

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E HUMANAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM NANOCIÊNCIAS E MATERIAIS
AVANÇADOS

Heloísa Cristina Fernandes Cordon

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE
RECICLAGEM DE DIFERENTES FORMAS DE GESSO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados da Universidade Federal do ABC como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Nanociências e Materiais Avançados. Linha de Pesquisa: Materiais Funcionais.

Orientador: Prof. Dr. Fabio Furlan Ferreira

Co-orientador: Prof. Dr. Vanderley Moacyr John

Santo André – SP

2017

Heloísa Cristina Fernandes Cordon

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE
RECICLAGEM DE DIFERENTES FORMAS DE GESSO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados da Universidade Federal do ABC como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Nanociências e Materiais Avançados. Linha de Pesquisa: Materiais Funcionais.

Orientador: Prof. Dr. Fabio Furlan Ferreira

Co-orientador: Prof. Dr. Vanderley Moacyr John

Santo André – SP

2017

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do ABC
Elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da UFABC
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Fernandes Cordon, Heloisa Cristina

Caracterização estrutural e avaliação do processo de reciclagem de diferentes formas de gesso / Heloisa Cristina Fernandes Cordon. — 2017.

229 fls. : il.

Orientador: Fabio Furlan Ferreira

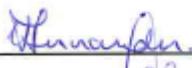
Coorientador: Vanderley Moacyr John

Tese (Doutorado) — Universidade Federal do ABC, Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, Santo André, 2017.

1. gesso. 2. gesso reciclado para construção civil. 3. difração de raios X por policristais. 4. refinamento de Rietveld. 5. refinamento paramétrico de Rietveld. I. Furlan Ferreira, Fabio. II. Moacyr John, Vanderley. III. Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, 2017. IV. Título.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca no dia da defesa, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

Santo André, 27 de JULHO de 2017.

Assinatura do autor: _____ 

Assinatura do orientador: _____ 

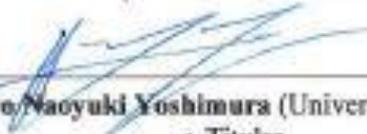


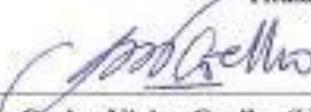
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Fundação Universidade Federal do ABC
Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados
Avenida dos Estados, 5001 – Bairro Santa Teresinha – Santo André – SP
CEP 09210-580 - Fone: (11) 4996-0017
ppg.nanomat@ufabc.edu.br

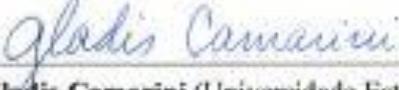
FOLHA DE ASSINATURAS

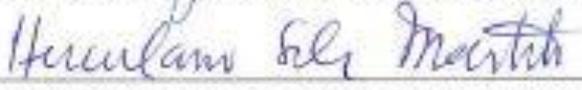
Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado da candidata Heloisa Cristina Fernandes Cordon, realizada em 30 de junho de 2017:


Prof.(a) Dr.(a) **Fabio Furlan Ferreira** (Universidade Federal do ABC) – Presidente


Prof.(a) Dr.(a) **Humberto Naoyuki Yoshimura** (Universidade Federal do ABC) – Membro Titular


Prof.(a) Dr.(a) **Antonio Carlos Vieira Coelho** (Universidade de São Paulo) – Membro Titular


Prof.(a) Dr.(a) **Gladis Camarini** (Universidade Estadual de Campinas) – Membro Titular


Prof.(a) Dr.(a) **Herculano da Silva Martinho** (Universidade Federal do ABC) – Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) **Luiz Fernando Grespan Setz** (Universidade Federal do ABC) – Membro Suplente

Prof.(a) Dr.(a) **Flavio Machado de Souza Carvalho** (Universidade de São Paulo) – Membro Suplente

Prof.(a) Dr.(a) **Giulliana Mondelli** (Universidade Federal do ABC) – Membro Suplente

Prof.(a) Dr.(a) **Sérgio Cirelli Angulo** (Universidade de São Paulo) – Membro Suplente

À minha família:
Bernardo, Fábio, Janete e João Sidney

Agradecimentos

A Deus, em primeiro lugar, por ter me dado o dom da vida.

Ao professor Dr. Fabio Furlan Ferreira, por aceitar o desafio de se aventurar nos materiais de construção civil e me orientar com muita dedicação.

Ao professor Dr. Vanderley Moacyr John, pela sugestão de tema e apoio desde os meus primeiros passos no mestrado.

Ao professor Dr. Derval dos Santos Rosa, por me aceitar inicialmente como orientanda para ingresso no programa de doutorado.

Ao professor Dr. Marcio Joaquim Estefano de Oliveira, por me apresentar o empolgante mundo dos materiais de construção civil nas aulas de graduação.

À Escola de Engenharia Mauá, que me formou como Engenheira Civil e forneceu apoio financeiro para a realização de alguns ensaios e bolsas de estudo de alunos de iniciação científica envolvidos no projeto.

À Dra. Fanny Nascimento Costa, por toda a ajuda nestes anos de experimentos e pesquisa.

Aos colegas do grupo de pesquisa: Juliana, Letícia e Vânia pelo companheirismo, e Amanda, Kelly, Laysa e Rafael, pela ajuda com os ensaios de análise térmica e difração de raios X.

Ao Mário de Souza Takeashi e ao Marcel Hark Maciel, do Laboratório de Microestrutura e Ecoeficiência de Materiais da Poli-USP, pelos ensaios de termogravimetria, análise granulométrica a laser e BET. A Liz de Mello Zanchetta, pelos ensaios de MEV.

Aos colegas da Mauá, em especial à Dra. Cássia Silveira de Assis e à Dra. Susana Marracini Giampietri Lebrão por todo o apoio profissional e emocional, e ao técnico do laboratório de Materiais de Construção Civil, José Luiz Ribeiro, pela ajuda com os ensaios de norma e com a reciclagem do gesso. Aos alunos de iniciação científica Mariana Silva Ferreira, Felipe Carvalho Cagnoni e Raphael Barretto Morgado pela ajuda com diversos ensaios.

Um agradecimento especial à minha família: meu filho Bernardo, que por muitas vezes foi privado da minha presença, meu marido Fábio, que me apoia integralmente, e aos meus pais, Janete e João Sidney, pelo amor incondicional.

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE RECICLAGEM DE DIFERENTES FORMAS DE GESSO

Heloísa Cristina Fernandes Cordon

RESUMO

A utilização do gesso na construção civil vem crescendo por diversos fatores: baixo custo do material, disponibilidade e soluções construtivas mais rápidas. Por apresentar rápido endurecimento, o desperdício de gesso é um problema sério, uma vez que resíduos de construção e demolição com altos teores de gesso não podem ser aproveitados como agregados reciclados para concretos e sua disposição em aterros pode gerar contaminação do solo e da água, além da formação de gases tóxicos e inflamáveis. Por outro lado, a reciclagem do gesso mostra-se bastante atraente, uma vez que basta calcinar o material em temperaturas amenas (140 °C a 160 °C) para que ele volte à sua composição inicial e possa ser reutilizado. Entretanto, as características do material resultante deste tipo de reciclagem devem ser muito bem avaliadas para que este processo se torne corriqueiro. Dessa forma, este trabalho tem como objetivo avaliar o impacto da reciclagem na microestrutura e nas propriedades físicas do gesso, comparando com o material comercial. Para tanto, a principal técnica de avaliação da microestrutura utilizada neste trabalho é a difração de raios X por policristais, que, aliada ao método de refinamento de Rietveld, permite quantificar as fases presentes no material, avaliando possíveis alterações causadas pela reciclagem. Ensaio de análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura, distribuição granulométrica a laser, área superficial específica por BET, densidade de massa aparente e massa específica também foram aplicados às amostras de gessos comerciais do setor da construção de São Paulo, que passaram por um processo de reciclagem composto pelas etapas de hidratação, moagem e calcinação em laboratório, bem como para a amostra de resíduo de gesso coletado em obra, também moído e calcinado em laboratório. Medidas de DRXP *in-situ*, para monitoramento da hidratação do gesso, serviram de base para o refinamento paramétrico em função do tempo, que permitiu avaliar a reatividade dos gessos reciclados em comparação com as amostras comerciais. Os ensaios mostraram que o teor de água utilizado na produção do resíduo não tem impacto significativo sobre a reciclagem e que algumas marcas de gesso disponíveis no mercado da construção apresentam altos teores de impurezas. O processo de reciclagem adotado não causou

alterações na composição química, mas produziu um material com maior área superficial específica e menor compactação que o material comercial de origem, o que o tornou mais reativo, comprometendo sua aplicação por alterar a consistência e reduzir o tempo útil para utilização. Sendo assim, o sucesso da reciclagem está diretamente associado ao controle da moagem, que deve ser monitorado de maneira a garantir que o material reciclado apresente área superficial específica semelhante à do material comercial.

