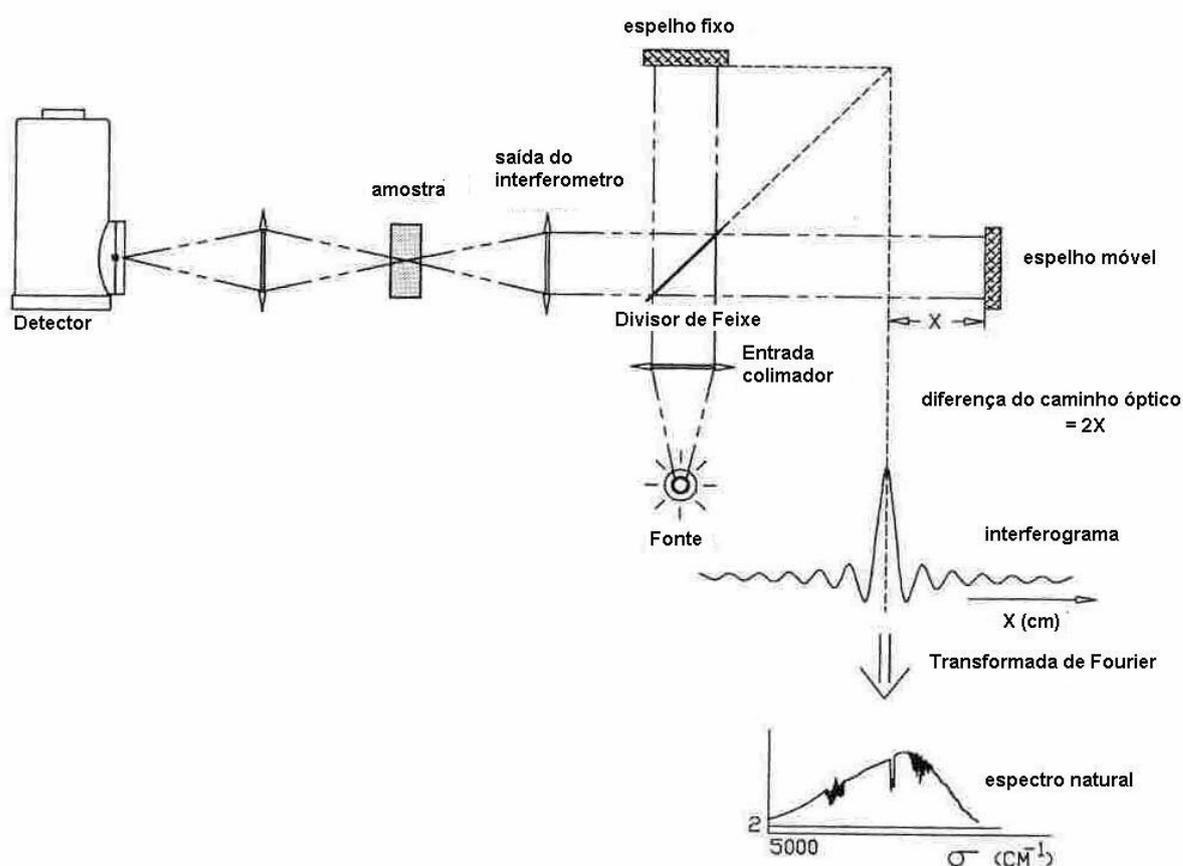


Figura 3.2 - Esquema de um espectrômetro FTIR [30].

O feixe de IR cônico que incide no espelho côncavo é convertido num feixe paralelo cilíndrico e dirigido a um divisor de feixes, posicionado a um dado ângulo (normalmente de 45°) de incidência, que divide o feixe paralelo em duas partes iguais, a primeira metade refletindo em direção a um espelho plano fixo, e a outra metade transmitido na direção de um espelho móvel. O espelho fixo está a uma distância fixa (l) do divisor de feixe e o espelho móvel está a uma distância variável

($l+X$) do divisor de feixe, onde X representa a distância que o espelho móvel percorrerá durante a varredura. A radiação dirigida ao espelho fixo sofre reflexão total e atinge novamente o divisor de feixe onde metade será transmitida e a outra metade refletida em direção a fonte IR. O mesmo acontece com a radiação incidente no espelho móvel, onde metade será transmitida e a outra metade refletida na direção perpendicular a incidência [28]. No divisor de feixe os dois raios são então combinados opticamente, podendo então gerar uma incidência construtiva (se estiverem em fase) ou destrutiva (se estiverem fora de fase), e este feixe combinado atravessa a amostra, sendo então absorvido seletivamente dependendo das absorções apresentadas pela amostra e gerando um interferograma. Este interferograma pode ser tratado matematicamente, através do processo matemático denominado transformada de Fourier, originando um espectro natural, que é o perfil espectral de intensidade versus número de onda.

3.2 Espectroscopia por Reflexão Difusa no Infravermelho com Transformada de Fourier - DRIFTS

Quando uma radiação é focalizada numa superfície ela pode ser absorvida, refletida de forma especular, refletida internamente ou espalhada em todas as direções (fig. 3.3). A reflexão difusa verdadeira é consequência da penetração do feixe em uma ou mais partículas e o espalhamento no interior da amostra. O caminho percorrido pela radiação no interior da matriz pode ser considerado aleatório devido a múltiplas reflexões. Este componente da radiação deixa a amostra em um ângulo qualquer e contém dados das propriedades de absorção do material.

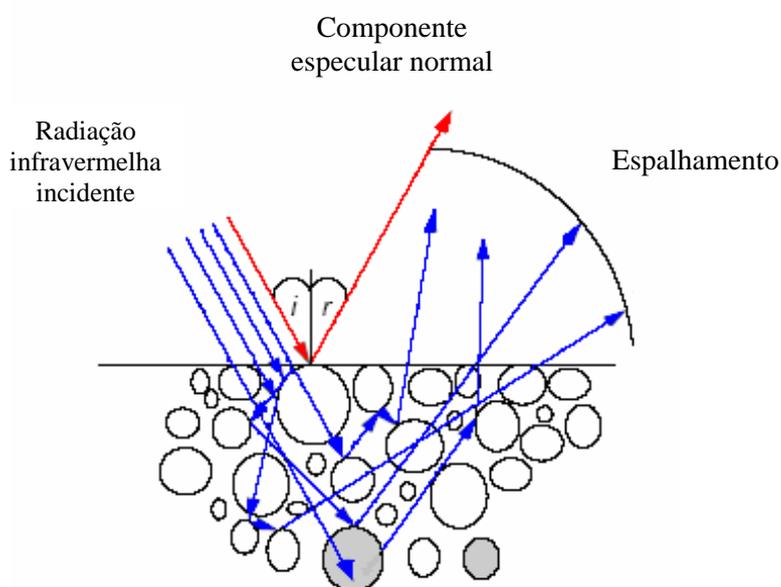


Figura 3.3 - Esquema do caminho percorrido pela radiação IR incidente numa amostra em pó.

O DRIFTS é uma técnica utilizada na obtenção de espectros de amostras opacas ou com alto grau de espalhamento da radiação, utilizando os feixes da radiação de baixa energia espalhados pela amostra sólida no ponto de reflexão. É

diferente da espectroscopia de infravermelho padrão (transmissão), porque os dados do detector são coletados da parte do raio que é refletido de forma difusa da amostra. É importante salientar que num experimento de reflexão difusa também é observada a reflexão especular, sendo mais importante àquela que ocorre na interface ar/superfície da matriz, mas também ocorrendo nas faces das partículas, cujo efeito pode ser minimizado pela redução do tamanho da partícula. Uma outra importante diferença entre a transmissão e a reflexão é devida ao diferente caminho óptico percorrido pela luz. Enquanto na transmissão o caminho óptico é constante para todo número de onda, na reflexão o caminho pode ser variável. É bem sabido que, em regiões do espectro, onde a amostra absorve fracamente, a luz penetra mais profundamente na matriz, enquanto o contrário acontece onde há forte absorção. Portanto, ao se comparar o espectro obtido por transmissão (pastilha de KBr) com o obtido por reflexão, as intensidades relativas das bandas serão diferentes. Por exemplo, as bandas fracas no espectro por transmissão aparecerão mais fortes na reflexão. Além do mais a técnica por transmissão apresenta interferência do KBr no resultado final.

Com essa técnica é possível determinar as características da amostra de forma rápida e não destrutiva, com um mínimo de preparação da amostra. As principais vantagens e desvantagens apresentadas pela técnica do DRIFTS são:

Vantagens

- ⇒ O procedimento de preparação da amostra é simples;
- ⇒ Podem ser analisadas amostras opacas e com superfícies irregulares;
- ⇒ Permite simular condições de reação, enquanto analisa as mudanças na superfície da amostra.

Desvantagens

- ⇒ Há dificuldade para fazer análises quantitativas;
- ⇒ Problemas de reprodutibilidade das medidas, uma vez que uma variação nas condições de preparação da amostra pode alterar os resultados;
- ⇒ A variação da temperatura afeta a intensidade das bandas do espectro.

O acessório para DRIFTS consiste de um suporte de amostra cilíndrico de diâmetro aproximado de 13mm e profundidade de 3mm, dois espelhos planos e dois espelhos côncavos cobrindo o suporte da amostra. A figura 3.4 apresenta o esquema do acessório para o DRIFTS.

A radiação que entra no aparelho incide em espelhos planos refletores e é focada na amostra através de um espelho côncavo. A radiação característica da amostra é uma combinação da reflexão especular (que incide na superfície e reflete) e da reflexão difusa, que consiste na radiação que penetra na amostra, sendo uma parte absorvida e outra sofre um espalhamento múltiplo emergindo na superfície com amplo ângulo de distribuição. A radiação refletida da amostra é coletada por um segundo espelho côncavo, e então direcionada para outros dois espelhos e enviada ao detector [31].

Antes de coletar o espectro da amostra de interesse, é realizado o espectro de fundo (“*background*”) com uma amostra de um material não absorvente da radiação infravermelha. Geralmente esse material é um haleto alcalino, como KBr, finamente pulverizado.

Em geral as propriedades específicas do material que influenciam na qualidade do espectro de DRIFTS são [32]:

- ⇒ Índice de refletividade da amostra;
- ⇒ Dimensão das partículas;
- ⇒ Densidade aparente (fator de compactação);
- ⇒ Concentração do grupo funcional de interesse;
- ⇒ Homogeneidade;
- ⇒ Coeficiente de absorção.

No caso de materiais inorgânicos ou fortemente absorventes, as três primeiras propriedades podem causar distorções significativas na forma e intensidade relativa das bandas. Os materiais absorventes necessitam ser diluídos numa matriz não absorvente, como o KBr.

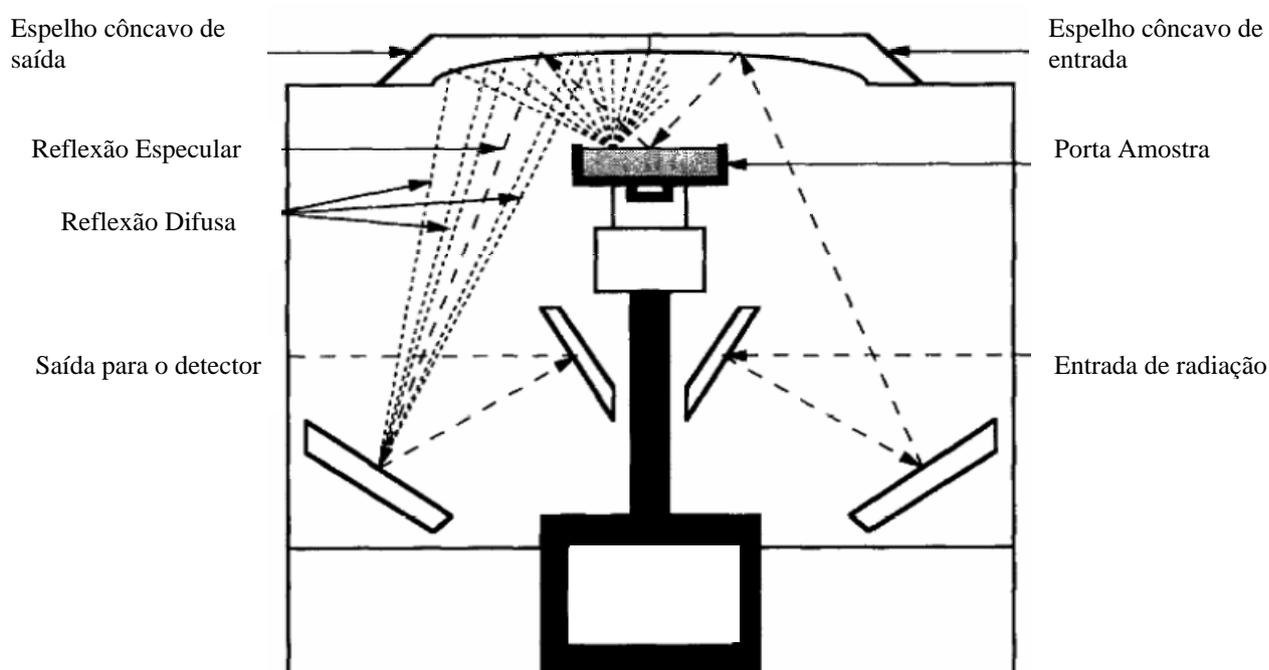


Figura 3.4 - Esquema de funcionamento do acessório de DRIFTS [31].

3.3 Comparação entre os métodos DRIFTS e transmissão

Visando encontrar o melhor método de análise por espectroscopia de infravermelho para a gipsita e o gesso, realizamos além da análise com gesso-alfa, algumas comparações variando as características das amostras como tamanho de grão, estado inicial da amostra (pó, cristal ou pó+KBr).

3.3.1 Procedimento Experimental

A análise de espectroscopia de infravermelho foi realizada no equipamento de modelo ABB FTLA 2000-100, do Laboratório de Tecnologia do Gesso, Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco,

por reflexão difusa e por transmissão. Nos dois casos utilizou-se uma resolução de 4 cm^{-1} e um total de 200 varreduras, no intervalo de $8000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$. O software utilizado na aquisição dos dados foi o GRAMS/NT da Galatic.

As análises foram realizadas sob as seguintes condições: temperatura 23°C e 57% de umidade relativa. A figura 3.5 mostra os detalhes do equipamento de infravermelho utilizado na análise com reflexão difusa.

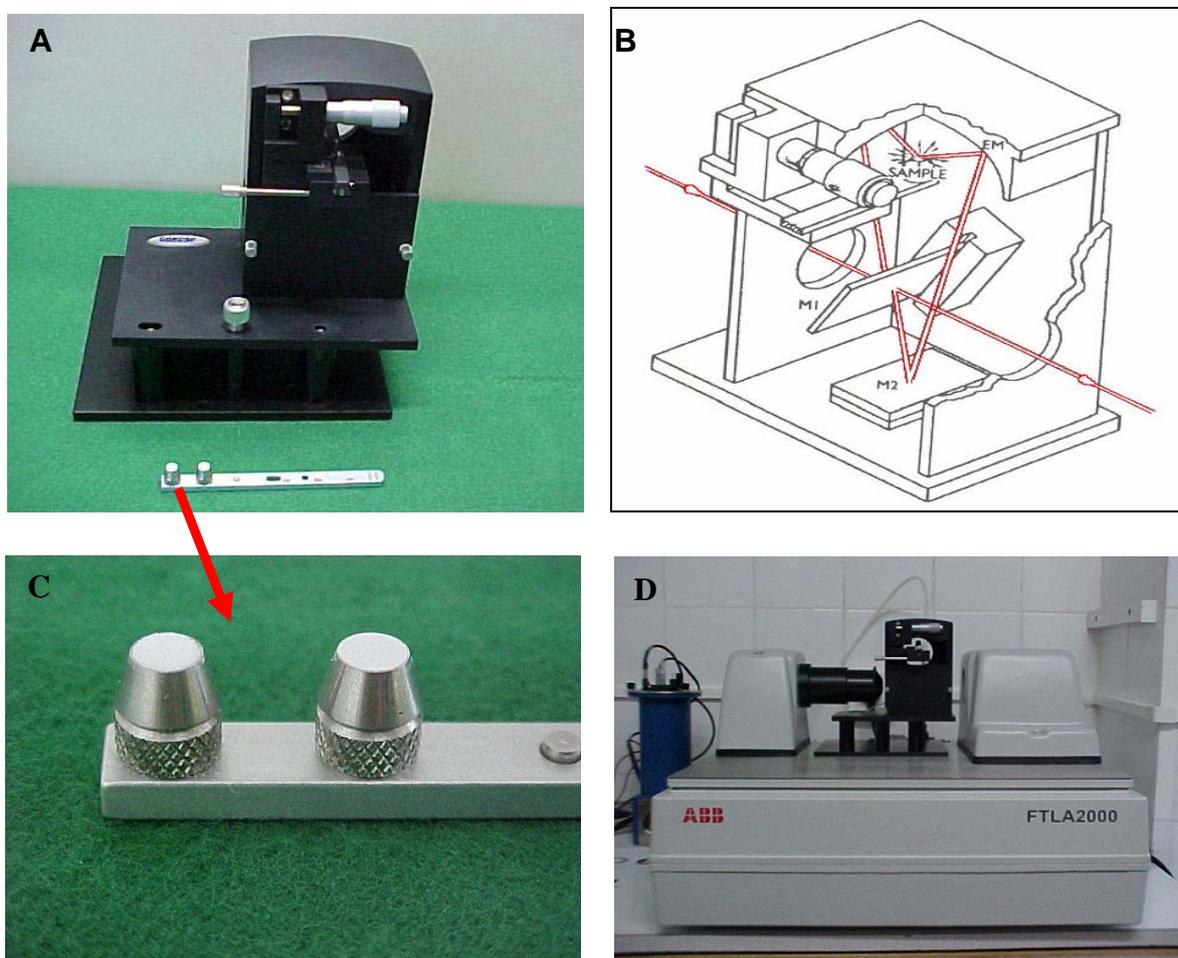


Figura 3.5 – Vista geral do acessório utilizado na análise de infravermelho com reflexão difusa (A); caminho percorrido pelo feixe de luz (B); detalhe do porta amostra (C) e aparelho de FTIR com o acessório DRIFTS (D).

Para a técnica de DRIFTS, o procedimento para realização do espectro consiste em:

- ⇒ Moagem do KBr em grau de ágata;
- ⇒ Preenchimento, compactação e nivelamento do KBr no porta amostra;
- ⇒ Alinhamento do feixe e aquisição do “Background”;
- ⇒ Preenchimento do porta-amostra com o material a ser analisado, previamente moído.

Para a obtenção dos espectros pela técnica de transmissão foi necessário fazer a dispersão da amostra em KBr utilizado o seguinte procedimento experimental:

- ⇒ Pesou-se, numa balança analítica, aproximadamente 1mg da amostra e 140 mg de KBr.
- ⇒ As duas substâncias foram moídas juntas e colocadas em um pastilhador;
- ⇒ Foram confeccionadas pastilhas usando uma carga de 7 toneladas durante o intervalo de 5 minutos.
- ⇒ Foi coletado o *Background* e em seguida os espectros das amostras.

O software utilizado já subtrai automaticamente o *background* da substância padrão, do espectro da amostra analisada.

O material utilizado para avaliar os resultados de medidas por DRIFTS foi a selenita, que é uma forma incolor, transparente e monocristalina da gipsita (fig. 3.6).



Figura 3.6 – Foto de um cristal de Selenita.

3.3.2 Resultados e Discussão

3.3.2.1 Influência do estado físico da amostra

Materiais com alto grau de transparência, como vidros e monocristais permitem que sejam realizadas análises pelo método de transmissão sem a necessidade da preparação da pastilha de KBr.