Palavras-chave: gesso, gesso reciclado para construção civil, difração de raios X por policristais, refinamento de Rietveld, refinamento sequencial e paramétrico de Rietveld.

STRUCTURAL CHARACTERIZATION AND EVALUATION OF THE RECYCLING PROCESS OF DIFFERENT FORMS OF PLASTER

Heloísa Cristina Fernandes Cordon

ABSTRACT

The use of gypsum in civil construction has been increasing due to several factors: low material cost, availability and quicker constructive solutions. Because plaster wastes rapidly, plaster waste is a serious problem, since construction and demolition wastes with high gypsum contents cannot be used as recycled aggregates for concrete and their disposal in landfills can lead to soil and water contamination, besides the formation of toxic and flammable gases. On the other hand, plaster recycling proves to be quite attractive, since it is enough to calcine the material in mild temperatures (140 °C to 160 °C) so that it returns to its initial composition and thus can be reused. However, the characteristics of the material resulting from this type of recycling should be very well evaluated for this process to become commonplace. Therefore, this work aims to evaluate the impact of recycling on the microstructure and physical properties of the gypsum, comparing to the commercial material. The main technique of evaluation of the microstructure used in this work is the X-ray powder diffraction, which, together with the Rietveld refinement method, allows quantifying the phases present in the material, evaluating possible changes caused by recycling. Thermogravimetric analysis, scanning electron microscopy, laser particle size distribution, specific surface area by BET, apparent mass density and specific mass were also applied to samples of commercial plasters obtained from São Paulo construction sector. The recycling process encompasses the steps of hydration, grinding and calcination in laboratory, as well as for the sample of gypsum residue collected on site, which was also grinded and calcined in laboratory. *In-situ* XRD measurements for the plaster hydration monitoring contributed for the time-based parametric refinements, which allowed the evaluation of recycled plasters reactivity compared to commercial samples. The tests showed that the water content used in the waste production does not have a significant impact on the recycling and that some brands of gypsum available in the construction market have high levels of impurities. The recycling process adopted did not cause changes in the chemical composition, but produced a material with a greater specific surface area and less compactness than the original commercial material, which made it more reactive, compromising its

application by altering its consistency and reducing the useful time. Therefore, the success of the recycling is directly associated to the grinding control, which must be monitored in order to ensure that the recycled material presents a specific surface area similar to that of the commercial material.

Keywords: plaster, recycled plaster for civil construction, X-ray powder diffraction, Rietveld refinement, Rietveld sequential and parametric refinement.

SUMÁRIO

| | | |
|-------|--|-----|
| 1. | INTRODUÇÃO..... | 17 |
| 1.1 | Justificativa | 17 |
| 1.2 | Objetivo | 19 |
| 1.3 | Estrutura do trabalho..... | 19 |
| 2. | REVISÃO DA LITERATURA | 21 |
| 2.1 | Gesso para a construção civil..... | 21 |
| 2.1.1 | Matéria-prima..... | 23 |
| 2.1.2 | Processo de produção | 23 |
| 2.1.3 | Cinética das reações de desidratação do gesso ocorridas durante a calcinação | 24 |
| 2.1.4 | Hidratação do gesso | 28 |
| 2.1.5 | Propriedades do gesso no estado endurecido | 31 |
| 2.2 | Geração e reciclagem dos resíduos de gesso de construção | 34 |
| 2.2.1 | Geração de resíduos durante a produção de componentes de gesso | 35 |
| 2.2.2 | Geração de resíduos de gesso na construção e demolição | 36 |
| 2.2.3 | Reciclagem dos resíduos de gesso | 37 |
| 2.2.4 | Reciclagem dos resíduos de gesso hidratado | 38 |
| 2.2.5 | Reciclagem dos resíduos de gesso recalcinados | 40 |
| 2.3 | Caracterização microestrutural do gesso de construção | 41 |
| 3. | AVALIAÇÃO DA MICROESTRUTURA E DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DO GESSO RECICLADO PRODUZIDO COM DIFERENTES TEORES DE ÁGUA | 63 |
| 3.1 | Material..... | 63 |
| 3.2 | Análise térmica | 67 |
| 3.2.1 | Análise termogravimétrica (TG/DTG)..... | 67 |
| 3.2.2 | Calorimetria exploratória diferencial (DSC)..... | 76 |
| 3.3 | Difração de raios X por policristais (DRXP) e refinamento de Rietveld | 79 |
| 3.4 | Comparação entre as técnicas de caracterização | 97 |
| 3.5 | Propriedades físicas e mecânicas do gesso em pó, em pasta e endurecido..... | 99 |
| 3.5.1 | Densidade de massa aparente..... | 99 |
| 3.5.2 | Massa específica..... | 100 |
| 3.5.3 | Distribuição granulométrica e área superficial específica (BET) | 101 |
| 3.5.4 | Módulo de finura..... | 103 |
| 3.5.5 | Tempo de pega | 104 |
| 3.5.6 | Resistência à compressão | 105 |
| 3.6 | Conclusões parciais..... | 106 |
| 4. | AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DO GESSO DE CONSTRUÇÃO RECICLADO | 109 |
| 4.1 | Material..... | 109 |
| 4.2 | Difração de raios X por policristais (DRXP) e refinamento de Rietveld | 110 |
| 4.3 | Análise termogravimétrica (TG/DTG) | 122 |
| 4.4 | Densidade de massa aparente, massa específica e módulo de finura | 126 |
| 4.5 | Distribuição granulométrica e área superficial específica (BET)..... | 127 |

| | | |
|------|---|-----|
| 4.6 | Relação água/gesso para pasta de consistência normal e tempo de pega | 129 |
| 4.7 | Resistência à compressão..... | 130 |
| 4.8 | Conclusões parciais..... | 131 |
| 5. | AVALIAÇÃO DO EFEITO DO PROCESSO DE RECICLAGEM NA MICROESTRUTURA E NAS PROPRIEDADES DE GESSOS COMERCIAIS | 133 |
| 5.1 | Material..... | 133 |
| 5.2 | Difração de raios X por policristais (DRXP) e refinamento de Rietveld | 134 |
| 5.3 | Análise termogravimétrica (TG/DTG) | 160 |
| 5.4 | Densidade de massa aparente, massa específica e compactidade..... | 168 |
| 5.5 | Distribuição granulométrica e área superficial específica (BET)..... | 169 |
| 5.6 | Consistência da pasta – <i>mini-slump</i> | 175 |
| 5.7 | Tempo de pega..... | 177 |
| 5.8 | Cinética de temperatura | 178 |
| 5.9 | Monitoramento <i>in-situ</i> da hidratação dos gessos por DRXP | 183 |
| 5.10 | Microscopia eletrônica de varredura (MEV) | 199 |
| 5.11 | Resistência à compressão..... | 203 |
| 5.12 | Conclusões parciais..... | 205 |
| 6. | CONCLUSÕES | 207 |
| | REFERÊNCIAS | 211 |
| | APÊNDICE A – Propriedades físicas do pó de gesso..... | 221 |
| | APÊNDICE B – Propriedades do gesso no estado fresco | 225 |
| | APÊNDICE C – Propriedade do gesso no estado endurecido | 229 |

1. INTRODUÇÃO

1.1 Justificativa

O gesso encontra sua maior aplicação na indústria da construção civil, sob a forma de placas, elementos decorativos e pastas para revestimento, embora possa também ser utilizado na confecção de moldes para indústrias cerâmica, metalúrgica e de plásticos; em moldes ortopédicos e dentários, na agricultura e em diversas outras aplicações.

A produção de cimento Portland também depende fundamentalmente do gesso, visto que este material é adicionado em teores de 3% a 5% para controle da reação de hidratação do clínquer, que seria imediata sem a sua presença.

Segundo informações publicadas pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) em seu Sumário Mineral (DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, 2015), a produção mundial de gipsita¹ – um dos minerais constituintes do gesso – em 2014 foi igual a 246 milhões de toneladas (Mt), apresentando um aumento de 0,4% em relação ao ano de 2013. A China é o país que mais produz gipsita (132 Mt/ano), representando 53,7% de toda a produção de 2014. O Brasil é o maior produtor da América do Sul e o 13º do mundo, com aproximadamente 3,4 Mt em 2014, correspondente a 1,4% do total mundial. A produção de gipsita bruta em Pernambuco, principal estado produtor deste material do Brasil, correspondeu a 84,3% do total de gipsita produzido no país em 2014. Os demais estados brasileiros produtores de gipsita são: Maranhão (10,4%), Ceará (2,6%), Amazonas (0,8%), Pará (0,5%) e Rio Grande do Norte (0,3%).