Comparando as três formas de análise (DRIFTS, transmissão com pastilha de KBr e transmissão direta), verificamos que na região entre 8000 e 5000 cm^{-1} , que corresponde à região de infravermelho próximo, é possível verificar que a intensidade da banda é maior no espectro com DRIFTS, pouco expressiva para a lâmina retirada do cristal de selenita e quase inexistente no espectro da pastilha com KBr. Porém, aumentando a espessura da lâmina de selenita de $174\text{ }\mu\text{m}$ para $200\text{ }\mu\text{m}$, percebemos que a região entre 8000 e 5000 cm^{-1} as bandas de absorção tornam-se mais evidentes, possibilitando explorar melhor a microestrutura da selenita. Contudo entre 4500 e 500 cm^{-1} ocorre uma saturação do espectro (fig. 3.8). O DRIFTS apresenta melhor resolução em termos de detalhes do espectro e intensidade das bandas de absorção (fig 3.7).

Como os resultados com do espectro com DRIFTS são baseados tanto na radiação difusa quanto na especular, suas bandas costumam ser mais forte e seu

valores quando colocados num gráfico e transmissão acabam ultrapassando o valor de 100% de transmissão. Isso se deve a soma dessas duas componentes.

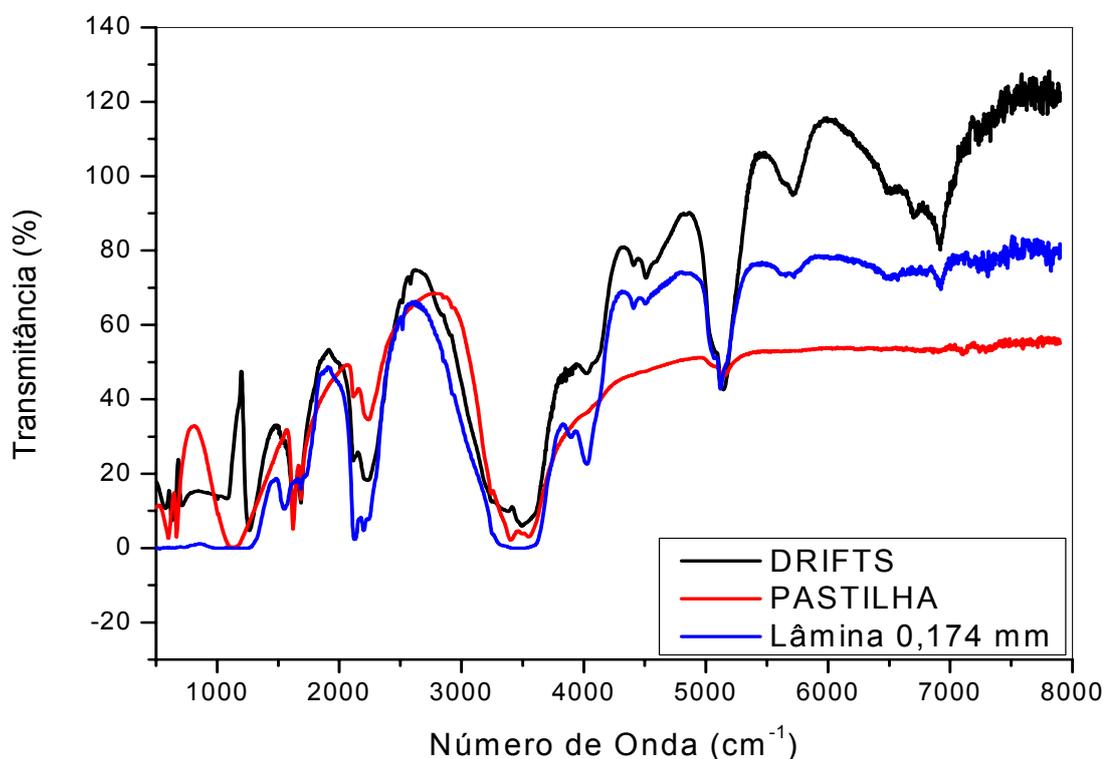


Figura 3.7 – Espectros de infravermelho obtidos a partir de três diferentes formas de preparação da amostra de selenita.

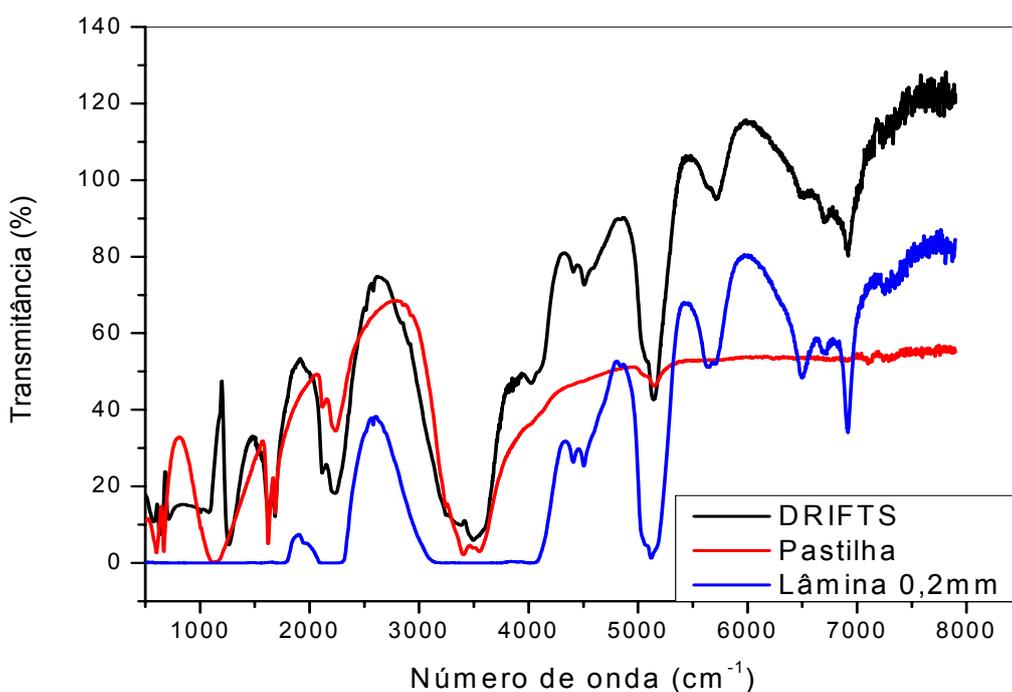


Figura 3.8 – Comparação entre os espectros de infravermelho para uma maior espessura da lâmina de selenita.

3.3.2.2 Espectros de Transmissão e DRIFTS do gesso-alfa

Tomando como referência a amostra de gesso-alfa obtido pelo processo hidrotérmico, comparamos os espectros obtidos pelos métodos de reflexão difusa e o método de transmissão utilizando pastilha de KBr (fig 3.9).

O espectro de DRIFTS apresenta maior número de bandas de absorção presentes no gesso, como pode ser verificado nas regiões de 1500 a 500 cm^{-1} , referente ao grupo funcional do sulfato, e na região de 7000 cm^{-1} , a qual não encontramos uma referência que nos permitisse concluir com exatidão quais seriam os grupos funcionais presentes nessa região. Uma vez que a preparação da amostra não exige diluição em KBr e utiliza-se uma quantidade maior de material, há uma massa mais representativa de amostra o que possibilita um resultado mais confiável.

Nota-se que a intensidade das bandas difere consideravelmente entre os espectros.

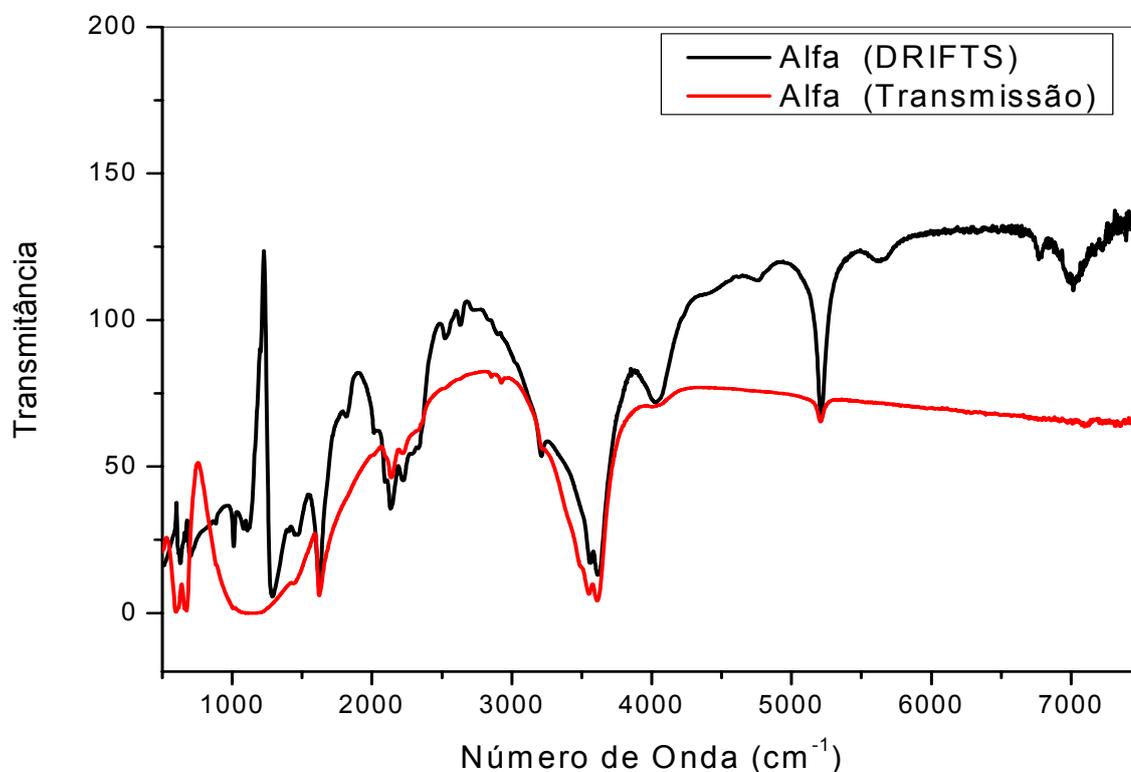


Figura 3.9 – Espectros de Transmissão e DRIFTS para amostra de gesso-alfa.

Utilizando a técnica de DRIFTS realizamos também a comparação entre gesso-alfa e gesso-beta como é mostrado na figura 3.10 na faixa de 5000 a 500 cm^{-1} . As principais diferenças observadas são: (1) a presença da banda vibracional do grupo carbonila CO_3^{2-} no gesso-alfa que não aparece no gesso-beta e (2) a banda de estiramento vibracional da água para o gesso-alfa é mais larga do que para do gesso-beta. Segundo Bueno (1990), com a formação de ligações de hidrogênio entre moléculas da água, as bandas de absorção, além de alterarem as suas frequências máximas, ainda se tornam mais largas e mais intensas, ou seja, quanto maior a quantidade de água presente, mais larga será a banda de absorção [33].

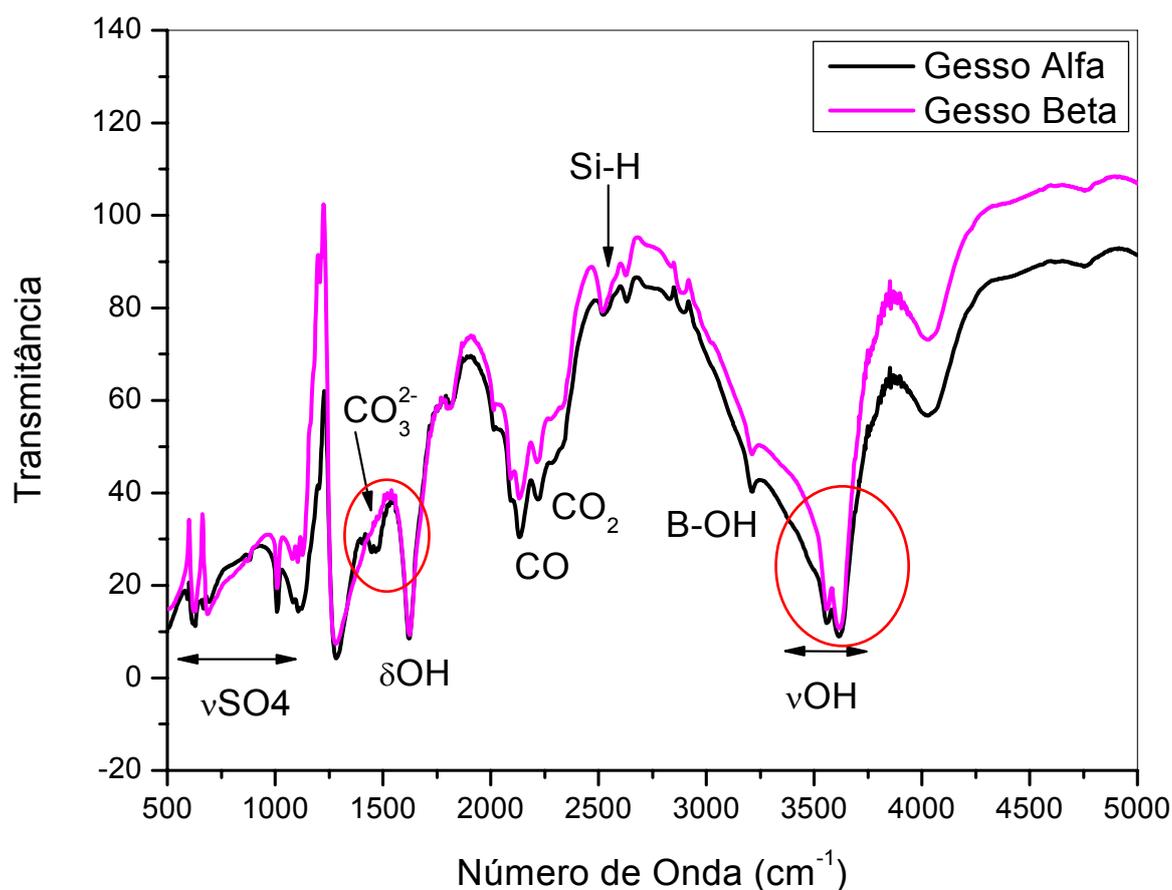


Figura 3.10 - Espectro de infravermelho do gesso-alfa e gesso-beta na faixa de 5000 a 500 cm^{-1} .

3.3.2.3 Influência do tamanho de partícula para análise com DRIFTS

Com a finalidade de avaliar a influência do tamanho da partícula no resultado do espectro obtido pela técnica DRIFTS, utilizamos um material inorgânico (SiC) de diferentes granulometrias: #80, #220, #400, #800, #4000 mesh.

Os resultados são apresentados na figura 3.11. Verifica-se que quanto menor o tamanho das partículas, melhor será a quantidade de bandas apresentadas no espectro, visto que há uma maior área de interação do feixe com a amostra. Isso pode ser melhor constatado na faixa de 1700 a 1400 cm^{-1} . Bandas que não apareciam para malha 80 mesh, aparecem em maior intensidade para malha de 4000 mesh.

A não utilização do gesso-alfa para esse tipo de comparação foi em virtude de não termos um material com essa variação de tamanho de grãos.

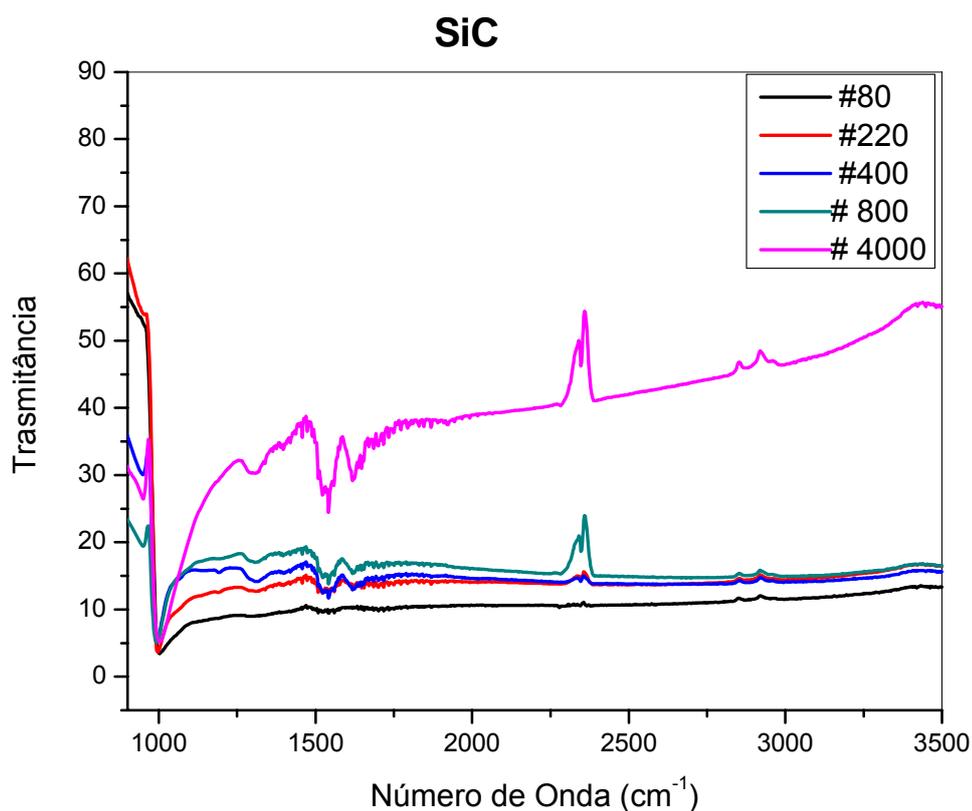


Figura 3.11 – Influência do tamanho de partícula na análise com DRIFTS

As comparações dos resultados das medidas de espectro com o método de transmissão utilizando a pastilha de KBr e DRIFTS permitiram concluirmos que a técnica de DRIFTS é bastante interessante para análise de pó de gesso e gipsita, por apresentar espectros com maior quantidade e intensidade de bandas de absorção. Além disso, a análise é rápida e simples e não sofre nenhuma interferência do KBr no resultado final.

4. Análise Microestrutural do Gesso-Alfa por Técnicas Avançadas de Caracterização

4.1 Introdução

O advento das novas tecnologias trouxe também a exigência de produzir materiais de alta qualidade buscando, cada vez mais, técnicas que visem controlar e manter os padrões de desempenho hoje exigidos pelo mercado. Sabendo que estes padrões estão relacionados com as características macro e microestruturais do material, técnicas avançadas de caracterização passaram a ser adotadas como uma forma de controle de qualidade. Assim sendo, a necessidade de ser competitivos e sobreviver no mercado faz com que os grandes produtores passem a adotar na rotina das fábricas métodos de caracterização avançados antes utilizados apenas pelas universidades e grandes centros de pesquisa.

Materiais como o gesso, cuja aplicação principal é voltada para a construção civil, passa a ganhar espaço em outros setores como na indústria cerâmica e área médico-odontológica a partir do gesso-alfa, que é produzido através de um processo com tecnologia mais sofisticada. Em função de características mais interessantes do gesso-alfa, seja para aplicação em odontologia e medicina, o mesmo está sendo adicionado ao gesso-beta visando uma melhor performance das propriedades mecânica. A procura crescente pelo gesso-alfa torna necessário um maior conhecimento de suas propriedades, de forma a aprimorar e qualificar seu processo de produção tornando-o mais competitivo num mercado globalizado, uma vez que as propriedades mecânicas do produto final estão intimamente relacionadas à sua microestrutura.