Devido ao seu curto tempo útil para utilização após mistura com água, conhecido como tempo de pega, o gesso utilizado como revestimento na construção civil gera um grande desperdício (JOHN; CINCOTTO, 2003). De acordo com Godinho-Castro et al. (2012), o gesso é o segundo maior constituinte dos resíduos de construção e demolição residenciais (RCD), ficando atrás apenas dos materiais cerâmicos, e a importância de sua reciclagem tem crescido com o aumento da demanda por práticas sustentáveis de construção. Entretanto, Ângulo et al. (2001) afirmam que a presença de elevado volume de gesso nos RCD pode ser um complicador para a reciclagem destes resíduos se não forem incorporados processos de controle nas Centrais de Reciclagem. A presença de gesso limita a aplicação dos agregados reciclados a partir de RCD, uma vez que a reação entre os aluminatos do cimento e o sulfato do gesso, quando em

¹ A gipsita apresenta fórmula química $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

presença de água, leva à formação de etringita², composto cujo volume é maior que dos reagentes originais, gerando tensões expansivas que desagregam as peças de concreto. Sendo assim, o teor máximo de sulfatos nos agregados é limitado em 1% na maioria das normas (JOHN; CINCOTTO, 2003; MONTERO et al., 2010; VRANCKEN; LAETHEM, 2000).

Por ser um material solúvel em água, a presença de gesso em aterros traz problemas em longo prazo devido à lixiviação, podendo afetar a composição e o pH da água e do solo (JOHN; CINCOTTO, 2003). Outras condições presentes em aterros sanitários e lixões, tais como umidade, baixo pH e presença de bactérias redutoras de sulfato levam à formação do gás sulfídrico (H₂S), que é tóxico e inflamável (AHMED; UGAI; KAMEI, 2011; GRANHOLM; CHESTER, 2007).

Uma vez que os resíduos compostos por gesso são facilmente reciclados, bastando calciná-los com baixo consumo energético e reidratá-los para obtenção de novos produtos de gesso, o segmento gesseiro apresenta grande potencial de contribuição para a sustentabilidade da indústria da construção (JOHN; CINCOTTO, 2003, 2007; PINHEIRO, 2011). Apesar de a experiência internacional, em países como EUA e da Europa, mostrar a viabilidade da reciclagem do resíduo de gesso no setor de beneficiamento de chapas acartonadas, no Brasil este processo é praticamente inexistente, havendo poucas iniciativas isoladas e pesquisas incipientes (PINHEIRO, 2011). Como a demanda pelo uso do gesso na indústria da construção civil brasileira vem crescendo sem o acompanhamento de tecnologias adequadas para a reciclagem do material, este assunto merece atenção (MUNHOZ; RENOFIO, 2007).

De acordo com John (2000), transformar um resíduo em um produto viável comercialmente exige conhecimentos técnicos, de mercado e até aspectos legais. Para John e Cincotto (2003), o caso do gesso reciclado deve envolver as seguintes etapas: identificar precisamente o resíduo gerado e seus contaminantes, determinar as quantidades de cada tipo de resíduo, investigar oportunidades de reciclagem tecnicamente viáveis e competitivas, estabelecer modelos de negócio que incluam os geradores do resíduo e os produtores, buscar parceiros interessados no negócio, firmar parceria com transportadoras, criar sistemas de licenciamento ambiental e desenvolver mercado para o produto.

Apesar das vantagens do processo de reciclagem, acredita-se que o gesso reciclado apresente tempo de pega ainda menor que o gesso natural, o que provavelmente aumentaria ainda mais o desperdício deste material. Dessa forma, torna-se importante o estudo e caracterização da microestrutura do gesso reciclado para compreensão e controle do fenômeno.

² A etringita apresenta fórmula química $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$.

1.2 Objetivo

O objetivo deste trabalho é avaliar o impacto da reciclagem na microestrutura e nas propriedades físicas do gesso, comparando com o material comercial “como recebido”. Para tanto, a principal técnica experimental utilizada neste trabalho é a difração de raios X por policristais (DRXP), que aliada ao método de refinamento de Rietveld, permite realizar a análise quantitativa de fases (AQF) de forma a quantificar os teores de cada composto presente no gesso, bem como variações na estrutura cristalina do material. Além disso, a DRXP permite a realização do monitoramento da hidratação do gesso *in-situ*, com medidas ao longo do tempo, fornecendo dados para a aplicação dos refinamentos sequencial e paramétrico de Rietveld. Para complementar a caracterização microestrutural e avaliar as propriedades físicas e mecânicas do gesso, são utilizadas também a análise termogravimétrica, a microscopia eletrônica de varredura, a determinação da área superficial específica por BET, a distribuição granulométrica a laser, a densidade de massa aparente, a massa específica, a medida de consistência por *mini-slump*, a cinética de temperatura, o tempo de pega e a resistência à compressão do material.

1.3 Estrutura do trabalho

O trabalho foi estruturado de maneira a avançar no desenvolvimento do procedimento de avaliação do processo de reciclagem de diferentes formas de gesso a partir de estudos independentes.

O capítulo 1, **Introdução**, apresenta uma breve justificativa da importância do assunto e os objetivos da pesquisa e no capítulo 2, **Revisão da literatura**, são abordados os aspectos relacionados às características e propriedades do gesso para construção civil e o estado da arte das pesquisas a respeito de reciclagem deste material.

No capítulo 3, **Avaliação da microestrutura e das características físicas do gesso reciclado produzido com diferentes teores de água**, os principais objetivos são a definição de parâmetros experimentais, a avaliação das propriedades físicas dos gessos comercial e reciclado e da influência do teor de água no material reciclado.

O capítulo 4, **Avaliação das propriedades físicas e mecânicas do gesso de construção reciclado**, traz a aplicação dos parâmetros experimentais definidos no capítulo 3 para um resíduo de gesso obtido em obra e a comparação das propriedades de um gesso comercial com um gesso reciclado a partir do resíduo de obra.

O capítulo 5, **Avaliação do efeito do processo de reciclagem na microestrutura**

e nas propriedades de gessos comerciais, busca analisar a microestrutura, as propriedades físicas e mecânicas e realizar o monitoramento da hidratação de gessos comerciais disponíveis no mercado da grande São Paulo.

No capítulo 6, **Conclusões**, estão apresentadas as principais conclusões resultantes da pesquisa, bem como sugestões para trabalhos futuros.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Gesso para a construção civil

A norma NBR 13207 (ABNT, 1994) define gesso para construção como um “material moído em forma de pó, obtido da calcinação da gipsita, constituído predominantemente de sulfato de cálcio, podendo conter aditivos controladores do tempo de pega”.

De acordo com John e Cincotto (2007), o gesso para construção é composto de sulfato de cálcio hemidratado (hemidrato- β – $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), anidrita solúvel (anidrita III – $\text{CaSO}_4 \cdot \varepsilon\text{H}_2\text{O}$), anidrita insolúvel (anidrita II e anidrita I – CaSO_4), gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e aditivos controladores de pega, sendo que as propriedades do material dependem dos teores relativos de cada constituinte. Na Tabela 1 são apresentadas as composições químicas teóricas das espécies químicas presentes no gesso.

Tabela 1 – Composição química teórica das espécies químicas presentes no gesso.

| Sulfatos | Fórmula | Massa molecular (g) | Composição (%) | | | Relação |
|-----------|--|---------------------|------------------|-------|-----------------|---------------------|
| | | | H ₂ O | CaO | SO ₃ | CaO/SO ₃ |
| Anidrita | CaSO_4 | 136,14 | 0 | 41,19 | 58,81 | 0,7 |
| Hemidrato | $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ | 145,15 | 6,20 | 38,63 | 55,15 | 0,7 |
| | $\text{CaSO}_4 \cdot 0,66\text{H}_2\text{O}$ | 148,02 | 8,03 | 37,88 | 54,08 | 0,7 |
| Gipsita | $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 172,17 | 20,99 | 32,57 | 46,50 | 0,7 |

Fonte: JOHN; CINCOTTO (2007).

Existem no mercado brasileiro três tipos de gesso para a construção civil: gesso para revestimento, gesso para fundição e gessos especiais, sendo apenas este último não normatizado (PERES; BENACHOUR; SANTOS, 2001).

O gesso para revestimento é utilizado na produção de revestimentos de paredes, tetos e lajes de ambientes internos. É constituído basicamente por hemidrato- β e anidrita insolúvel, podendo apresentar cerca de 2% de impurezas como sílica, sulfato de magnésio, carbonatos, argilas e óxidos de ferro e alumínio (ANTUNES, 1999; PERES; BENACHOUR; SANTOS, 2001).

O gesso para fundição é utilizado na fabricação de elementos e componentes para a construção civil, como blocos, placas, divisórias, elementos decorativos. Sua constituição é

essencialmente hemidrato- β e anidrita solúvel (ABNT, 1994; PERES; BENACHOUR; SANTOS, 2001).

As exigências químicas, físicas e mecânicas dos gessos de construção definidas pela NBR 13207 (ABNT, 1994) estão apresentadas nas tabelas a seguir (Tabela 2 a Tabela 4).