Até o presente momento, embora uma pesquisa longa e exaustiva tenha sido realizada sobre o estudo da microestrutura do gesso-alfa utilizando técnicas avançadas de caracterização, não encontramos praticamente nenhum estudo comparativo sobre a caracterização do gesso-alfa produzido em diferentes países, e muitos menos do que é produzido no Pólo Gesseiro do Araripe/PE através dos diferentes processos de produção.

Nesse capítulo, visando contribuir para um maior conhecimento das propriedades do gesso-alfa obtido por dois processos distintos, a caracterização microestrutural do mesmo foi realizada utilizando técnicas avançadas como: difração de raios-X, análise térmica, fluorescência de raios-X e espectroscopia de infravermelho usando a técnica de DRIFTS.

4.2 Materiais e Métodos

4.2.1 Materiais

Foram analisadas duas amostras de gesso-alfa, uma proveniente do processo hidrotermal designada por Alfa 1, e outra obtida pelo processo de calcinação a alta pressão de vapor de água em autoclave, denominada de Alfa 2. As amostras são provenientes de diferentes fabricantes do Pólo Gesseiro do Araripe.

4.2.2 Métodos

4.2.2.1 – Caracterização do Gesso Alfa com a técnica de DRIFTS

Em se tratando de amostras com características químicas e físicas muito próximas, era importante trabalhar com uma técnica que demonstrasse de forma mais sutil as pequenas diferenças entre os dois tipos de gesso-alfa.

Como foi constatada através das comparações realizadas no capítulo 3, a técnica de infravermelho com reflexão difusa é a que permite maior quantidade de

detalhes. Portanto, todos os resultados de espectroscopia de infravermelho serão apresentados utilizando esta técnica. O procedimento experimental adotado foi descrito no item 3.3.1 do capítulo anterior.

Os espectros de infravermelho foram analisados principalmente na região das bandas de absorção da água e do sulfato. Com o intuito de melhor identificar as bandas de absorção do mineral de origem é apresentado também o espectro da gipsita.

4.2.2.2 Difração de Raios-X

A difração de raios-X é uma técnica bastante utilizada na investigação científica das propriedades dos materiais. A difração pode ser usada para a identificação de estruturas cristalinas, para determinar parâmetros de rede, identificação das fases presentes e para medição de tensões residuais, além de um grande número de outras utilizações [35-36]. Um feixe de raios-X pode ser descrito como uma função de onda e como tal deve ser considerado quando interage com o material. Por outro lado, um cristal pode se comportar como uma grade de difração, desde que o feixe de raios-X tenha um comprimento de onda compatível com o parâmetro de rede. Além desta compatibilidade, esse feixe deve ser monocromático, isto é ter um único comprimento de onda. Assim, a identificação das fases presentes numa microestrutura pode ser feita com base na estrutura cristalina de cada fase, cujos planos difratam segundo um princípio conhecido como Lei de Bragg [37]. De acordo com esta lei, para que haja uma interferência construtiva na difração, dois feixes paralelos que atingem planos justapostos devem chegar em fase no detector. Em outras palavras, a interferência será construtiva quando a diferença entre os caminhos percorridos pelos feixes paralelos for igual a um número inteiro de comprimentos de onda.

A preparação das amostras para difração foi realizada compactando-se o pó de gesso no porta amostra e nivelando a superfície com uma lâmina. Neste trabalho, a medida de difração de raios-X de alta resolução foi realizada no aparelho RINT da Rigaku, goniômetro θ - 2θ com radiação Cu-K α (comprimento de onda $\lambda=1,5405\text{\AA}$), monocromatizado com monocromador pirolítico de grafite, da Universidade de Tóquio (Japão). Utilizou-se uma potência de 800 W (40KV e 20mA), $SS = \frac{1}{2}^\circ$, $RS= 0,6\text{mm}$. Os dados foram coletados para os ângulos de difração 2θ entre 10° e 90° , com passo de $0,02^\circ$ e tempo de 1s por passo. A interpretação dos difratogramas foi realizada com o software JADE 6.0 da MDI, usando o banco de dados JCPDS.

4.2.2.3 Análise Química por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X

A análise por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) é um método semi-quantitativo baseado na medida das intensidades (número de fótons detectados por unidade de tempo) dos raios-X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra, quando devidamente excitada [38]. Os raios-X gerados por tubo de raios-X são utilizados na excitação dos elementos, os quais por sua vez emitirão linhas espectrais com energias características cujas intensidades estão relacionadas com a concentração do elemento na amostra.

Quando um átomo de um elemento presente em uma amostra é excitado (fótons de alta energia), ele pode ejetar elétrons dos níveis internos, e como consequência disto, elétrons dos níveis mais afastados realizam um salto quântico para preencher a vacância. Cada transição eletrônica constitui uma liberação de

energia, e esta energia é emitida na forma de um fóton de raios-X, de energia característica, podendo ser utilizado na identificação do elemento emissor [39].

A análise química por FRX foi realizada no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, utilizando um equipamento modelo RIX 3100, da Rigaku, com alvo de Rh e potência de 1500 W (60KV, 25mA), aplicando o método de parâmetros fundamentais.

4.2.2.4 *Análise Térmica*

As análises termo-diferencial e termogravimétrica (DTA-TG) são muito empregadas para a caracterização de minerais. O princípio da análise termogravimétrica (TG) é a medida da perda ou ganho de massa com a mudança de temperatura. Uma pequena quantidade de amostra é submetida a uma mudança programada de temperatura onde a variação do peso é registrada automaticamente. A perda de massa da amostra pode ser uma consequência da remoção de misturas adsorvidas, grupos hidroxilas ou substâncias voláteis. O ganho de peso é atribuído ao processo de oxidação [40].

A análise termo diferencial (DTA) é um complemento da análise termogravimétrica (TG), pois fornece informações sobre mudanças que não envolvem perda de massa, por exemplo, transição de fase. Este método inclui um grupo de técnicas em que as propriedades físicas específicas de um material são medidas em função da temperatura. Na análise termo-diferencial, são estabelecidas as diferenças de temperatura entre uma substância e um padrão inerte quando estas duas espécies estão sujeitas a idênticos regimes de aquecimento e resfriamento. A amostra é colocada em um cadinho de platina dependendo da temperatura a ser atingida, o qual é posto sobre uma balança. Também é colocado na balança um cadinho idêntico com o material de referência que não altera suas propriedades com o aumento da temperatura. O bloco contendo a amostra e o material inerte é colocado em um forno o qual pode ser programado para aumentar a temperatura linearmente com o tempo. A diferença entre os sinais dos termopares, um localizado na amostra e o outro na referência, é amplificada e registrada em função da temperatura.

A técnica inclui a medida da temperatura com que as mudanças devem ocorrer, a medida da energia absorvida (transição endotérmica) ou liberada (transição exotérmica) durante a transição de fase ou uma reação química.

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

As amostras foram submetidas à análise TG e DTA no aparelho da Rigaku, modelo Thermo Plus - TG 8120, da Universidade de Tokyo. A faixa de temperatura foi de 23° a 1200°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min. Foi utilizada uma atmosfera de ar, alumina alfa como amostra de referência e cadinhos de platina.

4.3 Resultados e Discussão

4.3.1 DRIFTS

4.3.1.1 Bandas de Absorção da Água

A presença de água em uma amostra pode ser detectada por duas bandas de absorção características ocorrendo na região de 3600-3200 cm^{-1} (banda de estiramento vibracional) e na região de 1650 cm^{-1} (banda de deformação por flexão). As absorções da água são fortemente influenciadas pelas ligações de hidrogênio. A quantidade de ligações de hidrogênio irá influenciar a intensidade e a largura das bandas. Como a gipsita apresenta maior quantidade de moléculas de água, formando mais ligações O-H...O, seu espectro apresenta bandas de absorção mais largas do que as do gesso.

A figura 4.1 apresenta o espectro das amostras de gesso-alfa e gipsita na região da banda de deformação da água, para um intervalo de 2000 a 1500 cm^{-1} .

Na gipsita aparecem duas bandas a 1685 e 1620 cm^{-1} , que são devidos à presença de dois tipos de moléculas de água. A banda a 1685 cm^{-1} é característica de moléculas com ligações fracas, já a banda de 1620 cm^{-1} é característica das moléculas com ligações fortes [42]. O hemihidrato contém somente íons de água com ligações fortes e possui somente uma banda de deformação vibracional por flexão (1622 cm^{-1}).

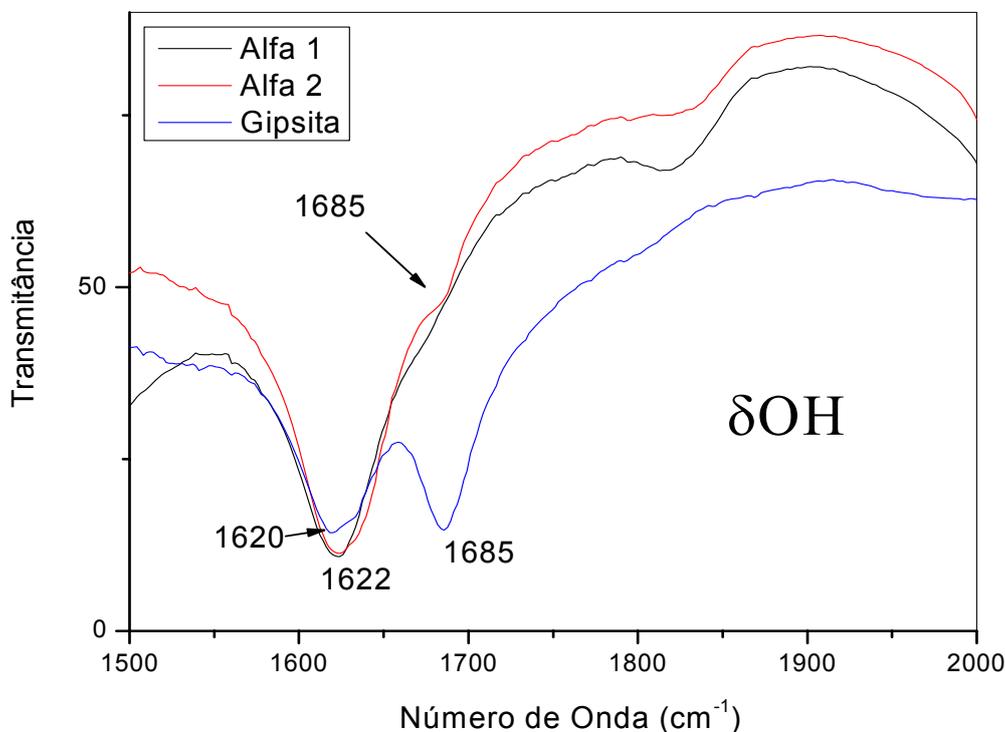


Figura 4.1 - Espectro de infravermelho mostrando as bandas de absorção das amostras de gesso alfa e gipsita na região de deformação vibracional por flexão.

As bandas de estiramento da água para a gipsita e gesso-alfa são apresentadas no espectro da figura 4.2, no intervalo de 4500 a 2500 cm^{-1} .

A gipsita apresentou três bandas de absorção na região de estiramento do grupo OH (ν_{OH}), estando posicionadas a 3245, 3392 e 3495 cm^{-1} . No espectro de Alfa 1 as bandas estão posicionadas em 3211, 3557 e 3612 cm^{-1} , e em Alfa 2, que apresentou o maior número de bandas de absorção nessa região, a localização é: 3211, 3406, 3490, 3557 e 3612 cm^{-1} .

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

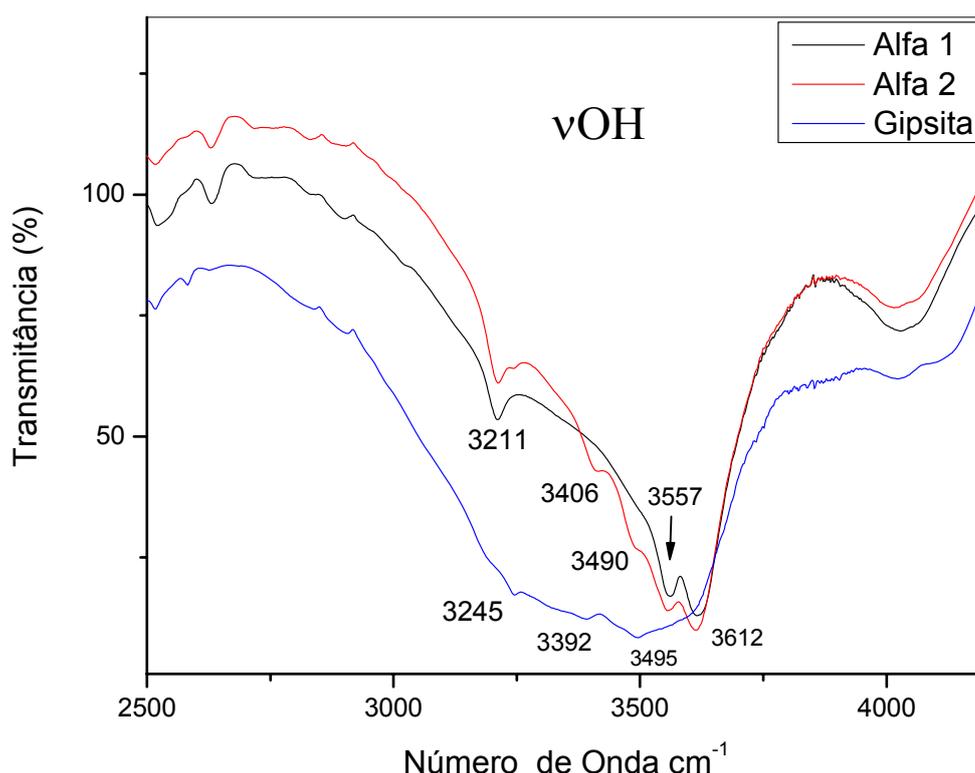


Figura 4.2 - Espectro de infravermelho mostrando as bandas de absorção de estiramento do grupo OH na faixa de 4500 a 2500 cm^{-1} .

4.3.1.2 Bandas de Absorção do SO_4^{2-}

As quatro bandas de absorção do SO_4^{2-} estão ao redor de 1000 (ν_1), 450 (ν_2), 1105 (ν_3) e 650 (ν_4) cm^{-1} . Estas bandas podem mudar e dividir-se no cristal por diferentes simetrias ou composições [42].

Os quatro modos vibracionais do sulfato foram observados no espectro das amostras de gesso (figuras 4.3 e 4.4), porém a banda de estiramento do SO_4^{2-} (ν_3) que ocorre geralmente por volta de 1120 cm^{-1} , para a gipsita, não foi observada na amostra analisada. Para as amostras de hemidrato, as bandas de estiramento aparecem em 1080, 1104 e 1125 cm^{-1} .

Os espectros das duas amostras de hemidrato exibem as bandas de vibração por volta 488, 630, 699 e 1008 cm^{-1} . Para a gipsita essas bandas aparecem em 420, 631, 709 e 1004 cm^{-1} .

As bandas de 580, 631 e 709 cm^{-1} , aparecem como bandas fortes na gipsita, enquanto a banda a 420 cm^{-1} aparece como uma banda fraca. Para o hemidrato as bandas fortes estão por volta de 630 e 689 cm^{-1} , enquanto que a banda de 488 cm^{-1} , apresenta uma menor intensidade.

A banda que aparece a 1008 cm^{-1} no hemidrato ocorre com menor intensidade na gipsita, devido a maior interação das moléculas de SO_4^{2-} com as moléculas de água gerando outros grupos funcionais. Para as bandas a 1080, 1104 e 1125 cm^{-1} , que corresponde a região de estiramento dos íons sulfato, não foi encontrada a banda correspondente para a gipsita.

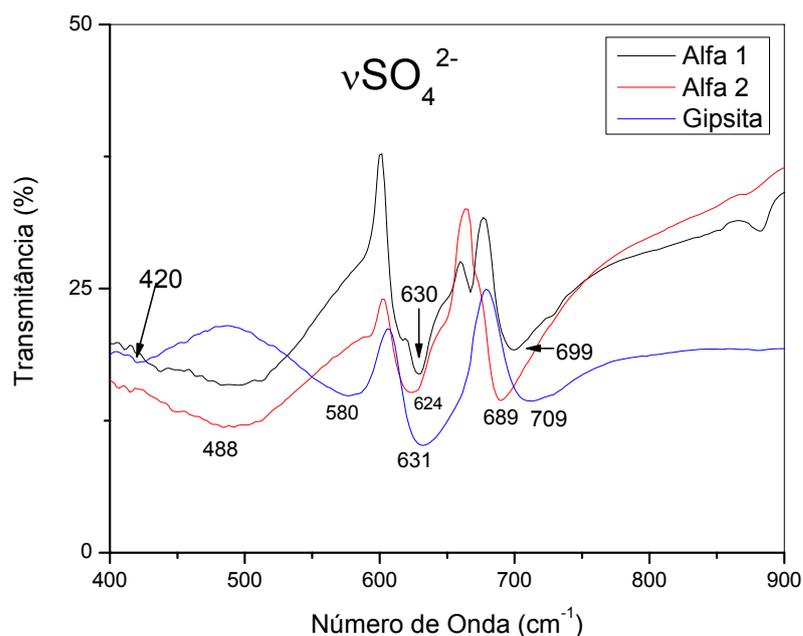


Figura 4.3 - Espectro de infravermelho mostrando as bandas de absorção do sulfato na faixa de 900 a 400 cm^{-1} .

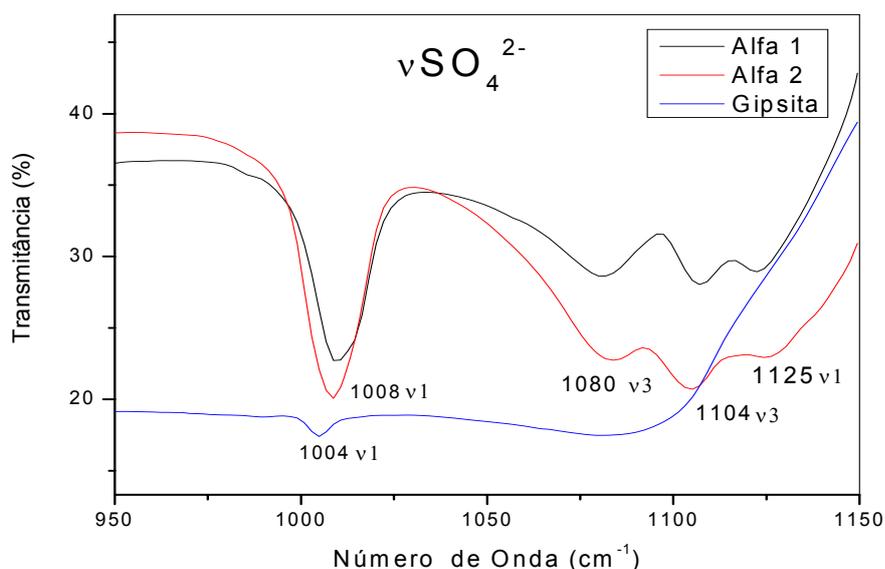


Figura 4.4 - Espectro de infravermelho mostrando as bandas de absorção do sulfato na faixa de 1150 a 950 cm^{-1} .

A Tabela 4.1 resume o posicionamento das principais bandas de absorção para Alfa 1, Alfa 2 e gipsita, comparando com valores tirados de trabalhos publicados. O hemidrato utilizado como referência é o beta, uma vez que não encontramos estudos publicados sobre infravermelho para o gesso-alfa.