Tabela 2 – Exigências químicas do gesso para construção civil.

| Determinações químicas | Limites (%) |
|---------------------------------------|-------------|
| Água livre | máx. 1,3 |
| Água de cristalização | 4,2 a 6,2 |
| Óxido de cálcio (CaO) | mín. 38,0 |
| Anidrido sulfúrico (SO ₃) | mín. 53,0 |

Fonte: NBR 13207 (ABNT, 1994).

Tabela 3 – Exigências físicas e mecânicas do gesso para construção civil.

| Determinações físicas e mecânicas | Unidade | Limites |
|---|-------------------|----------|
| Resistência à compressão (NBR 12129) | MPa | > 8,40 |
| Dureza (NBR 12129) | N/mm ² | > 30,00 |
| Densidade de massa aparente (NBR 12127) | kg/m ³ | > 700,00 |

Fonte: NBR 13207 (ABNT, 1994).

Tabela 4 – Exigências físicas do gesso para construção civil.

| Classificação do gesso | Tempo de pega (min) | | Módulo de finura (NBR 12127) |
|--------------------------------|---------------------|---------|---------------------------------|
| | Início | Fim | |
| Gesso fino para revestimento | > 10 | > 45 | < 1,10 |
| Gesso grosso para revestimento | > 10 | > 45 | > 1,10 |
| Gesso fino para fundição | 4 - 10 | 20 - 45 | < 1,10 |
| Gesso grosso para fundição | 4 - 10 | 20 - 45 | > 1,10 |

Fonte: NBR 13207 (ABNT, 1994).

Os gessos especiais para construção são obtidos pela adição de materiais auxiliares ao gesso básico, tais como agregados, corantes e aditivos, produzindo um material com propriedades necessárias para uma aplicação particular (PERES; BENACHOUR; SANTOS, 2001).

2.1.1 Matéria-prima

O gesso de construção pode ser obtido a partir de matérias-primas naturais, denominado *gesso natural*, ou como subprodutos de indústrias químicas, durante a síntese ou neutralização de alguns ácidos e efluentes, conhecido como *gesso residual* ou *químico*. O gesso residual mais abundante é o fosfogesso, subproduto da produção de fertilizantes fosfáticos. Por apresentar propriedades físicas e químicas semelhantes ao gesso natural, o gesso residual pode ser aplicado nos setores da construção civil, na forma de elementos pré-moldados e na produção de cimento Portland, e da agricultura, como nutrientes e corretivos de solos (AAGLI et al., 2005; ANTUNES, 1999; JOHN; CINCOTTO, 2007; PINHEIRO; CAMARINI, 2015).

A gipsita, mineral básico da matéria-prima utilizada na produção do gesso natural, composta por sulfato de cálcio hidratado associado a anidrita, é originária de evaporitos, que são rochas sedimentares muito solúveis, constituídas basicamente de cloretos e sulfatos de sódio, cálcio, magnésio e potássio, além de impurezas como argilo-minerais, calcita, dolomita e material orgânico. Sua composição química média corresponde a 32,5% de CaO, 46,6% de SO₃ e 20,9% de H₂O e sua cristalização ocorre no sistema monoclinico, com morfologia lamelar (ANGELERI; CARDOSO; SANTOS, 1982; ANTUNES, 1999; JOHN; CINCOTTO, 2007; LYRA SOBRINHO et al., 2001).

2.1.2 Processo de produção

O processo de produção do gesso, a partir da gipsita natural, corresponde às seguintes etapas: extração e preparação da matéria-prima, calcinação, pulverização, armazenamento em silo e acondicionamento (PINHEIRO, 2011).

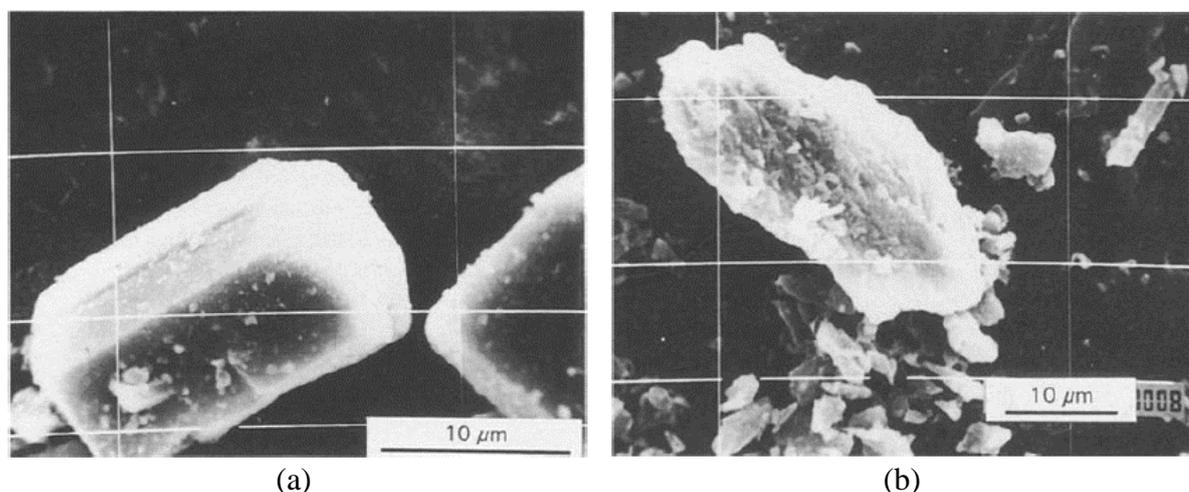
A calcinação da gipsita consiste em um processo térmico de desidratação – total ou parcial – do sulfato de cálcio dihidratado (CaSO₄·2H₂O), resultando em um material composto por diversas formas de sulfatos de cálcio hidratados e não hidratados, com formas cristalinas e reatividades distintas, a depender das condições sob as quais o processo de calcinação se desenvolveu (SNIP, 1982³ apud PINHEIRO, 2011).

O processo de calcinação da gipsita pode ocorrer por *via seca* ou por *via úmida*. No processo por via seca, a calcinação é realizada sob pressão atmosférica, ou baixa pressão de vapor d'água, liberando rapidamente a água de cristalização do composto e o produto gerado é

³ SYNDICAT NATIONAL DES INDUSTRIES DU PLATRE – SNIP (França). O gesso: físico-químico, fabricação e sua utilização. Tradução de Paulo Mariano Lopes. [s.l.: s.n.], 2002.

o hemidrato- β , utilizado como gesso para construção. A calcinação realizada por via úmida ocorre em fornos do tipo autoclave, cujo ambiente se encontra sob pressão de vapor d'água saturado, onde a liberação da água de cristalização do composto durante a calcinação é mais lenta, garantindo uma maior uniformidade na desidratação, resultando em hemidrato- α , utilizado em moldes de precisão e na odontologia. As diferentes formas de aplicação se devem às diferenças de cristalinidade entre os compostos, uma vez que o hemidrato- α apresenta cristais bem definidos na forma de prismas ou agulhas enquanto os cristais do hemidrato- β apresentam formas menos regulares, são fraturados, porosos, pequenos e em forma de flocos, como pode ser observado nas imagens de microscopia eletrônica de varredura dos dois tipos de hemidrato exibidas na Figura 1. A pasta produzida com o hemidrato- β necessita de mais água para ter a mesma consistência de uma pasta produzida com o hemidrato- α , o que leva a uma maior resistência mecânica desse último, já que esta propriedade é inversamente proporcional à relação água/gesso (NOLHIER, 1986⁴ apud ANTUNES, 1999; ANTUNES, 1999; LEWRY; WILLIAMSON, 1994b; PINHEIRO, 2011; SCHMIDT et al., 2011).

Figura 1 – Morfologia característica do hemidrato- α (a) e do hemidrato- β (b) determinada por microscopia eletrônica de varredura.



Fonte: LEWRY; WILLIAMSON (1994b).

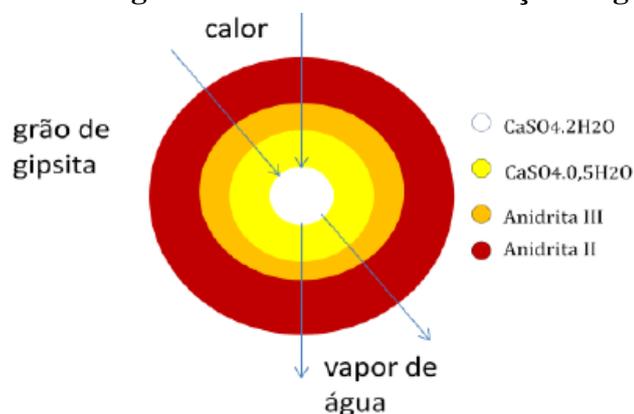
2.1.3 Cinética das reações de desidratação do gesso ocorridas durante a calcinação

As fases resultantes da desidratação da gipsita dependem da temperatura e da pressão do vapor de água ao redor do grão. O diagrama mostrado na Figura 2, elaborado por

⁴ NOLHIER, M. *Construire en plâtre*. Paris, L'Harmattan, 1986.