Tabela 4.1 – Posicionamento das bandas de absorção do infravermelho

| Alfa 1 | Alfa 2 | Gipsita | Hemidrato (β) | Gipsita | Atribuição |
|--------|--------|---------|-----------------------|----------------------|---------------------------|
| 488 | 488 | 420 | 488 ^[41] | 416 ^[41] | ν_2, SO_4^{2-} |
| - | - | 580 | - | 582 ^[43] | $\nu_{\text{T(O-H)}}$ |
| 630 | 624 | 631 | 630 ^[41] | 625 ^[43] | ν_4, SO_4^{2-} |
| 699 | 689 | 709 | 672 ^[41] | 672 ^[41] | |
| 1008 | 1008 | 1004 | 1017 ^[41] | 1010 ^[41] | ν_1, SO_4^{2-} |
| 1080 | 1080 | - | 1080 ^[42] | 1120 ^[42] | ν_3, SO_4^{2-} |
| 1104 | 1104 | - | 1110 ^[42] | - | |
| 1125 | 1125 | - | 1124 ^[41] | - | ν_1, SO_4^{2-} |
| 1622 | 1622 | 1622 | 1620 ^[42] | 1620 ^[42] | $\delta_{\text{(O-H)}}$ |
| - | - | 1685 | - | 1680 ^[42] | |
| 3211 | 3211 | 3245 | - | 3245 ^[44] | $\nu_{\text{(O-H)}}$ |
| - | 3406 | 3392 | - | 3405 ^[43] | |
| - | 3490 | 3495 | - | 3491 ^[43] | |
| 3557 | 3557 | - | 3550 ^[42] | - | |
| 3612 | 3612 | - | 3600 ^[42] | - | |

Comparando os resultados obtidos com trabalhos publicados (MANDAL-2002; SMITH – 1999; CHANG – 1999; KLOPROGGE -2000), foi observada a correspondência para quase todas as bandas dos espectros experimentais.

No caso de Alfa 2, que apresentou o maior número de bandas na região do estiramento do grupo OH, foram encontradas duas bandas características da gipsita (3406 e 3490 cm^{-1}), provavelmente devido a presença de resquícios de matéria-prima provenientes de calcinação incompleta.

4.3.2 Análise Química Semi-Quantitativa por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X

O resultado de análise química quantitativa obtida por espectrometria de fluorescência de raios-X aplicando o método de parâmetros fundamentais é apresentado na Tabela 4.2.

A análise de fluorescência por raios-X mostra sutis diferenças entre as quantidades mássicas dos elementos nas amostras de gesso de Alfa 1 e Alfa 2, porém é possível constatar ainda que Alfa 1 contém maior quantidade de impurezas.

Tabela 4.2 – Análise semi-quantitativa das amostras de gesso alfa através da análise por fluorescência de Raios-X

| Elemento | Alfa 1 | Alfa 2 |
|----------|---------|---------|
| | % massa | % massa |
| O | 48,102 | 47,795 |
| Ca | 25,771 | 26,686 |
| S | 17,353 | 17,754 |
| B | 4,713 | 4,484 |
| C | 3,676 | 3,016 |
| Mg | 0,177 | 0,065 |
| Sr | 0,129 | 0,131 |
| Si | 0,042 | 0,040 |
| Fe | 0,016 | 0,012 |
| Al | 0,012 | 0,013 |
| Mn | 0,004 | - |
| K | 0,005 | 0,004 |

Para melhor visualização das diferenças apresentadas pelas duas amostras de gesso separamos as quantidades mássicas de cada elemento em dois gráficos com diferentes escalas. Os elementos O, Ca, S, B e C têm suas massas distribuídas numa escala de 0 a 50% (fig 4.10-a) enquanto que Mg, Sr, Si, Fe, Al, Mn e K por apresentarem menor contribuição percentual são distribuído numa escala de 0 a 0,19% em massa (fig 4.10-b).

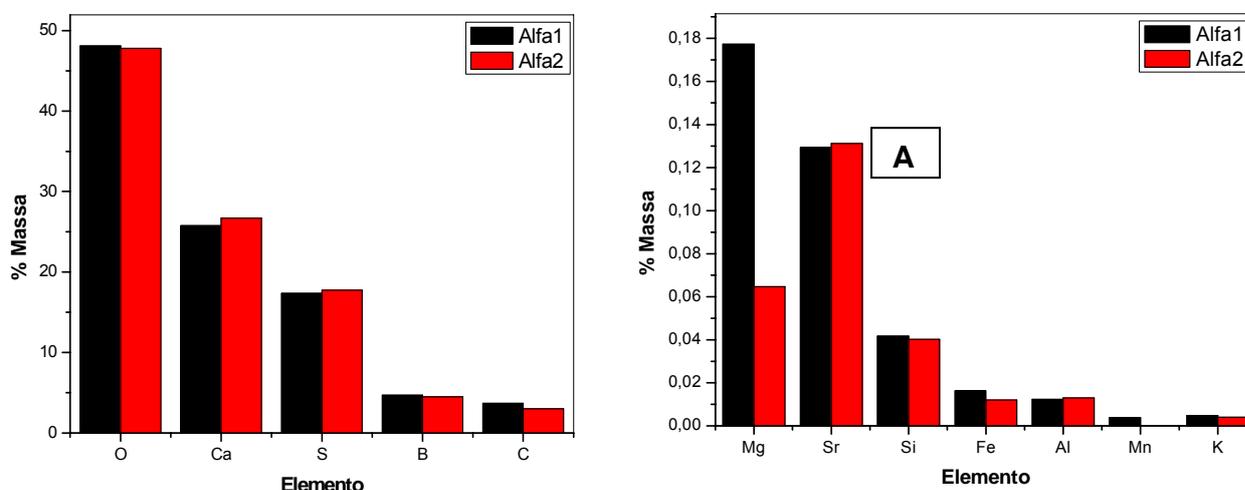


Figura 4.10 – Resultados comparativos das análises de XRF para as amostras de Alfa 1 e Alfa 2 em função das distribuições de massa dos elementos.

4.3.3 Difração de Raios-X

A técnica de difração de raios-X de alta resolução foi utilizada com a finalidade de identificar com precisão a presença de diferentes fases do sulfato de cálcio.

As figuras 4.5 e 4.6 mostram os difratogramas das fases cristalinas das amostras Alfa 1 e Alfa 2, respectivamente. Identificou-se as amostras como sendo um sulfato de cálcio desidratado com estrutura hexagonal e fórmula química $\text{CaSO}_4 \cdot 0,62\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS 41-0225), e não $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ como tem sido divulgado [2,3,8,9].

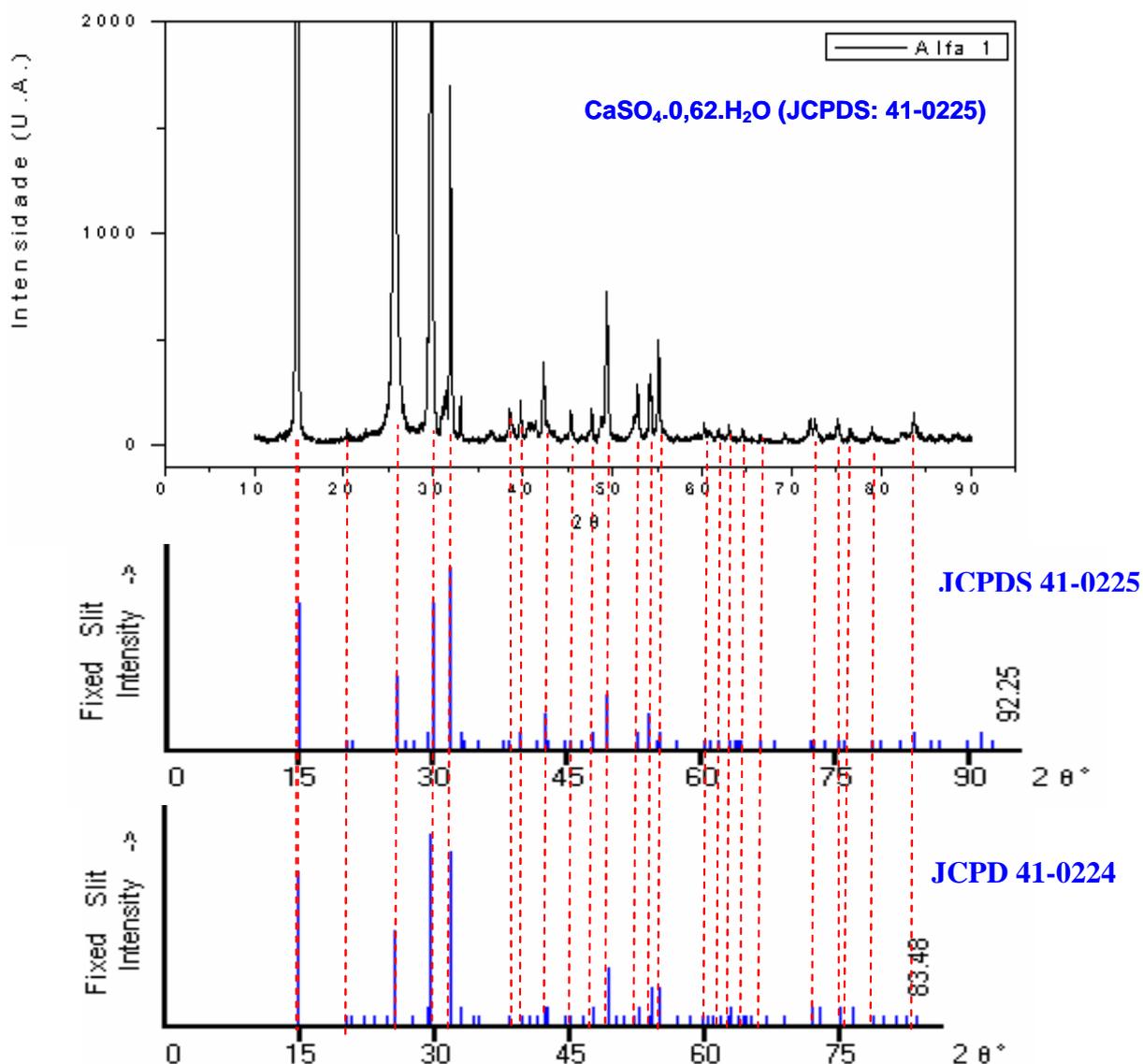


Figura 4.5 – Difratograma da amostra de gesso Alfa 1, comparado ao banco de dados JCPDS 41-0225 ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,62\text{H}_2\text{O}$) e JCPD 41-0224 ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$)

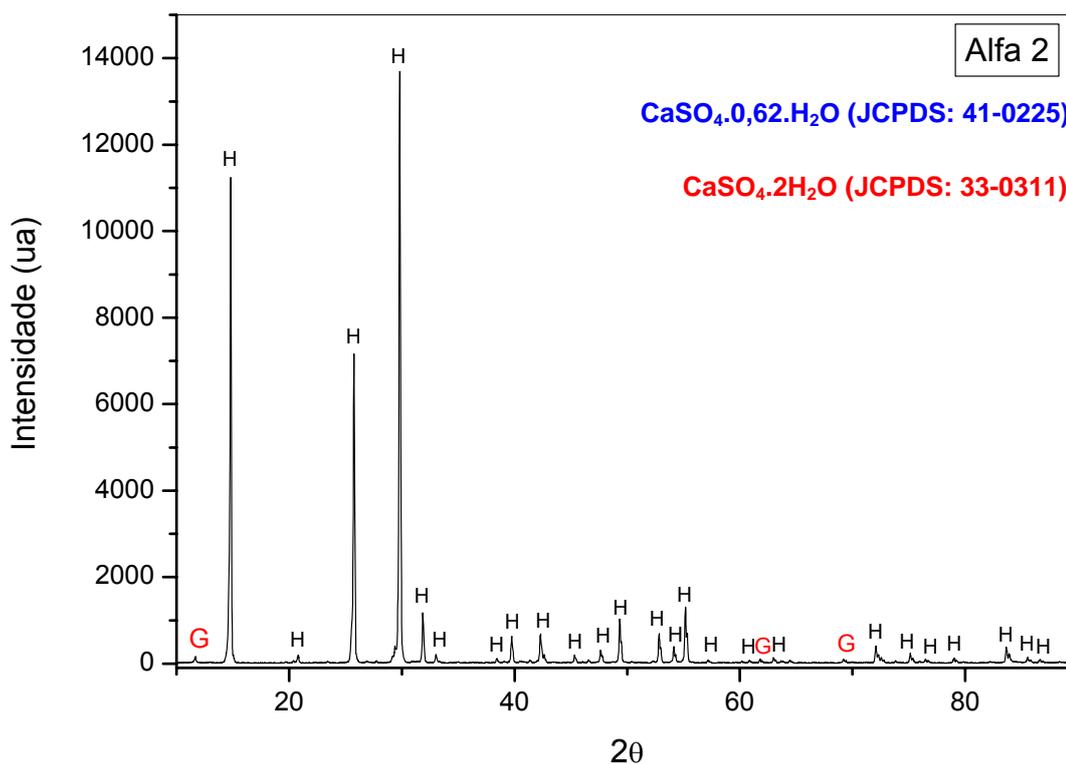


Figura 4.6 – Difratoograma da amostra de gesso Alfa 2, mostrando os picos de sulfato de cálcio desidratado $\text{CaSO}_4 \cdot 0,62\text{H}_2\text{O}$ (H) e de gipsita (G).

O difratograma da amostra Alfa 2 mostra picos de maior intensidade, (figuras 4.7) provavelmente relacionada à orientação dos grãos durante a preparação da amostra. Ademais a amostra Alfa 2 apresenta picos de difração $2\theta=11,59$; $61,88$ e $68,8$) que são característico da gipsita (JCPDS 33-0311), cujo difratograma encontra-se na figura 4.8.

Uma amostra de gesso-beta (figura 4.9) foi analisada para comparação, obtendo-se um sulfato de cálcio hemihidratado com fórmula química $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ e sistema monoclinico (JCPDS 41-0224).

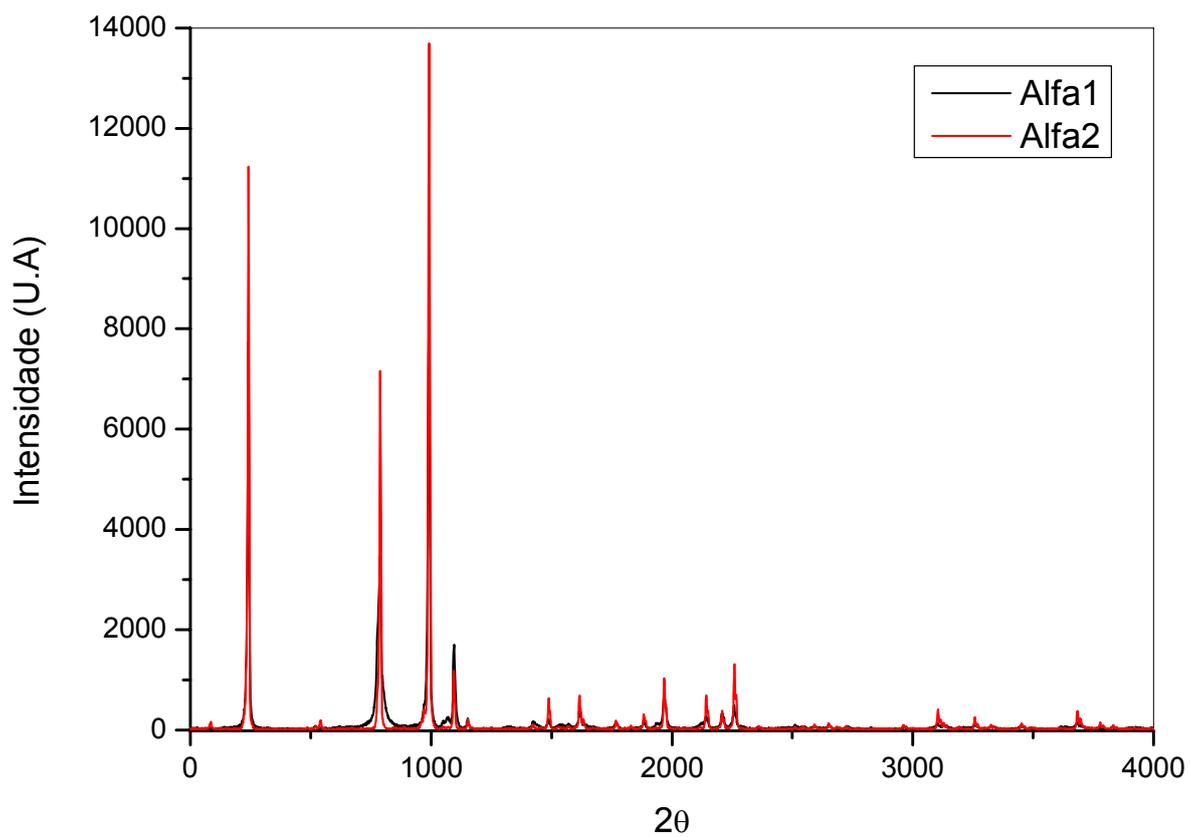


Figura 4.7 – Sobreposição dos difratogramas das amostras de gesso-alfa mostrando Alfa 2 com picos de difração mais intensos.

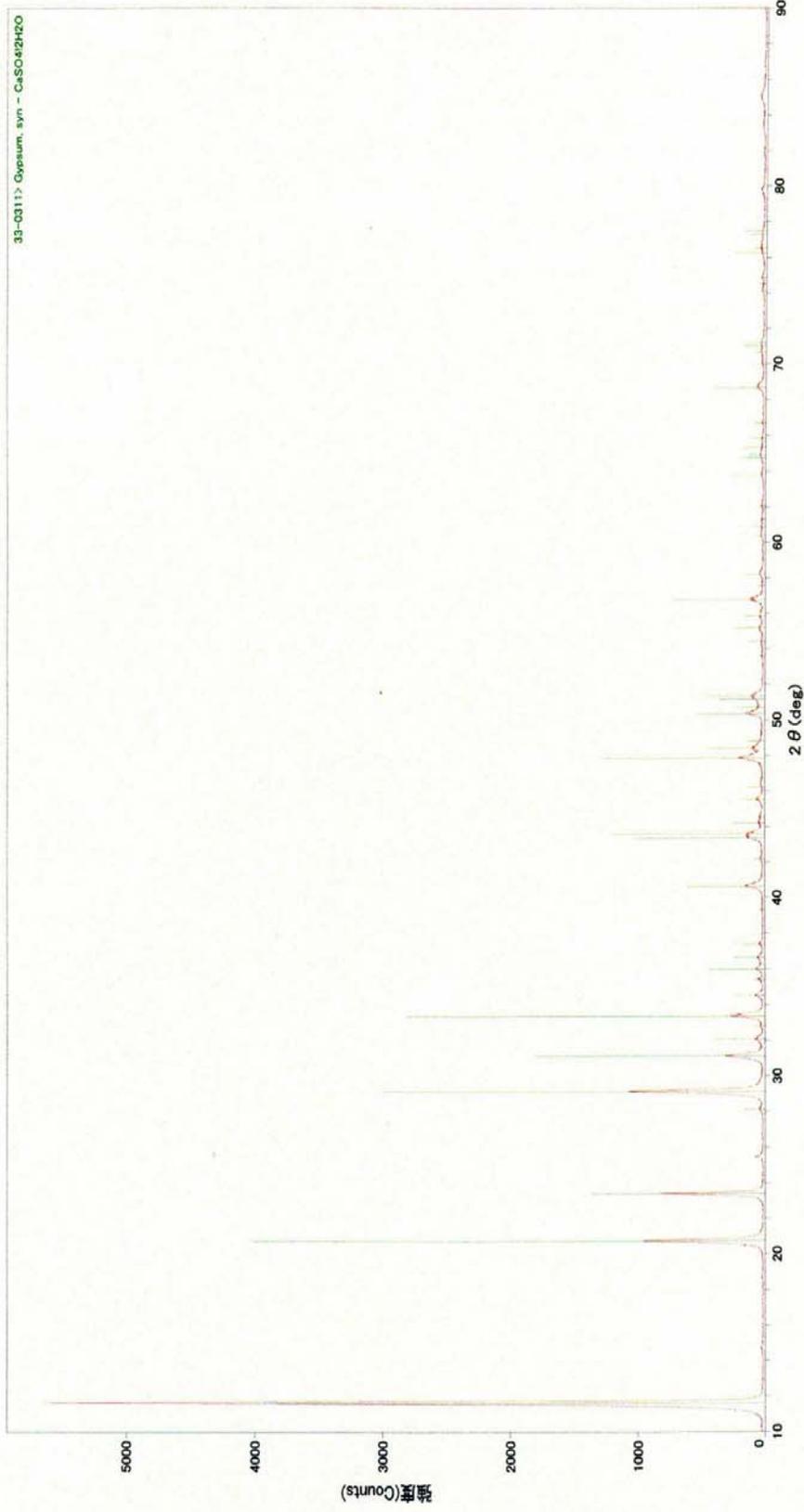


Figura 4.8 - Difratoograma da gipsita (JCPDS 33-0311)

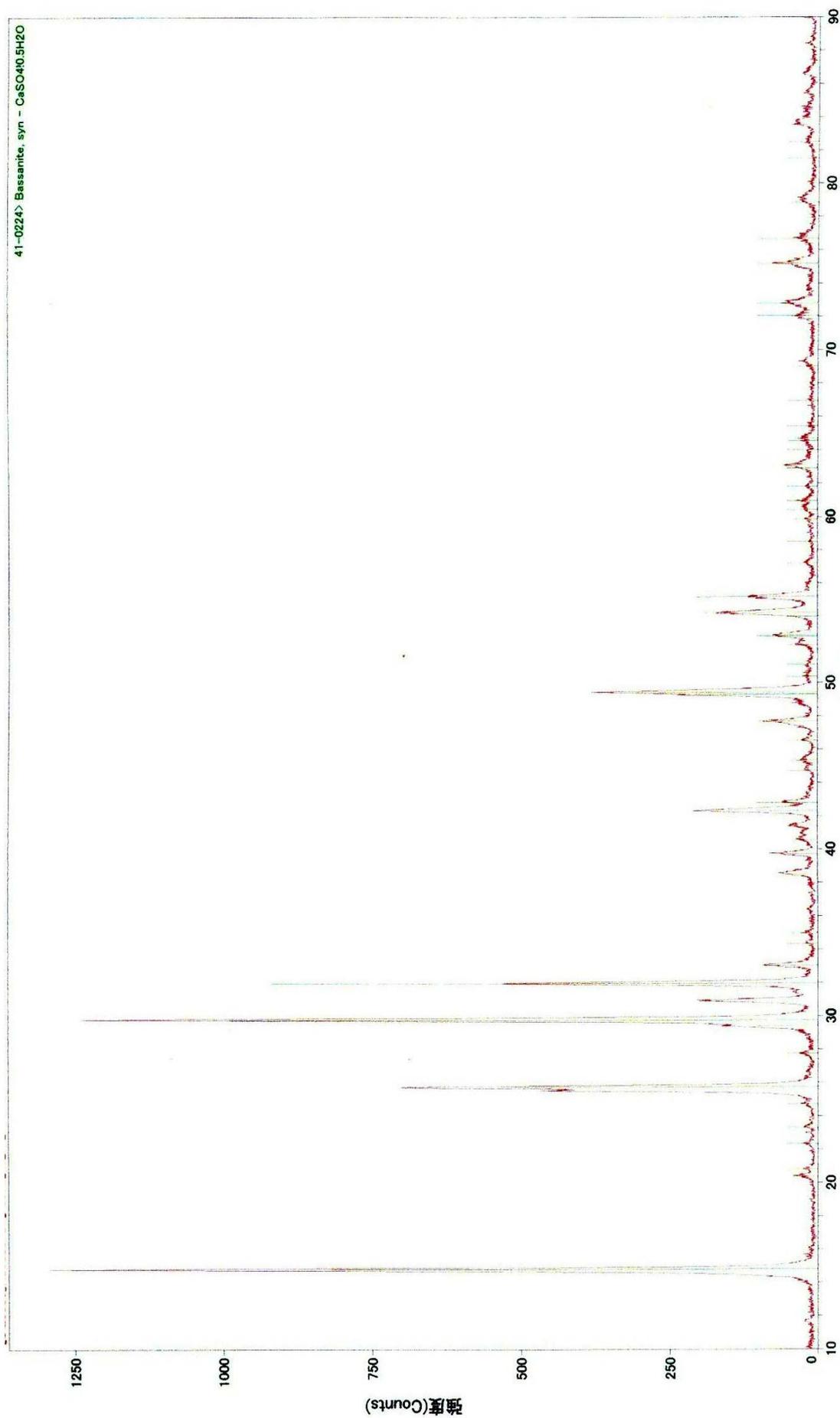


Figura 4.9 - Difratoograma do gesso-beta (JCPDS 41-0224)

4.3.4 Análise Térmica

As curvas de análise termogravimétricas (TG) permitiram analisar de forma quantitativa as perdas de massa sofridas pelas amostras durante o processo de aquecimento. As variações de massa são atribuídas à perda da água de cristalização que o gesso sofre durante a sua decomposição térmica com formação de anidrita.

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

As figuras 4.11 e 4.12 apresentam as curvas TG/DTA obtidas para as amostras Alfa 1 e Alfa 2.

A curva de TG da amostra Alfa 1 mostra uma perda de massa inicial de 5,31%, que ocorreu na faixa de temperatura de 23° a 147°C, e uma outra pequena variação de massa de 0,43%, entre as temperaturas de 617° e 697°C. A curva de DTA mostra o pico endotérmico de transformação do hemidrato a gama anidrita (ou anidrita solúvel) na temperatura de 147,2°C, seguido pelo pico exotérmico da transformação de gama-anidrita para beta-anidrita (anidrita estável). Por volta de 674°C ocorre um pico endotérmico proveniente de impurezas. Em geral essas impurezas são carbonatos que estão presentes na gipsita natural [21].

A curva de TG mostra que para a amostra Alfa 2 a perda de massa inicial foi de 7,18%, ocorrendo entre as temperaturas de 25° e 147,5°C. A perda mássica referente as impureza foi de 0,16%. A curva de DTA apresenta um pico endotérmico inicial referente à água adsorvida. O pico endotérmico da transformação de gesso em gama-anidrita aparece na temperatura de 147,5°C seguido pelo pico exotérmico da transformação para beta-anidrita em 169,9°C. A quantidade de energia requerida para a desidratação do gesso foi maior em Alfa 2 (maior pico endotérmico).

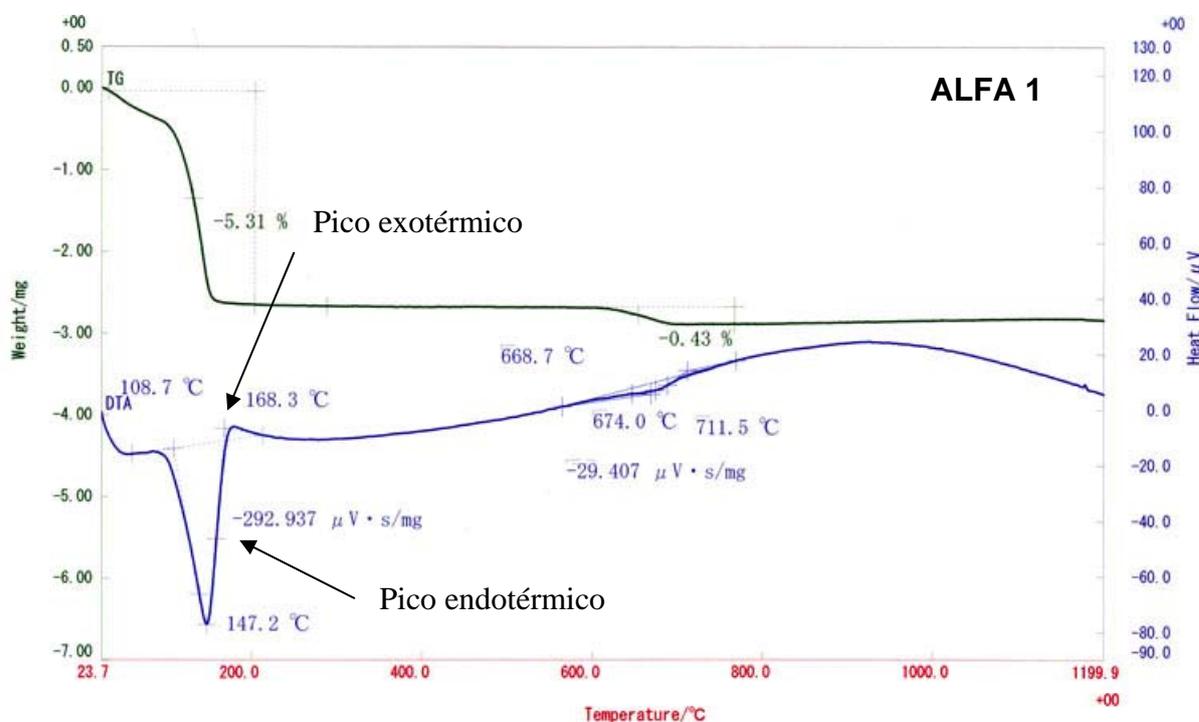


Figura 4.11 – Curva de análise termogravimétrica e termo diferencial do gesso Alfa1.

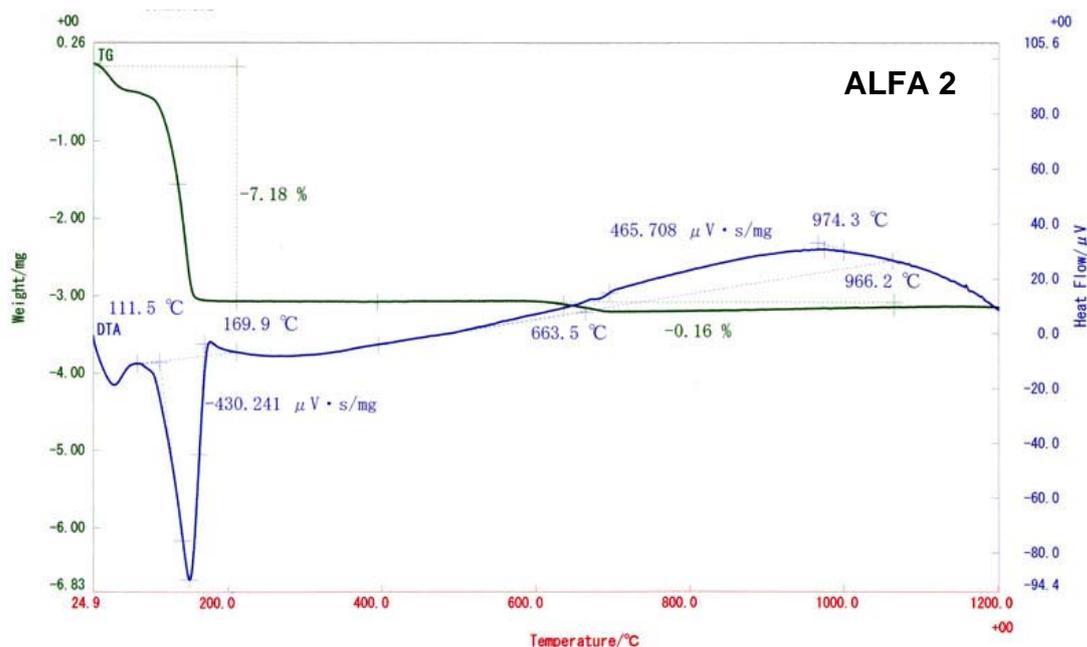


Figura 4.12 - Curva de análise termogravimétrica e termo diferencial do gesso Alfa2.

A análise termo-diferencial serve também para diferenciar as formas de gesso-alfa e beta. Para gesso-alfa o pico exotérmico de transformação de γ para β -anidrita ocorre logo em seguida do pico endotérmico da transformação do hemidrato para anidrita (figuras 4.11 e 4.12). No caso do gesso-beta o pico exotérmico não se dá logo a seguir ao pico endotérmico, a diferença de temperatura é maior (fig. 4.13). Outra característica observada seria o fato do gesso-beta apresentar uma perda de massa relativamente maior do que as amostras de alfa, no que diz respeito a presença de impurezas. Como essas perdas de impurezas ocorrem em temperatura por volta de 700 a 900°C, acreditamos tratar-se de carbonato de cálcio cuja temperatura de perda de massa e a presença de um pico endotérmico ocorrem nessa faixa de temperatura (fig. 4.14).

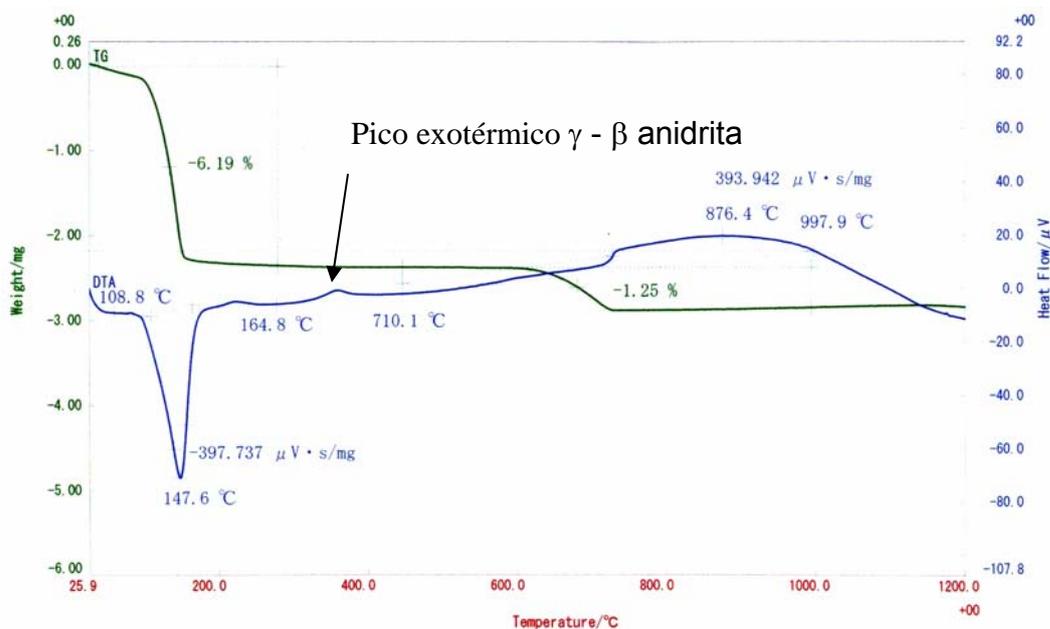


Fig. 4.13 - Curva de análise termogravimétrica e termo diferencial do gesso-beta

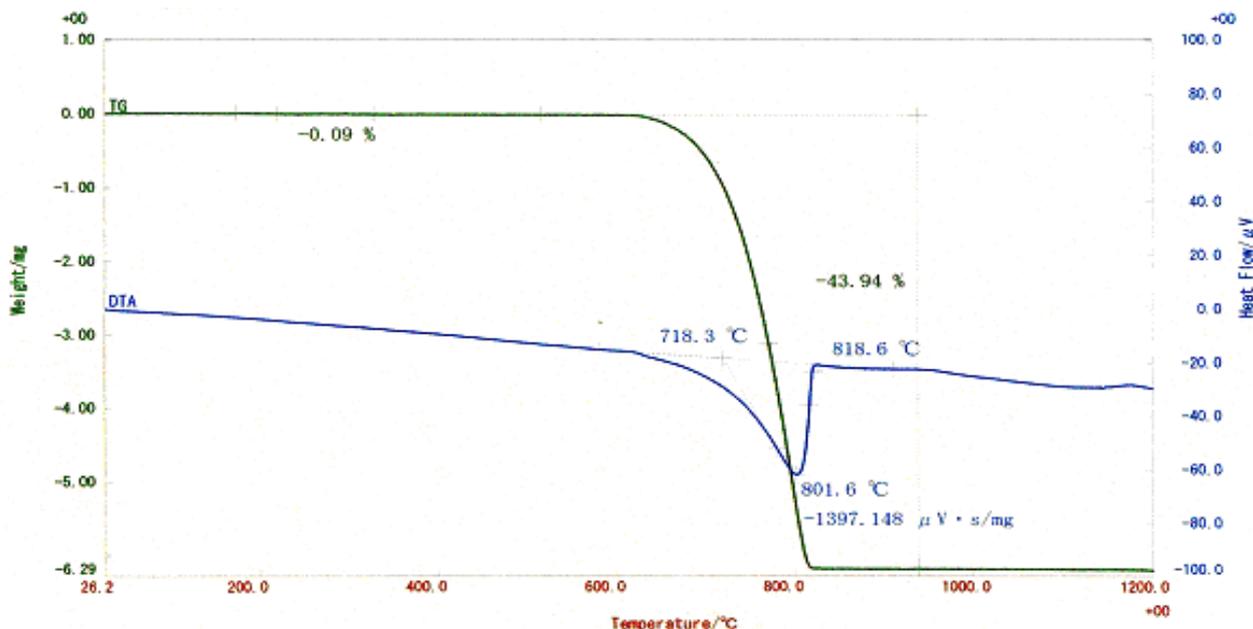


Figura 4.14 - Curva de análise termogravimétrica e termo diferencial do carbonato de cálcio.

A gipsita também pode ser diferenciada dos hemidratos através das curvas de DTA (fig 4.15), onde inicialmente nota-se a presença dos dois picos endotérmicos, um referente à reação de desidratação da gipsita em gesso, e o outro praticamente sobreposto ao primeiro referente a passagem de hemidrato para γ -anidrita [45]. Como a análise térmica é feita sob condições a pressão atmosférica, o hemidrato obtido é do tipo beta, e o pico exotérmico apresentado na transformação de fase da anidrita seria característico desse material.

Foi possível confirmar que a perda de massa que ocorre na faixa de temperatura de 600° a 800°C trata-se realmente de impurezas, quando fizemos à análise da selenita, que é uma forma pura de gipsita, e não verificamos essa perda de massa (figura 4.16).