Moisset (1997)⁵ apud Pinheiro (2011), mostra o equilíbrio das diferentes fases do sistema $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, combinando temperatura e pressão parcial da água.

Figura 2 – Diagrama ilustrativo da calcinação da gipsita.



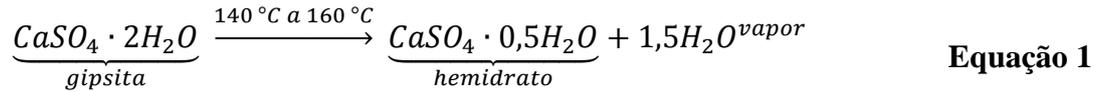
Adaptado: MOISSET (1997).

De acordo com Moisset (1997) apud Pinheiro (2011), a calcinação corresponde a um processo de transporte de calor e massa, em que a transferência de calor ocorre de fora para dentro do grão e a evaporação da água se dá de dentro para fora, e a velocidade com que esses fenômenos ocorrem são função da distância até a superfície. Dessa forma, a dimensão da partícula governa: a velocidade de evaporação da água, que é inversamente proporcional ao diâmetro da partícula ($1/d_p$), a velocidade de evaporação da água, função da superfície da partícula (d_p^2); e a quantidade de água que será removida, função do volume da partícula (d_p^3). Com isso, é possível afirmar que, ao se duplicar o diâmetro da partícula, deve-se quadruplicar o tempo de calcinação. Além disso, a obtenção de um material homogêneo depende, além da temperatura e da pressão do vapor de água, do adequado tamanho do grão de gipsita àsquelas condições.

2.1.3.1 Características dos compostos formados durante a calcinação da gipsita

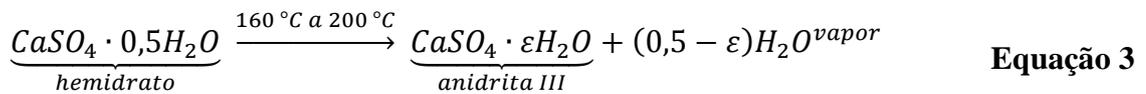
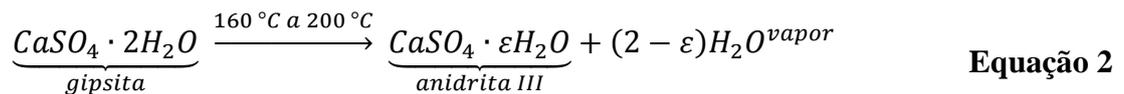
Quando o material é calcinado em temperaturas entre $140\text{ }^\circ\text{C}$ e $160\text{ }^\circ\text{C}$, obtém-se hemidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), de acordo com a Equação 1 (ANTUNES, 1999).

⁵ MOISSET, J. Review of the main process used for plaster products. In: GYPSUM FAIR, 1997, Olinda, Brasil. Anais...Olinda, Brasil: Finep, 1997, 33p.

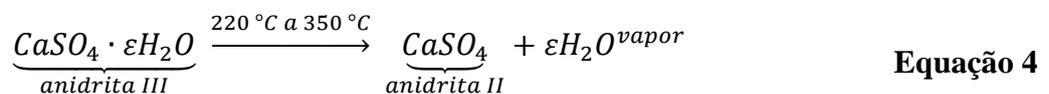


John e Cincotto (2007) afirmam que, dependendo da temperatura e do processo de produção, o número de moléculas de cristalização do hemidrato varia entre 0,15 e 0,66, sendo o valor típico igual a 0,5.

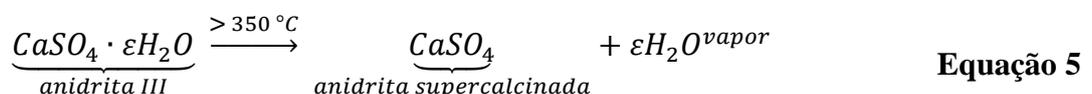
A calcinação da gipsita realizada entre 160 °C e 200 °C dá origem à anidrita III ($\text{CaSO}_4 \cdot \varepsilon\text{H}_2\text{O}$), como apresentado na Equação 2 e na Equação 3. Segundo Tydlitát et al. (2012), a anidrita III apresenta estrutura cristalina tetragonal. Este composto pode conter água de cristalização em baixo teor ($0,06 < \varepsilon < 0,11$), conforme afirma SNIP (1982) apud Pinheiro (2011). A anidrita III é solúvel como o hemidrato, porém instável, transformando-se em hemidrato em presença da umidade do ar.



Quando a calcinação da gipsita ocorre entre 220 °C (para o hemidrato- α) e 350 °C (para o hemidrato- β), obtém-se anidrita II (insolúvel), conforme a Equação 4. Este material tem estrutura cristalina bem definida, apresentando-se no sistema ortorrômbico (JOHN; CINCOTTO, 2007; SNIP, 1982 apud PINHEIRO, 2011).



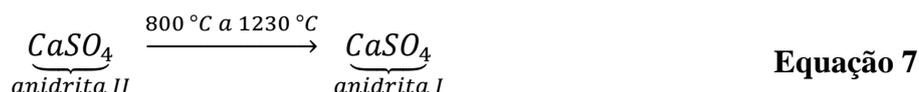
Se a calcinação ocorrer acima de 350 °C, a anidrita II obtida é denominada anidrita supercalcina (Equação 5), que apresenta baixa reatividade e pode levar até 7 dias para hidratar (JOHN; CINCOTTO, 2007).



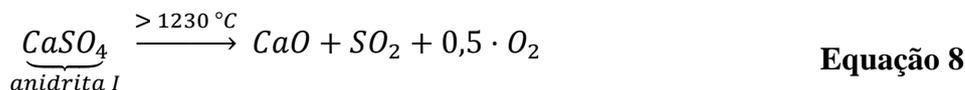
Para temperaturas de calcinação entre 700 °C e 800 °C, a anidrita II obtida é denominada anidrita calcinada à morte (Equação 6), por possuir reatividade ainda menor que a anidrita supercalcinada, levando meses para se hidratar (JOHN; CINCOTTO, 2007).



A anidrita I (anidrita de alta temperatura ou anidrita- α) é obtida pela calcinação da gipsita em temperaturas que variam entre 800 °C e 1230 °C, conforme a Equação 7 e é contaminada por óxido de cálcio, tornando-se uma fase impura (JOHN; CINCOTTO, 2007; SNIP, 1982 apud PINHEIRO, 2011). Segundo Tydlitát et al. (2012), trata-se de um composto com estrutura cristalina cúbica.



Em temperaturas superiores a 1230 °C, a anidrita I se decompõe em óxido de cálcio e anidrido sulfúrico, como apresentado na Equação 8 (PINHEIRO, 2011).



Na Tabela 5 são apresentadas as fases cristalinas dos diferentes compostos a base de sulfato de cálcio formados durante a calcinação da gipsita propostas por Kuryatnyk (2007). Nota-se que existem divergências na literatura quanto à fase cristalina dos compostos.

Tabela 5 – Fases cristalinas dos diferentes compostos do sistema CaO-SO₃-H₂O.

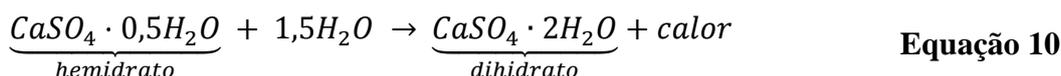
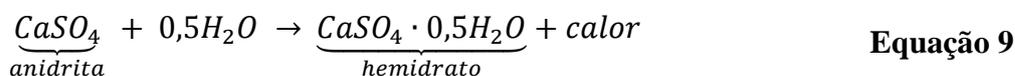
| Composto | Variação | Fase cristalina | Estabilidade termodinâmica |
|--|----------------------------|-----------------|----------------------------|
| Anidrita (CaSO ₄) | anidrita I | Cúbica | > 1180 °C |
| | anidrita II (insolúvel) | Ortorrômbica | < 1180 °C |
| | anidrita III (solúvel) | Hexagonal | Metaestável |
| Hemidrato (CaSO ₄ ·0,5H ₂ O) | α ou β | Ortorrômbica | Metaestável |
| Dihidrato (CaSO ₄ ·2H ₂ O) | - | Monoclínica | < 45 °C |

Modificado: KURYATNYK (2007).

2.1.4 Hidratação do gesso

Karni e Karni (1995) definem o gesso como um material cimentício que endurece na presença do ar, mas sua cristalização e endurecimento ocorrem pela reação com a água, embora não resista à umidade depois de endurecido, por ser solúvel.