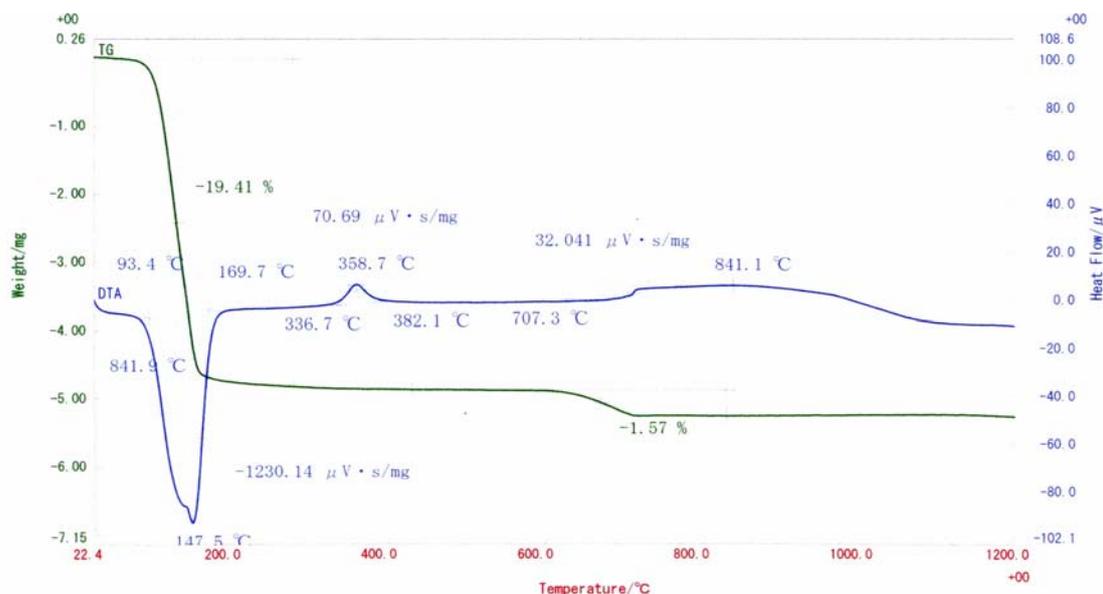


Figura 4.15 - Curva de análise termogravimétrica e termo diferencial da gipsita.

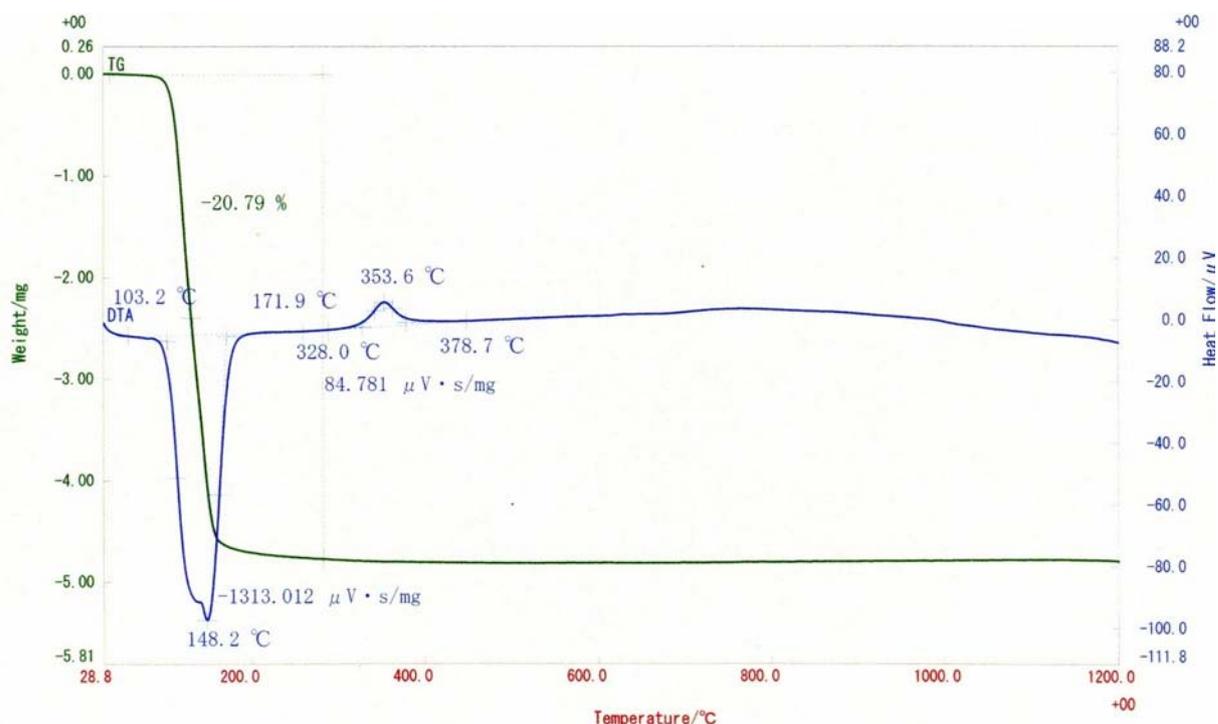


Figura 4.16 - Curva de análise termogravimétrica e termo diferencial da selenita.

A Tabela 4.3 mostra um resumo dos valores de perda de massa apresentados pelas amostras de gesso-alfa, gesso-beta gipsita e selenita, assim como os valores teóricos calculados e a perda de massa relativa a impurezas para cada amostra. Verificamos que Alfa 1 apresenta maior perda de massa referente a impurezas do que Alfa 2, o que vai de encontro ao resultado de XRF, onde verificou-se também que Alfa 1 tinha maior quantidade de impurezas. No entanto sua perda de água durante o processo de desidratação foi inferior a Alfa 2 e o que teoricamente deveria ser igual ou muito próximo.

Tabela 4.3 – Dados de perda de massa e energia absorvida para as diferentes amostras de gesso e gipsita analisadas pelas técnicas TG/DTA.

| Amostra | % Perda de massa desidratação | Energia absorvida $\mu\text{V}\cdot\text{s}/\text{mg}$ | % Perda de massa teórica | % Perda de massa impurezas |
|----------|-------------------------------|--|--------------------------|----------------------------|
| Alfa 1 | 5,31 | -292,937 | 7,58 | 0,43 |
| Alfa 2 | 7,18 | -430,241 | 7,58 | 0,16 |
| Beta | 6,19 | -397,737 | 6,20 | 1,25 |
| Gipsita | 19,41 | -1230,014 | 20,93 | 1,57 |
| Selenita | 20,79 | -1313,012 | 20,93 | - |

A técnica de caracterização por difração de raios-X auxiliou-nos a identificar a principal fase cristalina do gesso-alfa. Verificou-se que o gesso-alfa apresenta em sua fórmula química 0,12 moléculas de água a mais do que o gesso-beta. Essa maior quantidade de água de cristalização também foi verificada através das técnicas de DRIFTS e análise térmica (neste caso apenas para Alfa 2).

As técnicas de difração de raios-X e DRIFTS mostraram também a presença de resquícios de gipsita na amostra Alfa 2.

A presença de impurezas em maior quantidade na amostra Alfa 1, foi constatada pelas técnicas de fluorescência de raios-X. Ademais, através da análise termogravimétrica, observou-se que a quantidade de gipsita presente no gesso Alfa 2 está abaixo de 2% em peso. Através de análise térmica, observou-se também que tanto o gesso-alfa 1 e 2 apresentam perda de massa em torno de 0,5%, que pode ser atribuído a presença de mineral(is) agregado(s). A hipótese de esta impureza ser carbonato de cálcio não foi verificado através do DRX, pois não foram encontrados picos característicos deste material no difratograma do gesso em virtude da sua ausência ou devido ao aparelho só detectar valores fases acima de 3% em peso. A análise termo-diferencial mostrou ser uma ferramenta importante na diferenciação entre gesso-alfa e gesso-beta.

5. ENSAIOS MECÂNICOS DO GESSO-ALFA: COMPRESSÃO E FLEXÃO EM TRÊS PONTOS PÓS HIDRATAÇÃO

5.1 Introdução

A gipsita, matéria-prima do gesso, caracteriza-se por ser um material frágil com boa resistência a compressão, mas de baixa resistência à tração, flexão e ao impacto. Quimicamente as duas formas de hemidrato são iguais, porém apresentam características morfológicas diferentes. O gesso-beta é formado por cristais irregulares e porosos, enquanto que o gesso-alfa apresenta cristais com formato regulares e prismáticos, permitindo assim uma maior quantidade de cristais por unidade de volume. Essa característica da morfologia dos cristais exerce grande influência nas propriedades físicas do produto final, uma vez que, quanto maior for a presença de vazios entre os cristais, maior será a absorção de água durante o processo de hidratação e formação da pasta de gesso [46-47].

O gesso-alfa encontra maior campo de aplicação onde se faz necessário um gesso com melhores propriedades mecânicas e com menor coeficiente de absorção de água. Atualmente, seu maior campo de aplicação está relacionado à área médico-odontológica e cerâmica artística. Apesar de ser de grande interesse na construção civil em virtude das suas propriedades mecânicas, seu uso torna-se restrito devido principalmente a fatores econômicos como elevado custo desse material em comparação com o gesso-beta. Outro fator limitante a aplicação do gesso-alfa na construção civil, é o fato desse apresentar um maior tempo de pega, o que torna seu uso inadequado em aplicações como gesso para revestimento, por exemplo.

Em odontologia se faz uso tanto do gesso beta quanto do gesso-alfa, sendo o segundo em maior quantidade. O gesso-beta recebe normalmente a denominação de “Dental Plaster”, enquanto o gesso-alfa é chamado de “Dental Stone”. Algumas diferenças entre os tempos de pega (“Setting time”) e resistência mecânica para os dois tipos de gesso são dadas nas figuras 5.1 e 5.2. O gesso-alfa apresenta resistência mecânica superior ao gesso-beta, porém demora mais tempo para iniciar e finalizar o processo de endurecimentos das pastas.

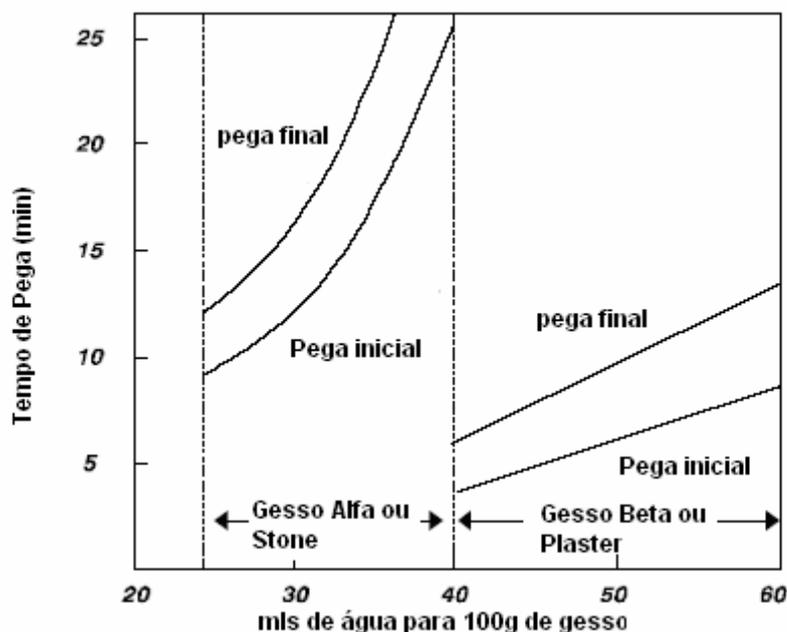


Figura 5.1 - Diferenciação entre os tempos de pega inicial e final para “dental plaster” e “dental stone” [48].

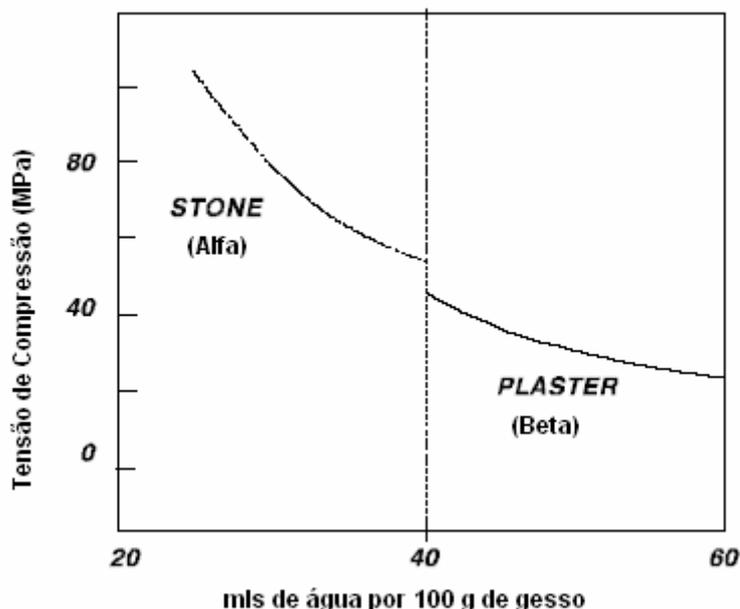


Figura 5.2 - Dados sobre a resistência mecânica do “dental plaster” e “dental stone” [48].

Uma outra larga aplicação para o gesso-alfa é na área de moldes cerâmicos. Moldes confeccionados com gesso-alfa são capazes de reproduzir com perfeição detalhes geométricos e com uma alta resistência ao cisalhamento e a abrasão, comparando ao molde de gesso-beta, o que permite o polimento ou outro trabalho mecânico na superfície. A maior resistência aos esforços mecânicos de compressão e flexão, permite também um aumento no seu tempo de utilização e a sua aplicação em diferentes segmentos.

Estudos já realizados demonstraram que o excesso de água nas pastas de gesso-beta deixa o produto final com menor resistência mecânica em virtude da maior quantidade de poros formados após a evaporação da água [23,47].

De uma forma geral, as propriedades mecânicas dos produtos de gesso dependem de fatores como a natureza dos materiais iniciais (hemidrato alfa ou beta), do processo de preparação das pastas, condições de moldagem, presença de aditivos e principalmente da consistência (relação água/gesso) [49-54].

As condições do processo de hidratação, como temperatura, tempo de mistura, consistência, presença de impurezas e de controladores de pega podem influenciar o tempo de pega (ou endurecimento) das pastas de gesso acarretando mudanças no formato dos cristais, que por sua vez, influenciam as propriedades mecânicas [55].

A busca por materiais mais leves e resistentes, aliada a grande utilização do gesso na construção civil, influenciou pesquisas com uso de cargas e fibras que visavam melhorar a resistência mecânica e diminuir a densidade dos pré-moldados [55-58]. Materiais leves, como cortiça, conferem leveza ao compósito, contudo reduzem a resistência mecânica, deficiência esta que pode ser corrigida com a adição de fibras de vidro [58]. No entanto, ao se introduzir aditivos ou elementos que visem o reforço estrutural do gesso podem ser produzidos compósitos de difícil reciclagem. Há alguns estudos que buscam a melhoria das propriedades mecânicas através da adição de pequenos grãos de gipsita ao pré-moldado, visando um aumento da densidade com redução da macroporosidade [57].

No presente capítulo estudamos a evolução das propriedades mecânicas de corpos de prova obtidos a partir de pastas formadas de gesso-alfa e gesso-beta,

com a adição de diferentes quantidades de gipsita em pó. Além dos ensaios mecânicos de compressão e flexão a três pontos, foi realizado um estudo microestrutural utilizando as técnicas de infravermelho e microscopia eletrônica de varredura.

5. 2 - Materiais e Métodos

Os materiais foram fornecidos por três fabricantes diferentes do Pólo Gesseiro do Araripe, designados pelas siglas E1, E2 e E3. Com tais materiais foram confeccionados corpos de prova a partir das misturas de gesso-alfa + gipsita e gesso-beta + gipsita. A empresa E1 forneceu a gipsita Johnson e os gessos do tipo Alfa 1 e Beta 1, destinados à aplicação em moldes cerâmicos. A empresa E2 forneceu o gesso Alfa 2 utilizado para aplicações odontológicas e a empresa E3 forneceu o gesso Beta 2 destinado a revestimento.

As matérias-primas foram submetidas aos ensaios de tempo de pega e viscosidade de espriamento. O primeiro ensaio foi baseado na NBR 12128 [60]. Para o ensaio de viscosidade utilizou-se um tubo colocado sobre uma placa de vidro, onde estavam marcados círculos concêntricos. O tubo (volume de 63 cm³) foi preenchido completamente com a massa preparada, e depois erguido permitindo o espalhamento da massa sobre a placa de vidro. A medida do espalhamento sobre a placa de vidro é um índice da viscosidade [19].

Neste trabalho foram utilizadas as consistências água / gesso (a/g) entre 0.75 e 1 para as misturas de gesso-beta e de 0.5 a 0.7 para as de gesso-alfa. Estas consistências foram ajustadas a fim de se manter uma boa trabalhabilidade, conforme está indicado na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Tempo de Preparo das Pastas de Gesso/Gipsita

| Frações (%) de gipsita / gesso | Gesso Tipo Beta – Gips | | | | | Gesso Tipo Alfa – Gipsita | | | | |
|--------------------------------|------------------------|----------------|-------------|-------------|--------------|---------------------------|----------------|-------------|-------------|--------------|
| | Cons. (a/g) E1 | Cons. (a/g) E3 | T. Polv (s) | T. Rep. (s) | T. Agit. (s) | Cons. (a/g) E1 | Cons. (a/g) E2 | T. Polv (s) | T. Rep. (s) | T. Agit. (s) |
| 0-100 | 0.75 | 0.75 | 60 | 120 | 60 | 0,5 | 0.5 | 60 | 60 | 60 |
| 10-90 | 1 | 0.85 | 15 | 45 | 30 | 0,6 | 0.5 | 60 | 60 | 60 |
| 20-80 | 1 | 0.9 | 15 | 30 | 15 | 0,6 | 0.5 | 60 | 30 | 30 |
| 30-70 | 1 | 0.9 | 15 | 30 | 15 | 0,7 | 0.6 | 15 | 15 | 15 |
| 40-60 | 1 | 0.9 | 15 | 30 | 15 | 0,7 | 0.6 | 15 | 15 | 15 |
| 50-50 | 1 | 0.9 | 15 | 30 | 15 | 0,7 | 0.7 | 15 | 15 | 30 |
| 60-40 | * | * | * | * | * | 0,7 | * | 15 | 15 | 30 |
| 70-30 | * | * | * | * | * | 0,6 | * | 150 | 15 | 30 |

Nota: Cons. = Consistência; T. Polv. = Tempo de Polvilhamento; T. Rep.= Tempo de Repouso, T. Agit.= Tempo de Agitação. * os corpos de prova a verde não tinham resistência mecânica

Foram produzidas 26 pastas de gesso, partindo-se de uma massa considerada como referência (100% de gesso-alfa ou beta), aumentando-se gradativamente a massa de gipsita adicionada em frações de 10% . A quantidade máxima de gipsita, que permitiu uma boa trabalhabilidade da pasta, foi de 50% em massa para as

misturas com gesso-beta e 70% para as de gesso-alfa. Esse procedimento foi adotado para os dois tipos de gesso-alfa e de gesso-beta.

Baseada na NBR 12128 foram preparados a pasta de referência de gesso-beta, que consiste na homogeneização dos componentes em pó; polvilhamento sobre a água durante 1 minuto; repouso da suspensão por 2 minutos e mistura da pasta durante 1 minuto (através de misturador mecânico). No entanto, para as outras misturas foram necessárias alterações nos tempos de polvilhamento, repouso e mistura, em relação ao que é indicado pela norma, devido a gipsita atuar como acelerador de pega. Os tempos utilizados no preparo das pastas com diferentes frações de gesso/gipsita são indicados na Tabela 5.1.

Para confecção dos corpos de prova, utilizados nos ensaios de compressão e flexão, foram utilizados moldes em acrílico cuja fabricação foi realizada no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco, Recife – PE. As dimensões de $40 \times 40 \times 40 \text{ mm}^3$ foram utilizadas para os corpos de prova destinados aos ensaios de compressão e as de $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$ para os corpos de prova destinados aos ensaios de flexão. Para cada pasta foram confeccionados 6 corpos de prova para o ensaio de flexão e 6 para o ensaio de tração, perfazendo um total de 312 corpos de prova.

Logo após a mistura das pastas, os moldes foram preenchidos em 2 camadas para evitar o aprisionamento do ar na pasta durante a operação. A compactação das camadas e retirada de possíveis bolhas de ar aprisionadas foi efetuada manualmente com golpes de espátula dentro da pasta ainda fluida. Após o início da pega, o molde foi nivelado com auxílio de uma espátula. Para cada fração da mistura gesso / gipsita foram feitos seis corpos de prova para o ensaio de compressão e seis para o ensaio de flexão.

Ao término da reação exotérmica da pasta de gesso, cujo final foi observado aproximadamente 15 min depois do preparo, foi feita a desmoldagem. Este tempo foi suficiente para que os corpos de prova adquirissem resistência razoável para serem manuseados. Com o intuito de simular a condição a que os pré-moldados estariam sujeitos após a desmoldagem na fábrica, os corpos de prova ficaram expostos ao sol, vento e a variações de umidade e temperatura do ambiente, conforme o processo de secagem dos pré-moldados fabricados na Região de Araripina – PE.

Ao completarem 24 e 48 horas de confecção, os corpos de prova foram pesados a fim de se observar a perda de água e a estabilização da massa. As dimensões de cada corpo de prova foram medidas antes e após a secagem utilizando-se um paquímetro com precisão de 0.05mm. Com base nas dimensões dos corpos de provas secos foram calculados os volumes utilizados posteriormente no cálculo da densidade junto com a massa obtida após a desidratação de 48 horas.

De acordo com a norma ISO 3051 foi realizado o ensaio de resistência a flexão [61] e segundo a norma NBR 12129 o ensaio de compressão [62]. Utilizou-se para o ensaio uma máquina de ensaio universal EMIC.

Logo após os ensaios mecânicos, foram feitas as análises de espectroscopia de infravermelho e microscopia eletrônica de varredura dos blocos de gesso alfa e beta com maiores e menores concentrações de gipsita. Para análise do infravermelho confeccionou-se pastilhas (1mg da amostra e 150 mg de KBr), colocando-se a mistura em pó numa prensa e aplicando-se uma carga de 5 toneladas. Formadas as pastilhas, submeteu-as ao espectrofotômetro FTIR da Bruker - IFS-66, resolução 2cm^{-1} , na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} .

Paralelamente foram feitas análises da microestrutura utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM 5600 LV.

5. 3- Resultados e Discussão

Na tabela 5.2 são mostrados os valores das tensões de compressão e flexão para as amostras de gesso-alfa e também para o gesso-beta para efeito de comparação.

Tabela 5.2 – Valores das tensões de compressão e flexão para as amostras de gesso sem adição de gipsita.

| Amostra | Tensão de Compressão [MPa] | Tensão de Flexão [MPa] |
|---------------|----------------------------|------------------------|
| Alfa 1 | 15,6 | 4,8 |
| Alfa 2 | 19,6 | 4,9 |
| Beta1 | 6,0 | 3,4 |
| Beta 2 | 7,5 | 3,2 |

A análise dos resultados obtidos nos ensaios mecânicos dos corpos de prova mostrou que os valores das tensões de compressão para o gesso Alfa 2, contendo resquíio de gipsita, é 4 MPa superior em relação do gesso Alfa 1, mas não observou-se diferença nas tensões de flexão. Esta diferença nos valores de tensão de compressão pode estar relacionada com o processo de obtenção do gesso-alfa. Para o gesso-beta da empresa E2 a tensão de compressão é 20 % superior ao obtido para o gesso-beta fornecido pela empresa E3.

As figuras 5.3 à 5.6 apresentam os gráficos gerados a partir dos resultados obtidos nos ensaios de compressão e flexão em três pontos para as diferentes pastas de gesso-alfa e beta com adição de gipsita. Na figura 5.3 as misturas gesso-alfa / gipsita da empresa E1 mostra os resultados das densidades, tensões de flexão e compressão em função da porcentagem de gipsita adicionada a mistura, revelando uma redução dos valores para ambas tensões a medida que se aumenta a quantidade de gipsita. Os valores das densidades também sofrem uma redução até a mistura com 50 % de gipsita, apresentando logo em seguida um aumento. Atribui-se esse aumento de densidade ao fato da gipsita passar a ser o componente em maior proporção. No gráfico do gesso Alfa 2 (Fig 5.4) pode ser verificado um comportamento semelhante ao apresentado para Alfa 1 em termos de redução das propriedades mecânica com a adição de até 50% de gipsita.

As duas amostras de gesso-beta também tiveram suas propriedades mecânicas reduzidas em função do aumento de gipsita, sendo que suas densidades passaram a aumentar em função do percentual de gipsita adicionada para valores a partir de 40% (Fig. 5.5 e 5.6).

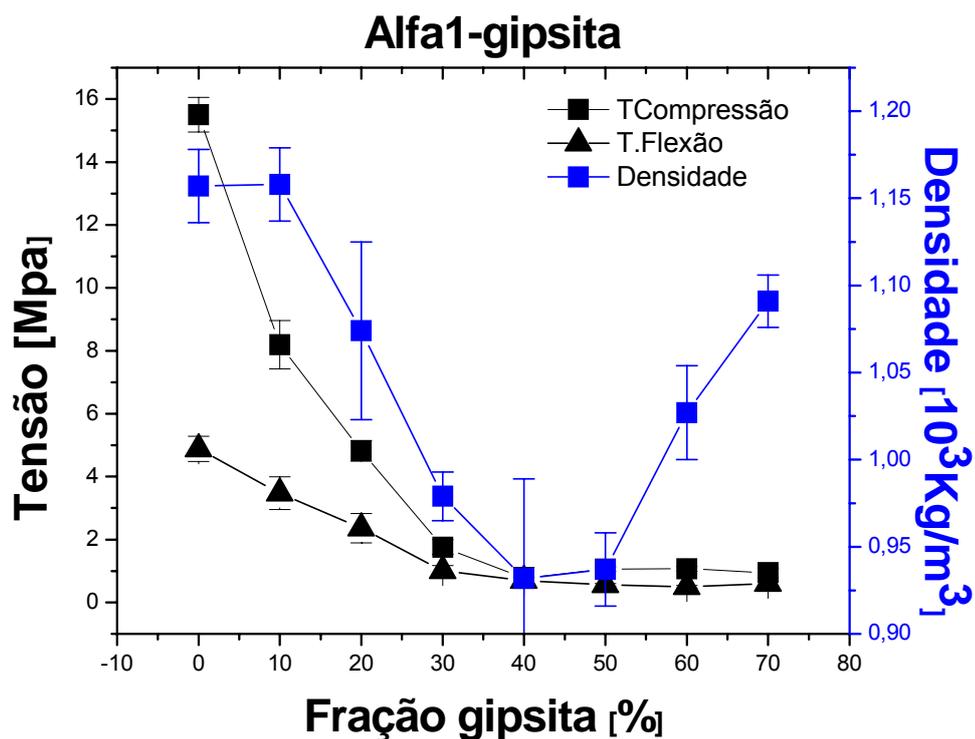


Figura 5.3 - Relação entre densidade, tensão de flexão, e tensão compressão em função da adição de gipsita ao gesso Alfa 1.

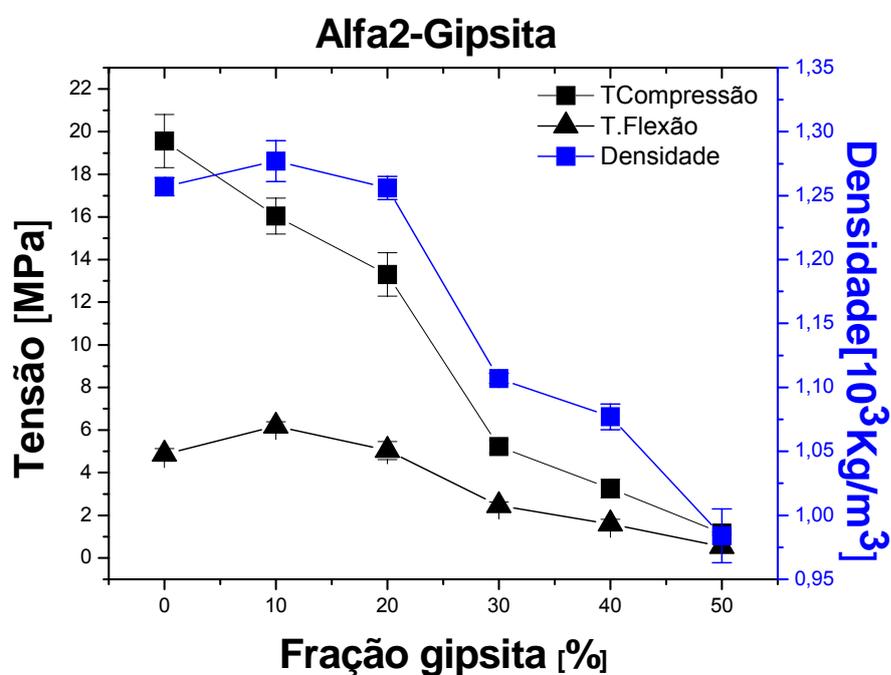


Figura 5.4 - Relação entre densidade, tensão de flexão, e tensão compressão em função da adição de gipsita ao gesso Alfa 2.

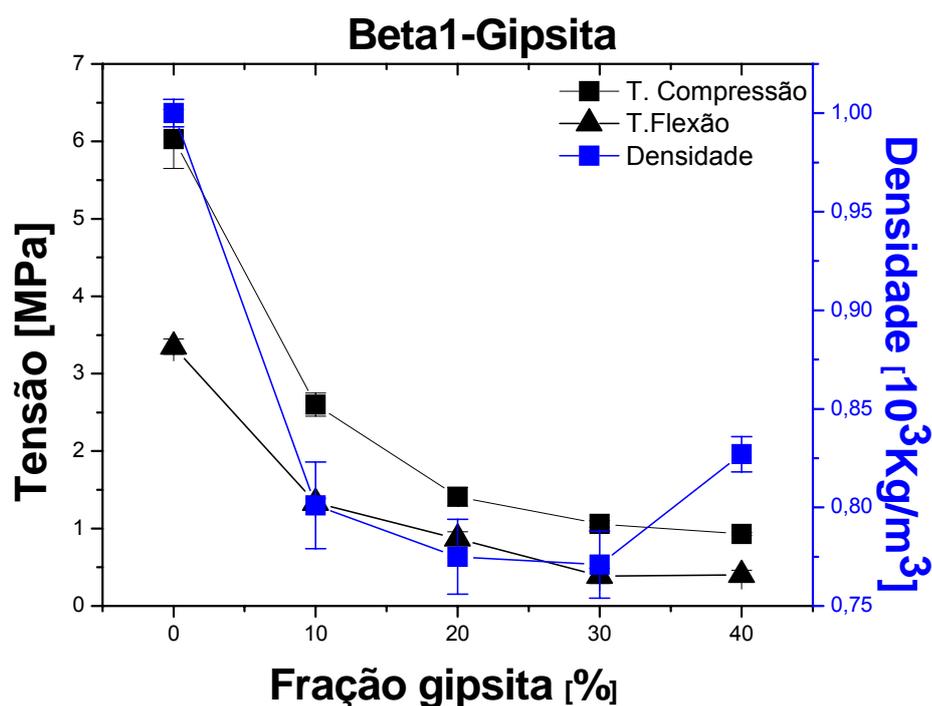


Figura 5.5 - Relação entre densidade, tensão de flexão, e tensão compressão em função da adição de gipsita ao gesso Beta1 .

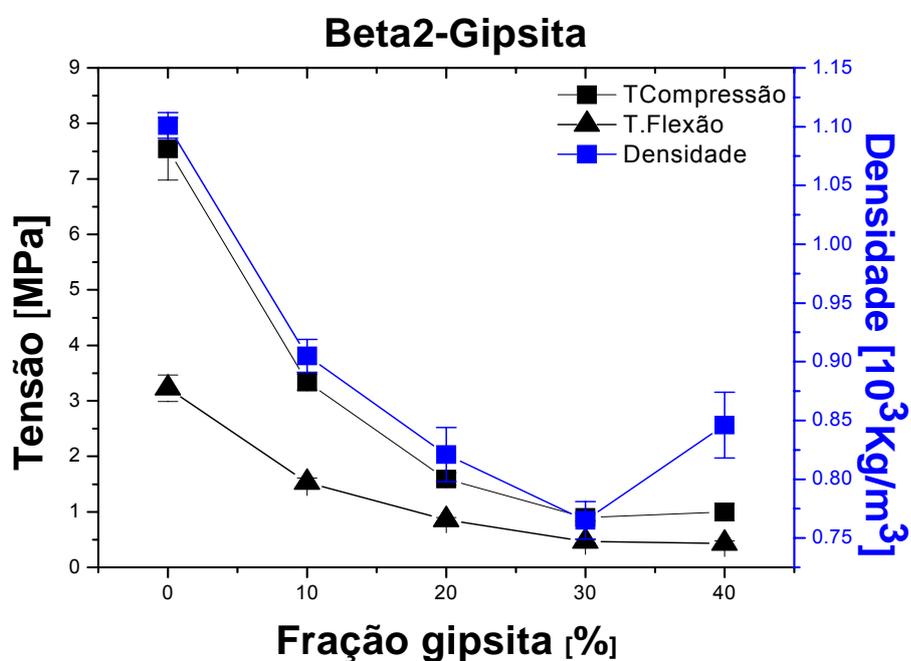


Figura 5.6 - Relação entre densidade, tensão de flexão, e tensão compressão em função da adição de gipsita ao gesso Beta 2.

A Figura 5.7 mostra os resultados da análise de FTIR na faixa de 4000 a 3100 cm^{-1} , ou seja, banda de vibração por estiramento da água. Observa-se que as

misturas gesso-alfa e beta hidratadas mostraram as bandas de gipsita, como já era esperado, não apresentando nenhuma variação do espectro em função da quantidade de gipsita adicionada. Na análise das matérias-primas (Figura 5.8), observou-se bandas características da gipsita presentes em maior quantidade no espectro do gesso-alfa (3486 e 3404 cm^{-1}).

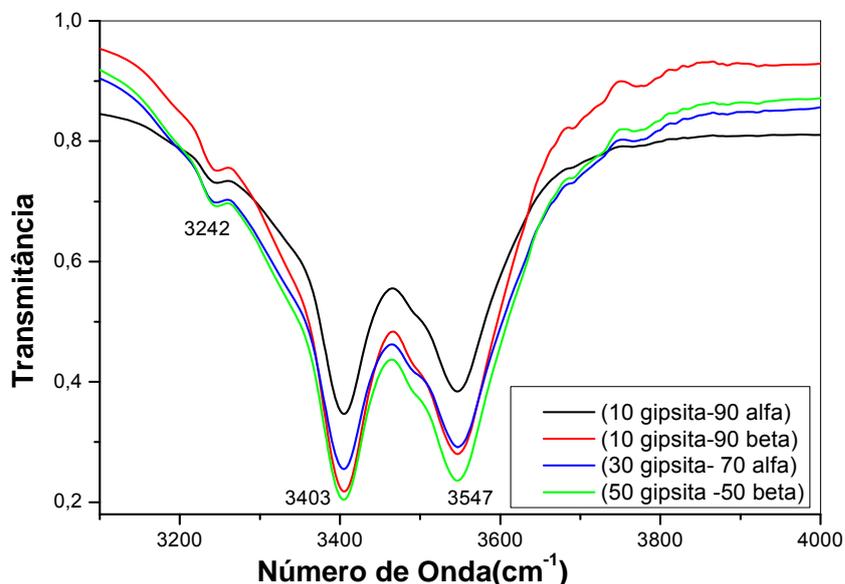


Figura 5.7- Espectros de Infravermelho das misturas alfa/gipsita e beta/gipsita em diferentes concentrações.

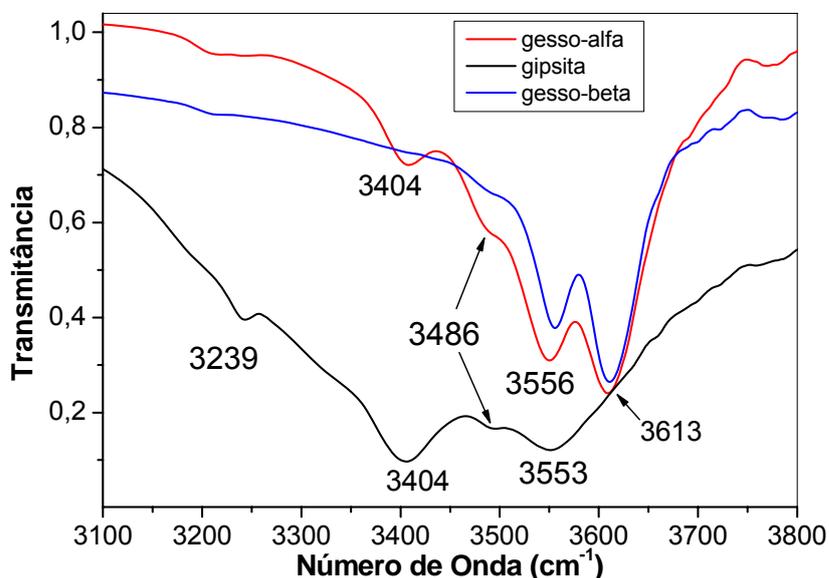


Figura 5.8 - Espectros de Infravermelho das matérias-primas .

Os resultados obtidos através da microscopia eletrônica de varredura (figura 5.9) para as amostras de matéria prima não mostraram grande diferenças, uma vez que os mesmos encontravam-se já na forma de pó moído. A análise dos blocos (fig 5.10) mostra que com o aumento da gipsita ocorreu uma alteração no formato dos cristais, que se tornaram mais largos e com formatos mais irregulares, o que é mais evidente no caso do gesso-beta (Figuras 5.10c e 5.10d). O pó de gipsita atua como

impureza interferindo na formação dos cristais, de modo a se obter estruturas de formatos irregulares que não apresentam boa compactação, o que promove a redução das propriedades mecânicas.