No processo de hidratação do gesso o material anidro reage com a água formando inicialmente hemidratos pela reação da anidrita III com a água, de acordo com a Equação 9, e posteriormente regenerando o sulfato de cálcio dihidratado, conforme a Equação 10 (LEWRY; WILLIAMSON, 1994a).



O início do processo de hidratação se dá a partir do momento em que os dois materiais entram em contato, formando uma pasta homogênea que adquire consistência rapidamente e vai se solidificando até seu endurecimento, momento este em que o material passa a apresentar resistência mecânica (PINHEIRO, 2011).

O mecanismo de hidratação do gesso foi estudado sob duas perspectivas: a da teoria da cristalização e da teoria coloidal. Antunes (1999) e Pinheiro (2011) afirmam, em suas pesquisas, que a teoria da cristalização se mostrou mais consistente e foi então adotada pela maioria dos pesquisadores.

SNIP (1982) apud Pinheiro (2011), Lewry e Williamson (1994b) e John e Cincotto (2007), descrevem as quatro etapas do mecanismo de hidratação do gesso pela teoria da cristalização:

- ✓ *Dissolução*: no momento em que o pó e a água entram em contato é dado início à dissolução dos hemidratos, formando um sistema iônico saturado de íons Ca^{2+} e SO_4^{2-} . Assim que a concentração de saturação é atingida, formam-se os hidratos primários, que são microcristais aciculares de dihidratos com pouca estabilidade e baixa solubilidade;
- ✓ *Indução*: neste período ocorre a estabilização dos hidratos primários que se constituem em núcleos de cristalização. Com a evolução da hidratação ocorre a

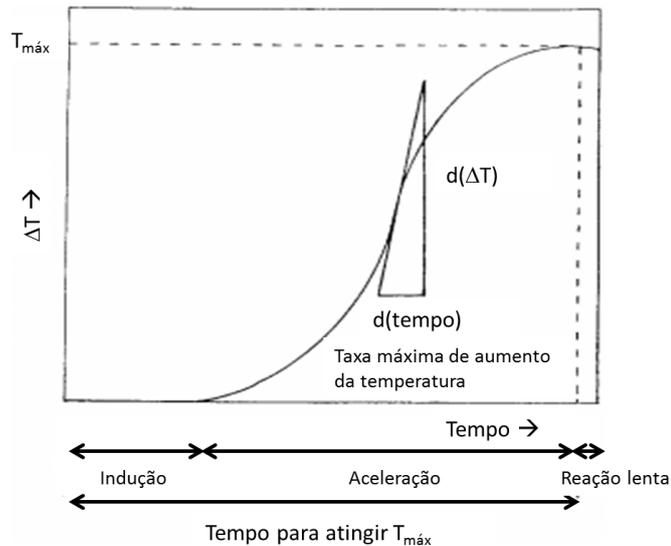
redução da concentração de íons e da formação de novos núcleos;

- ✓ *Crescimento dos núcleos de cristalização*: nesta etapa os íons se depositam sobre os núcleos de cristalização, levando ao aumento do tamanho dos cristais aciculares que passam a se entrelaçar e precipitar, diminuindo a distância entre eles, levando à redução da porosidade e aumento da resistência mecânica. Como o dihidrato é pouco solúvel, ocorre a dissolução total do hemidrato. Há grande liberação de calor nesta etapa do processo;
- ✓ *Redução das reações*: a velocidade de reação decresce até o fim da hidratação, momento em que a concentração de dihidratos atinge seu valor máximo. As propriedades mecânicas do material serão influenciadas pelo crescimento dos cristais nesta etapa.

Lewry e Williamson (1994b) afirmam que, enquanto o período de indução é controlado pela taxa de dissolução do hemidrato, a taxa de precipitação do dihidrato é controlada pela nucleação.

O processo de hidratação do gesso é exotérmico, isto é, as reações de hidratação liberam calor. Se a hidratação ocorrer sob condições adiabáticas, o incremento da temperatura (ΔT) será proporcional à quantidade de sulfato de cálcio dihidratado formado, revelando a cinética das reações. O calor total gerado na reação se deve ao processo de dissolução do hemidrato. Ensaio calorimétricos que medem a quantidade de calor liberada ao longo do tempo permitem a identificação das diferentes etapas da hidratação do gesso (JOHN; CINCOTTO, 2007; LEWRY; WILLIAMSON, 1994a; SOLBERG et al., 2001). Lewry e Williamson (1994b) utilizaram um calorímetro simples com um termopar inserido na amostra para medir a variação da temperatura (ΔT) em função do tempo de uma amostra de gesso em hidratação e obtiveram a curva típica apresentada na Figura 3, onde é possível observar a evolução da cinética de temperatura do gesso.

Figura 3 – Curva típica para a reação exotérmica do hemidrato com a água.



Adaptado: LEWRY; WILLIAMSON (1994b).

Na etapa de *indução* ocorre a estabilização química e física dos hidratos existentes no gesso, tendo início também a organização do arranjo cristalino do material. No instante em que a taxa de elevação da temperatura ultrapassa o valor de $0,1 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ tem-se o final da indução, que corresponde ao início do fenômeno da pega (JOHN; CINCOTTO, 2007; RIDGE, 1959).

Durante a etapa de *aceleração*, a velocidade das reações aumenta, levando ao rápido aumento da temperatura. Nesta fase ocorrem a precipitação dos hidratos primários e a formação dos cristais (CLIFTON, 1973; JOHN; CINCOTTO, 2007).

A fase de *reação mais lenta* se inicia a partir do instante em que o incremento da temperatura atinge o ponto máximo, correspondendo ao fim da pega e à conclusão da hidratação (CLIFTON, 1973; JOHN; CINCOTTO, 2007).

A cinética das reações de hidratação é função dos teores dos compostos presentes no gesso e de suas respectivas reatividades, uma vez que as anidritas apresentam velocidades de reação diferentes entre si e em relação ao hemidrato. A anidrita III é o constituinte mais reativo do gesso, seguida do hemidrato, da anidrita II e, por fim, da anidrita I. Por ser altamente reativa, a anidrita III se transforma rapidamente em hemidrato ao entrar em contato com a água. Quando presente em altos teores, acelera o tempo de início de pega e reduz o período de indução. A presença de impurezas, como dihidratos não calcinados, acelera as reações de hidratação e reduz o tempo de pega, uma vez que atuam como núcleos de cristalização (GMOUH et al., 2003; JOHN; CINCOTTO, 2007; LEWRY; WILLIAMSON, 1994b; SONG et al., 2010; TYDLITÁT; MEDVEĎ; ČERNÝ, 2012).

O mecanismo de hidratação do gesso também depende de outros fatores (ANTUNES, 1999; YE et al., 2011), como:

- ✓ *a relação água/gesso*: quanto maior a quantidade de água na mistura, maior o tempo necessário para saturação da solução, aumentando o período de indução e retardando a precipitação dos cristais de dihidrato e, conseqüentemente, o início do tempo de pega;
- ✓ *a temperatura da água de amassamento*: a solubilidade do gesso aumenta com a elevação da temperatura da água até 45 °C, aumentando a taxa de hidratação. Acima deste valor, a solubilidade do gesso diminui com a elevação da temperatura da água da mistura;
- ✓ *a presença de impurezas*: as impurezas presentes no gesso podem atuar como substratos de nucleação, acelerando as reações de hidratação do material, reduzindo o tempo de pega;
- ✓ *a energia de mistura*: quanto maior a energia da mistura, melhor a dispersão do pó na água, levando à formação de mais núcleos de hidratação, acelerando a reação;
- ✓ *o tamanho das partículas*: quanto menor a partícula e maior a área específica do material, maior a taxa de hidratação;
- ✓ *a presença de aditivos*: aditivos controladores de pega podem acelerar ou retardar as reações de hidratação.

2.1.5 Propriedades do gesso no estado endurecido

As propriedades do gesso no estado endurecido são fortemente influenciadas pela relação água/gesso, uma vez que o aumento desta relação prejudica as propriedades mecânicas. Este fato está relacionado à porosidade resultante na microestrutura do material hidratado (ANTUNES, 1999). Karni e Karni (1995) afirmam ainda que a resistência mecânica do gesso endurecido depende diretamente do crescimento e intertravamento dos cristais, além da já mencionada relação água/gesso, da qualidade do material, da idade do produto e das condições de estoque.

De acordo com Karni e Karni (1995), é possível atingir uma alta resistência adicionando ao gesso apenas a quantidade de água necessária para sua cristalização, que seria de 17% em massa. Entretanto, essa quantidade de água não permite que a consistência necessária para a aplicação seja alcançada, sendo requerida uma maior quantidade de água,

levando a um valor típico de relação água/gesso igual a 0,60.

A pasta de gesso endurecida não se trata de um sólido compacto. Ridge (1960)⁶ apud Lewry e Williamson (1994a) a define como um material altamente poroso com superfície interna relativamente grande, consistindo de cristais entrelaçados em forma de placas e agulhas. Segundo Mikhail e Malek (1971), o esqueleto interno e o entrelaçamento dos cristais na microestrutura da pasta endurecida influenciam fortemente as propriedades físicas e mecânicas do gesso, principalmente a porosidade.

Lewry e Williamson (1994b) atribuem a resistência do gesso endurecido aos seguintes fatores:

- ✓ Tamanho e forma dos cristais dos componentes;
- ✓ Força de ligação entre os cristais;
- ✓ Impurezas que podem compor os cristais, reforçando-os ou facilitando sua fratura;
- ✓ Quantidade de espaços vazios presentes, determinado pelo excesso de água utilizada na mistura.

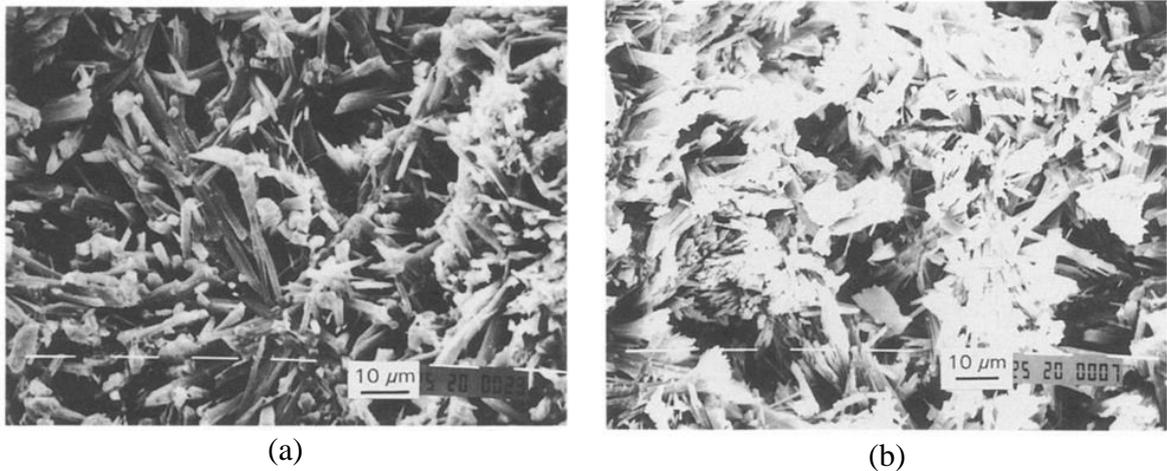
Sabe-se que o crescimento dos cristais se dá a partir de núcleos de cristalização. Dessa forma, a taxa de crescimento e o tamanho dos cristais dependem fortemente da quantidade de núcleos de cristalização existentes na solução. Murat et al. (1979)⁷ apud Antunes (1999) afirmam que quanto maior a quantidade de núcleos, mais rápida é a reação, gerando uma grande quantidade de cristais pequenos por unidade de volume da solução. Assim, quanto menos núcleos, mais lento é o crescimento e maior o tamanho dos cristais. Com isso, microestruturas formadas por cristais grandes são mais porosas e, portanto, menos resistentes que aquelas formadas por cristais pequenos, tornando-se menos porosas e mais resistentes.

Trabalho conduzido por Lewry e Williamson (1994a) mostra que a reação do hemidrato- α com a água é mais lenta que a do hemidrato- β , o que leva a diferentes microestruturas e propriedades mecânicas. A microestrutura do dihidrato formado a partir do hemidrato- α consiste de agulhas relativamente curtas e fortes, com alto grau de adesão entre os cristais e conseqüente maior resistência mecânica (Figura 4a). Já a microestrutura do dihidrato formado a partir do hemidrato- β apresenta cristais aciculares mais longos, fibrosos e ramificados, com baixa adesão entre os cristais e, conseqüentemente, menor resistência mecânica (Figura 4b).

⁶ RIDGE, M.J. Mechanism of setting of gypsum plaster. Rev. Pure Appl. Chem. v. 10, p. 243-276, 1960.

⁷ MURAT, M.; PUSZTASZERI, L.; GREMION, M. A preliminary survey of the correlation between the crystalline structure and hardened gypsum plasters. Materials and Building Research, v. 1, p. 264-271, 1979.

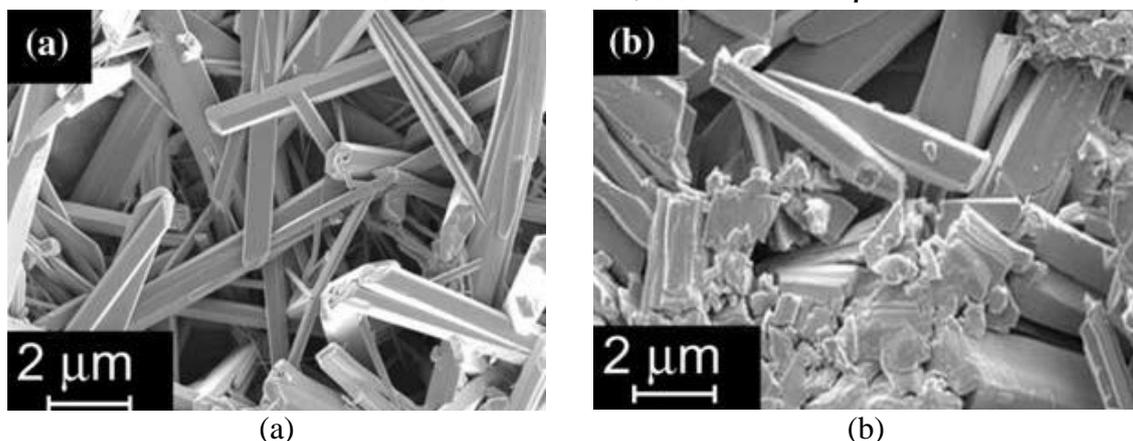
Figura 4– Micrografia eletrônica de varredura das fases sólidas presentes em misturas de gesso com água após 60 min (relação água/gesso = 0,6): (a) hemidrato- α ; (b) hemidrato- β .



Fonte: LEWRY; WILLIAMSON (1994a).

Em imagens de microscopia eletrônica de varredura mais ampliadas, Song et al. (2009) mostram em mais detalhes a microestrutura das pastas de gesso endurecidas produzidas a partir de hemidratos- α (Figura 5 a) e β (Figura 5 b), com relação água/gesso de 0,8, 50 min após a mistura. Os cristais formados a partir da hidratação do hemidrato- α parecem mais regulares e entrelaçados, enquanto os cristais formados na hidratação do hemidrato- β são mais espessos e parecem empilhados ao invés de entrelaçados, além de alguns exibirem fraturas e parte do material apresentar aspecto granulado. Os autores atribuem esses efeitos às diferenças durante o processo de hidratação, em que a rápida reação de hidratação do hemidrato- β gera poros heterogêneos e menor quantidade de cristais bem definidos.

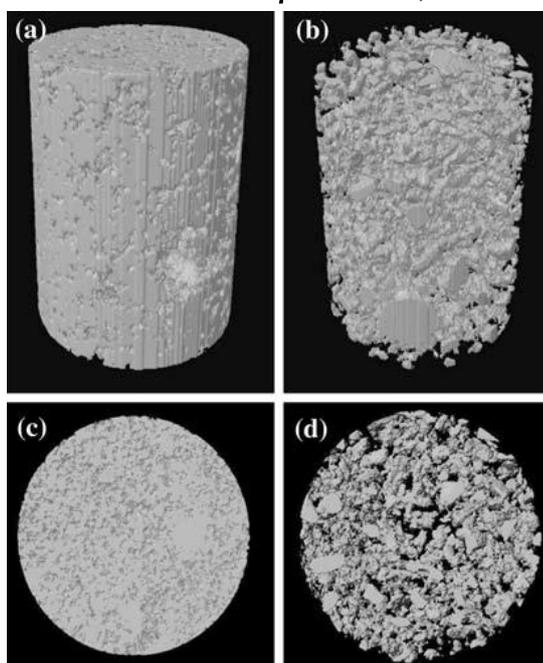
Figura 5 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura de pastas de gesso preparadas com relação água/gesso=0,8, após 50 min de hidratação (ampliação de 20.000 x): (a) hemidrato- α ; (b) hemidrato- β .



Fonte: SONG et al. (2009).

Ainda no mesmo trabalho, Song et al. (2009) realizaram uma tomografia microcomputadorizada (μ -CT) dos gessos hidratados. As imagens, apresentadas na Figura 6, mostram um material mais homogêneo e com uma fina estrutura de poros para o hemidrato- α , com poucos poros visíveis na superfície e na seção transversal (a e c). Em contrapartida, o material proveniente da hidratação do hemidrato- β (b e d) apresenta estrutura heterogênea com grande número de poros maiores e de aspecto friável.