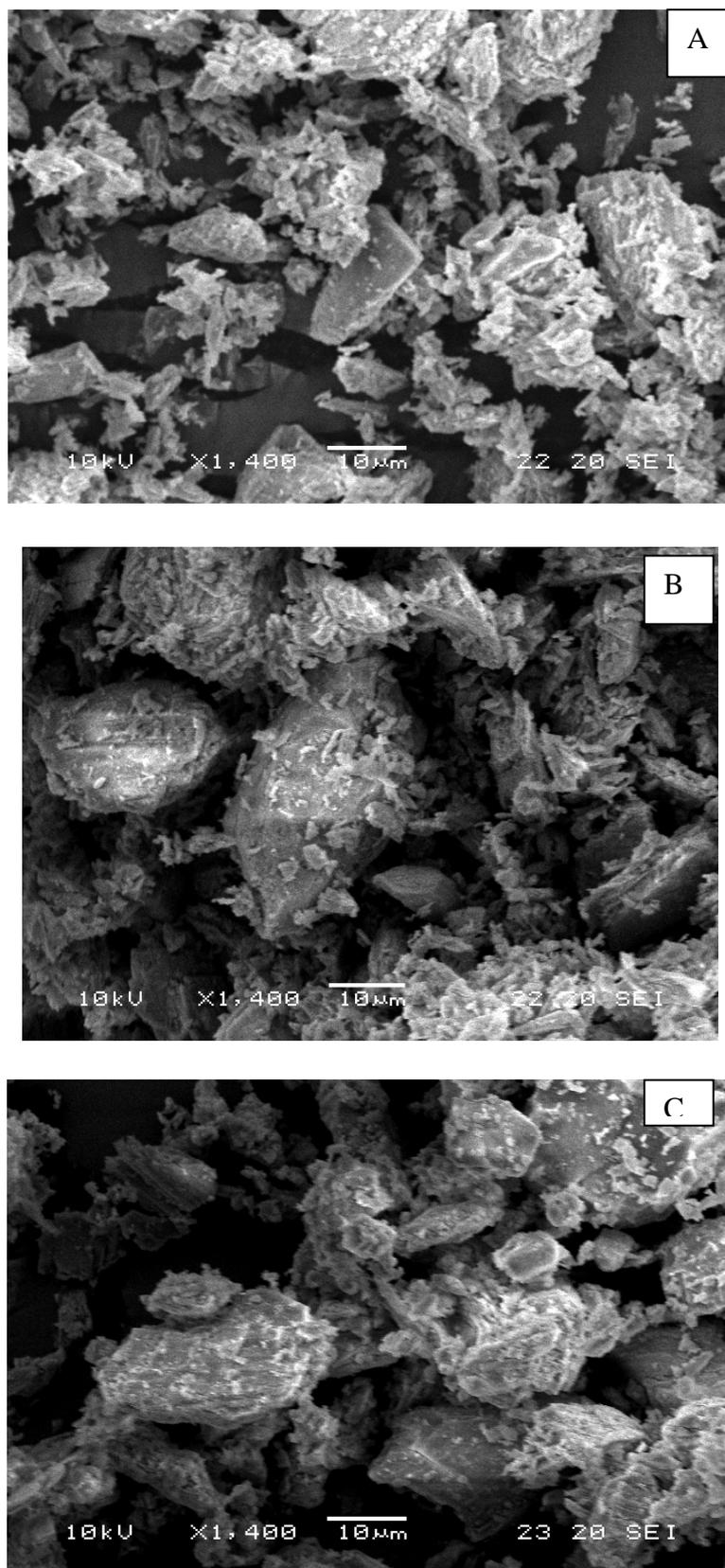


Fig. 5.9 - Microestrutura do pó de gesso-alfa (a), gesso-beta (b) e gipsita (c)

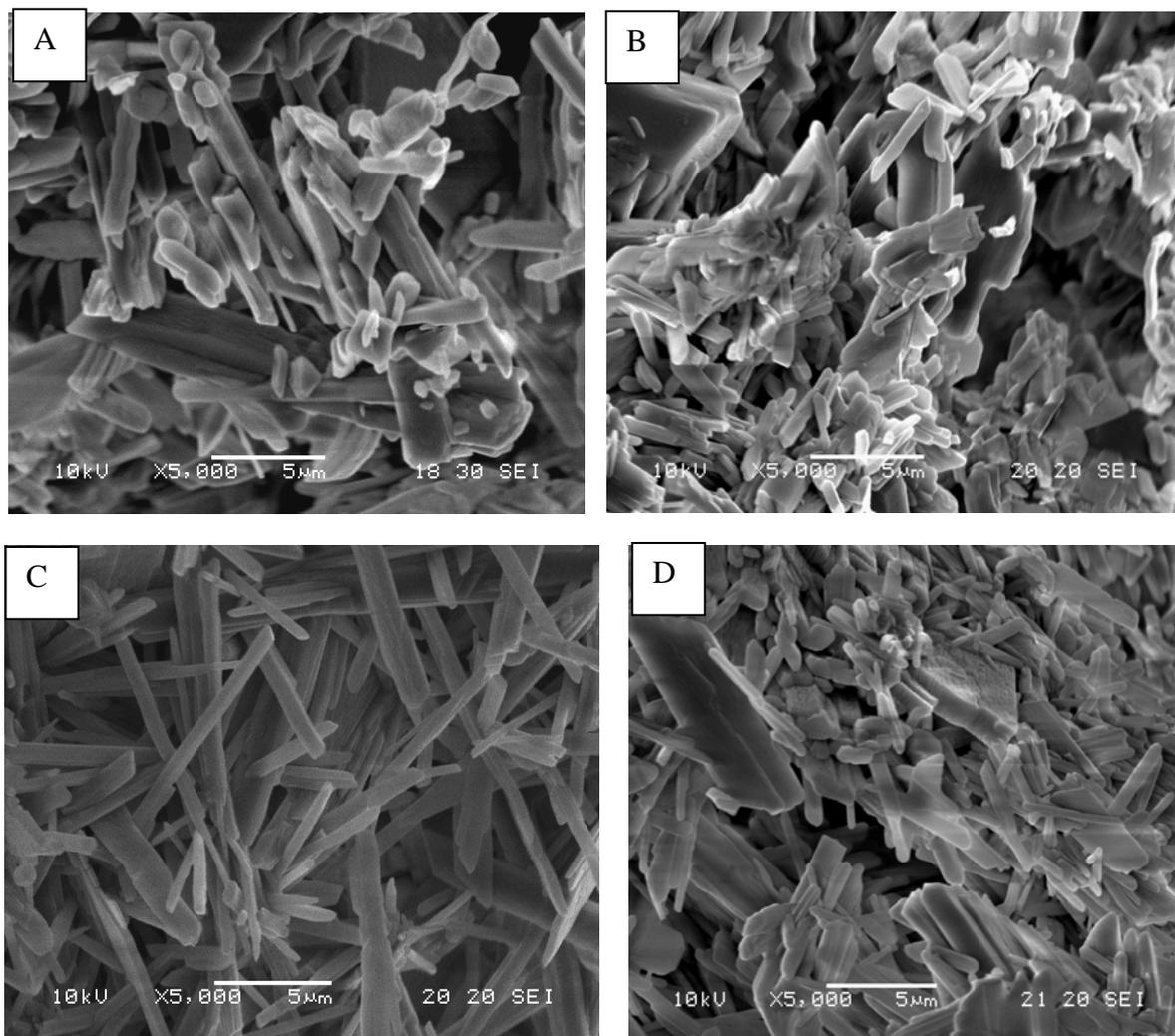


Figura 5.10 - Microestrutura do gesso-alfa com 10% (a) e 70% (b) de gipsita, e do gesso-beta com 10% (c) e 50 % (d) de gipsita adicionada.

A presença de gipsita no gesso Alfa 2 apresentou uma resistência à compressão mecânica maior que corpo de prova preparado a partir de gesso Alfa 1. Esta diferença atribuímos ao processo de produção do gesso alfa, uma vez que a matéria-prima é a mesma. Por outro lado, pode ser que exista um valor de consistência para o gesso-alfa 1 que atinja uma maior resistência à compressão.

Por outro lado, a adição de gipsita, ao contrário do que ocorre no estudo de GMOUH, reduziu a resistência mecânica dos blocos de gesso-alfa e de gesso-beta. Atribuímos essa diferença nos resultado ao fato de GMOUH ter trabalhado com a gipsita na forma de grãos maiores e o que diminuiria sua ação como núcleos de crescimento devido a menor área específica. Outro fator seria a questão dos corpos de prova no experimento de GMOUH terem ficado sob pressão durante o processo de cura o que ajudaria a diminuir a porosidade na secagem.

6. CONCLUSÃO

A caracterização das amostras de gesso-alfa estudadas pela técnica de difração de raios-X de alta resolução indicou as duas amostras como sendo um sulfato de cálcio desidratado apresentando 0,62 moléculas de água de cristalização ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,62\text{H}_2\text{O}$), enquanto que o gesso-beta apresenta 0,5 moléculas de água.

O cálculo teórico da perda de água para gesso alfa obtido pelo processo seco (Alfa 2) e gesso-beta na análise termogravimétrica, vai de encontro aos resultados de difração de raios-X, porém para o gesso-alfa obtido pelo processo hidrotérmico (Alfa 1) o resultado não foi compatível.

A análise com espectroscopia de infravermelho indicou também maior quantidade de água de cristalização no gesso-alfa, que pode ser notada através da maior largura na banda de absorção do grupo OH na região de $3600\text{-}3400\text{cm}^{-1}$.

Resquícios de gipsita foram observados no gesso Alfa 2 (processo a seco) através das técnicas de DRX e espectroscopia de infravermelho.

Os resultados dos ensaios compressão dos blocos de gesso hidratado, mostram que a adição de gipsita ao gesso causa uma redução na densidade do produto final acompanhada de uma redução das propriedades mecânicas, sendo portanto sua presença prejudicial a resistência mecânica do produto hidratado. O gesso-alfa obtido pelo processo a seco (Alfa 2), apresentou melhores resultados de resistência mecânica mesmo apresentando resquícios de gipsita na sua composição.

A menor resistência mecânica do gesso alfa hidrotérmico (Alfa 1) pode ser atribuída a uma consistência ainda diferente do ideal no preparo das pastas e também em relação a maior quantidade de impurezas presentes no material como verificado por espectroscopia de fluorescência de raios-X e termogravimétrico.

Através da análise térmica detectamos uma perda de massa referente a impurezas nas amostras de gesso e gipsita entre as temperaturas de 600 a 700°C , inicialmente suposta como sendo carbonato de cálcio, porém essa hipótese não foi constatada através das outras técnicas.

A presente dissertação ainda confirmou a eficiência da técnica de espectroscopia por reflexão difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS) na caracterização de pós de gesso e gipsita por apresentar maior quantidade de bandas de absorção e com maior intensidade.

Confirmamos também a possibilidade de utilizar a análise termo-diferencial como um método de diferenciar o gesso-alfa do gesso-beta.

REFERÊNCIAS

1. SUMÁRIO MINERAL. República Federativa do Brasil, Ministério da Infra-estrutura, Secretaria Nacional de Minas e Metalurgia e Departamento Nacional de Produção Mineral, Brasília, 2004.
2. SANTOS, V. A. Fundamentos sobre processo de produção do gesso a partir da desidratação térmica da gipsita. Recife, PEDITEC-ITEP-DQ/UNICAPDEQ/UFPE, 1998.
3. ANGELERI, F.B.; CARDOSO, S.R.F.; SANTOS, P.S., As Gipsitas Brasileiras e Sua Aplicação como Gesso na Indústria Cerâmica. Parte I - *Cerâmica* 28 (156) p.471 – 479, 1982.
4. PEREIRA, E.B. – Perfil Analítico da Gipsita. Ministério das Minas e Energias. Departamento Nacional da Produção Mineral, Rio de Janeiro, Boletim nº15 19p – 1973.
5. BUSHUEV, N. N.; BORISOV, V. M.: *Russ. J. Inorganic. Chemical.* 27 p. 341 – 343, 1982
6. KUZEL, H. J.; HAUNER, M.: *Zement-Kalk-Gips* 40 p.628 – 632, 1987
7. LYRA SOBRINHO, A.C.P. – O Mercado de Gipsita e Gesso no Brasil – Prossiga MCT/CNPq/ IBCT- <http://www.prossiga.br/gesso>
8. ZÜRZ, A.; ODLER, I.; THIEMANN, F.; BERGHÖFER, K, Autoclave-Free Formation of α -Hemidrate Gypsum, *J. American Ceramic Soc.*, 74 (5), p.1117-1124, 1991
9. COSTA E SILVA, A.C.G. – Contribuição ao Estudo Termocinético do Processo Reacional de Formação do Gesso-Alfa em Meio Aquoso – Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de Pernambuco, Recife 2001.
10. SENAI (1998) – Tecnologia do Gesso. DR. PE. DITEC/DET. Recife, 1998. 28 p.il.
11. KUNTZE, R.A. – The Chemistry and Technology of Gypsum, A symposium sponsored by ASTM Committee C-11 on Gypsum and Related Building Materials And Systems, Atlanta, GA, Abril 1983.
12. SUPERGESSO http://www.supergesso.com.br/supergesso_alpha.htm acesso dia 17-05-2005
13. GUPSOS S.A. – Plaster Egeining – Catálogo de equipamentos, France, s.n.t.
14. RUTENIUM - <http://www.rutenium.com.br/> - acesso 05/02/2005
15. SATAVA, V., Kinetics of dehydration of gypsum in liquid water, *Zem.-Kalk-Gips*, 20 (8), p. 343-344, 1971.

16. BOBROV, B.S.; ROMASHKOV, A.V.; ANDREEVA, E.P., Mechanism of formation and growth of gypsum alpha-hemidrate crystals, *Inorganic Material*, 23 (3) p. 437-439, 1987.
17. LYRA SOBRINHO, A.C.P; Amaral A.J.R.; Dantas, J.O.C.; Dantas, J.R.A – Gipsita in Balanço Mineral Brasileiro 2001- DNPM. Brasília 2002.
18. KARNI, J.; KARNI, E. Gypsum in construction: origin and properties. *Materials and Structure*, n. 28, p. 92-100, 1995.
19. ANGELERI, F.B.; CARDOSO, S.R.F.; SANTOS, P.S., As Gipsitas Brasileiras e Sua Aplicação como Gesso na Industria Cerâmica. Parte IV - *Cerâmica* 29 (163) p.177 – 168, 1983.
20. COQUARD, P., BOISTELLE, *Journal of Rock Mechanics and Mining Science & Geomechanics*, 31, p.517- 524. (1994).
21. ANGELERI, F.B.; CARDOSO, S.R.F.; SANTOS, P.S., As Gipsitas Brasileiras e Sua Aplicação como Gesso na Industria Cerâmica. Parte III - *Cerâmica* 29 (163) p.93 – 112, 1983
22. BADENS E., VEESLER S., BOISTELLE R., CHATAIN D. - Relation between Young's Modulus of set plaster and complete wetting of grain boundaries by water. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 156, Issues 1-3, 15, p.373-379 - October 1999
23. COQUARD, P.; BOISTELLE, R. – Water and Solvent Effects on the Strength of Set Plaster – *Int. J. Rock Mech. Min. Science*, 31, p.517-524, (1991).
24. COQUARD, P., BOISTELLE, R., AMATHIEU, L., BARRIAC, P., *Journal of Materials Science*. 29, p. 4611- 4617 (1994)
25. COLTHUPS, N.B., *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 2a. Ed, Academic Press, 1975.
26. CONLEY, R.T., *Infrared Spectroscopy*, Allyn and Bacon, 1966.
27. PRADO, R.J., Análise das Propriedades Químicas, Morfológicas e Estruturais de Filmes Finos de α -Si_{1-x}C_x:H depositados por PECVD, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo – Instituto de Física, São Paulo (2001).
28. CANEVAROLO JR, S.V., Técnicas de Caracterização de Polímeros, Ed Artiber, Coordenação Editorial, ABPol, São Paulo (2004).
29. FTIR - www.sorocaba.unesp.br/gpm/ftir.htm - acesso dia 17-06-2005.
30. ABB Inc, FTLA 2000 – Series Laboratory FT-IR Spectrometers Reference Manual – Canada, November de 2002.
31. HUGHES, T.L.; METHVEN, C.M.; JONES, T.G.L.; PELHAM, S.E.; FLETCHER P.; HALL, C. “ Determining Cement Composition by Fourier Transform Infrared Spectroscopy”, *Advn Cem. Bas. Mat*, (2) 91-104 (1995)

32. ARMAROLI, T.; BÉCUE, T.; GAUTIER, S. – Diffuse Reflection Infrared Spectroscopy (DRIFTS): Application to the in situ Analysis of Catalysts. – Oil & Gas Science and Technology – 59, (2004), 2 – pp 215-237
33. BUENO, W.A. Manual de Espectroscopia Vibracional, Ed. McGraw-Hill – 1990
34. KAZUO, N. – “Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds” Ed. A Wiley-Interscience Publication - 5^a. Edição 1997 p. 199
35. CALLISTER Jr, W.D – Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução Ed. LTC – 5^a edição. P. 02-03 (2002).
36. CULLITY, DAVID. B. Elements of X-Ray Diffraction, Addison – Wesley Publishing Company, INC, 2th Edition, Indiana, USA, 1978.
37. BLEICHER, L.; SASAKI, J.M. – Introdução à Difração de Raios-X em Cristais, Universidade Federal do Ceará, Setembro 2000.
38. BERTIN, E.P. Principles and practices of X-ray Spectrometric Analysis – London: Plenum Press, 1079 p, 1975.
39. LEDERER, C.M.; HOLLANDER, J.M.; PERLMAN, I., Table of Isotopes, 6a. ed. New York
40. LEICESTER, F.H.; SIMPSON, S.G., ELLIS, D.W., Calculations of Analytical Chemistry, McGraw-Hill Book Company, Seventh edition, pp 378-380, 1960.
41. CHANG, H.; HUANG, P.J.; HOU, S.C.– Application of thermo Raman Spectroscopy to study dehydration of CaSO₄.2H₂O and CaSO₄.0.5H₂O – Materials Chemistry and Physics, 58 – p 12-19. (1999)
42. MANDAL, K.P.; MANDAL, T.K.- “Anion water in gypsum (CaSO₄.2H₂O) and hemihydrate (CaSO₄.1/2H₂O)” (2002) - Cement and Concrete Research, Volume 32, Issue 2, Pages 313-316
43. KLOPROGGE, J.T.; FROST, R.L. - “Raman microscopy at 77 K of natural gypsum CaSO₄.2H₂O.”- Journal of Materials Science Letters 19 p 229-231 (2000)
44. SMITH, BRIAN C.- “Infrared spectral interpretation: a systematic approach” Ed CRC Press -1999.
45. RAMACHANDRAN, V.S.; PAROLI, M.R.; BEAUDOIN, J.J; DELGADO, A.H., Gypsum and Gypsum Products in Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials – Noyes Publications – Norwich, New York.
46. SATAVA, V., Sprechaal Keramik, Glas, 103 (1970) 792-798
47. SINGH, M., GARG, M., Cement and Concrete Res. 26, p. 449-456, (1996).

48. RAY, N. – Dental Plaster e Stone in Dental Materials Science, (2) p 18-27 University Dental School & Hospital, Wilton, Cork, IRELAND, 1988.
49. DALUI, S.K., ROYCHOWDHURY, M., PHANI, K.K., J. Mater. Sci. 31, p.1261-1263, (1996).
50. LEWRY, A.J., WILLIAMSON, J., J. Mater. Sci. 29 (1994) p.5279-5284
51. JEULIN, D., MONNAIE, P., PERONNET, F., Cement Concrete Composites 23, p.299-311, (2001).
52. GMOUH, A., SAMDI, A., MOUSSA, R., Silicates Ind. Ceram. Sci. Technol., 65 (7 -8), p.87-91, (2000).
53. HERNÁNDEZ, O., F., OTEIZA, I., DE VILLANUEVA, L., Composite Struct. 22, p.123-137, (1992).
54. STAV, E., Bentur, A., Kohn, D.H., Advances in Cement Research, 4, p. 57-60, (1991/92).
55. ANTUNES, R.P.N., Estudo da Influência da Cal Hidratada nas Pastas de Gesso, Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo (1999)
56. JOSHI, R., J. THOMAS, J., ADAM, R., J. Mater. Civil Eng. 4 , p.212-225, (1992).
57. GMOUH, A., SAMDI, A., MOUSSA, R., GOMINA, M., Silicates Ind. Ceram. Sci. Technol. 66 (5-6), p.61-66, (2001).
58. EVE, S., GOMINA, M., GMOUH, A., SAMDI, A., MOUSSA, R., Orange, G., J. Eur. Ceram. Soc. 22 , pg. 2269-2275, (2002)
59. SINGH, M., GARG, M., J. Cement Concrete Res. 23 , p.213-219, (1993).
60. ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas. Gesso para Construção – Determinação das Propriedades Físicas da Pasta, ABNT 12128 (1991)
61. INTERNATIONAL Organization for Standardization. Gypsum Plaster: determination of mechanical properties, ISO 3051 (1974).
62. ABNT -Associação Brasileira de Normas Técnicas. Gesso para Construção – Determinação das Propriedades Mecânicas, ABNT 12129 (1991)