Figura 6 – Imagens da estrutura tridimensional (a e b) e da seção transversal (c e d) obtidas a partir da μ -CT de amostras de gesso hidratado (hemidrato- α à esquerda e hemidrato- β à direita).



Fonte: SONG et al. (2009).

2.2 Geração e reciclagem dos resíduos de gesso de construção

Em todas as etapas de produção e aplicação do gesso de construção são gerados resíduos, desde a extração da matéria-prima até sua aplicação como material de construção, passando pelas etapas de produção do gesso e beneficiamento de componentes (PINHEIRO, 2011).

Até meados de 2011, os resíduos de gesso provenientes de construção e demolição eram definidos como não recicláveis, pois se enquadravam na classe “C” de acordo com a Resolução 307/2000 do CONAMA (BRASIL, 2002), por se considerar não haver tecnologias ou aplicações economicamente viáveis que permitissem sua reciclagem ou recuperação. Com a publicação da Resolução 431/2011 do CONAMA (BRASIL, 2011), o resíduo de gesso passou

a ser considerado reciclável, uma vez que sua classificação foi alterada para a categoria “B”.

Entretanto, Pinheiro (2011) salienta que, apesar de ser considerado um resíduo reciclável, são quase inexistentes as usinas de reciclagem de gesso e sua destinação continua sendo um problema, tendo em vista o fato de não ser aceito nos aterros sanitários, pelos motivos expostos anteriormente, e serem raras as áreas de transbordo e triagem apropriadas para sua disposição final. Bernhoeft (2010) relata em seu trabalho as tentativas de reciclagem de gesso no próprio canteiro de obras realizadas por outros autores e observa que todos apontam para uma direção favorável ao aproveitamento do resíduo. Entretanto, em todos os trabalhos citados pelo autor, o gesso hidratado e moído foi apenas incorporado ao hemidrato na produção de novos componentes.

2.2.1 Geração de resíduos durante a produção de componentes de gesso

Pinheiro (2011) realizou uma visita a empresas produtoras de componentes de gesso, como placas para forração de tetos e blocos de alvenaria, no Pólo Gesseiro do Araripe (PE) e verificou a geração de resíduos de gesso hidratado em diversas etapas da produção das peças, conforme ilustrado na Figura 7 a seguir. De acordo com a autora, os fabricantes não sabem informar o volume de resíduo gerado pelo segmento na região.

Figura 7 – Geração de resíduos durante processo de fabricação artesanal de componentes de gesso: área de conformação (a e b), área interna da fábrica (c e d) e área externa da fábrica (e e f).



Fonte: PINHEIRO (2011).

A produção de placas de gesso acartonado também gera resíduos. Alter (2010) relata que entre 3% e 5% do gesso utilizado durante a etapa de produção das placas de gesso acartonado nos EUA se transformam em resíduos. No Brasil, este valor foi estimado por Marcondes (2007) em 2,5%. Estes resíduos são constituídos por gesso hidratado e papelão e podem ser reinseridos no processo produtivo das chapas (JOHN; CINCOTTO, 2003).

2.2.2 Geração de resíduos de gesso na construção e demolição

De acordo com Pinheiro (2011), os maiores responsáveis pela geração de resíduos de gesso na construção civil são: utilização de pasta de gesso para revestimento de paredes e tetos, execução de divisórias e paredes com chapas de gesso acartonado, produção de alvenarias compostas por blocos de gesso e aplicação de placas para forro e de elementos decorativos. John e Cincotto (2003) afirmam que a quantidade de resíduo gerado pelo gesso aplicado como revestimento de paredes e tetos se deve ao rápido endurecimento da pasta e à mão-de-obra pouco qualificada responsável pela aplicação manual desse material. Segundo os mesmos autores, os fabricantes de gesso estimam uma perda média de 30% da massa de gesso, enquanto Agopyan et al. (2003) levantaram um valor de perda típica igual a 45%. Camarini et al. (2011) determinaram um desperdício de 16% a 47% durante a aplicação do gesso como revestimento interno de paredes por três operários. Cavalcanti et al. (2012) comentam que o aumento na utilização de gesso para a produção de revestimentos aumentou na última década, o que levou à geração de um maior volume deste resíduo.

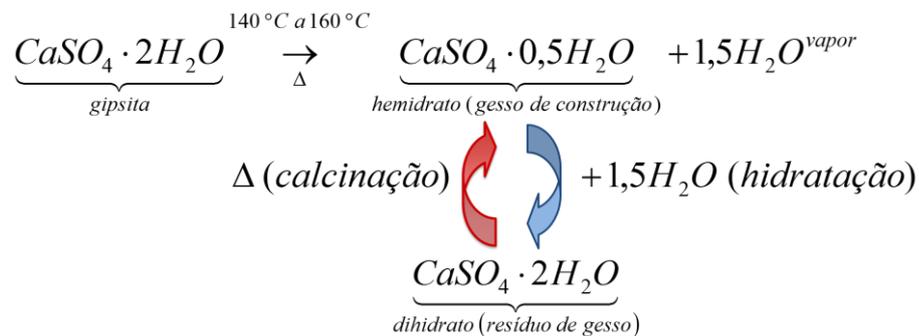
A execução de divisórias e paredes com chapas de gesso acartonado gera resíduos formados por pedaços de chapas danificadas e, principalmente, por sobras resultantes dos cortes necessários para a instalação das peças. A estimativa da indústria brasileira é de 5% de perdas durante a instalação das chapas (JOHN; CINCOTTO, 2003). Marcondes (2007), em pesquisa de campo com instaladores, estimou perdas da ordem de 12%, valor coerente com as perdas estimadas por Alter (2010) nos EUA, que variam de 10% a 12%.

De acordo com Pinheiro (2011), não existem estimativas para as perdas geradas na instalação de blocos de gesso, placas para forro e elementos decorativos. Com relação aos resíduos de gesso gerados na demolição, John e Cincotto (2003) comentam a falta de parâmetros para estimativa de tal volume.

2.2.3 Reciclagem dos resíduos de gesso

As reações de transformação da gipsita em gesso (hemidrato), através de calcinação, e do gesso em dihidrato (produto de mesma composição que o originou), através de hidratação, são facilmente executadas e sua reversibilidade permite a reciclagem do resíduo de gesso, conforme esquema apresentado na Figura 8, resultando em um produto com propriedades aglomerantes (JOHN; CINCOTTO, 2003; PINHEIRO, 2011).

Figura 8 – Reversibilidade das reações de transformação da gipsita em gesso.



Adaptado: PINHEIRO (2011).

Entretanto, a composição química do resíduo de gesso hidratado pode ser diferente da gipsita natural que o originou, contendo diferentes teores de hemidratos, anidritas e impurezas. Além disso, a morfologia dos cristais de dihidrato resultantes da hidratação também pode ser diferente daqueles que compõem a gipsita natural devido às condições em que os cristais se formaram (KOJIMA; YASUE, 2006; KONCZAK, 2002).

Muitos estudos consideram gesso reciclado como o material resultante apenas da moagem dos resíduos de dihidrato que não passa pela etapa de calcinação e, portanto, não apresenta propriedades aglomerantes.

Como a denominação de gesso reciclado pode estar relacionada tanto ao material que passou por uma nova etapa de calcinação para voltar à forma de hemidrato como ao dihidrato apenas moído, a busca pelo tema na literatura torna-se um pouco confusa. Dessa forma, os estudos apresentados a seguir serão separados de acordo com o tipo de processamento realizado sobre o resíduo, denominados como resíduos de gesso hidratado aqueles apenas moídos e resíduos de gesso recalcinados os moídos e calcinados novamente.

2.2.4 Reciclagem dos resíduos de gesso hidratado

Os resíduos de gesso hidratado reciclados podem ter diversas aplicações, como produção do cimento Portland, produção de chapas de gesso acartonado e adição em novas pastas de gesso.

O uso do resíduo de gesso hidratado como controlador de pega do cimento Portland foi estudado por Chandara et al. (2009). Os autores substituíram parte do clínquer por gesso natural e por gesso proveniente de moldes utilizados na indústria cerâmica nas proporções clínquer/gesso de 97/3, 96/4 e 95/5. As misturas de clínquer com gesso natural foram moídas em um moinho de bolas de aço de laboratório durante 90 min e as misturas de clínquer com gesso residual foram moídas durante 120 min, de forma a todas as amostras apresentarem uma área superficial específica de 3600 a 3900 cm².g⁻¹. Os dois tipos de gesso foram caracterizados por ensaios de termogravimetria diferencial (DTG) e difração de raios X (DRX), onde se verificou a presença de hemidrato no gesso reciclado (12,45%) em quantidade superior à do gesso natural (1,61%). Isso explica a redução de 15% e 13% nos tempos de pega inicial e final do cimento quando da utilização do gesso reciclado, o que já havia sido comprovado por Papageorgiou et al. (2005). Entretanto, as propriedades mecânicas dos cimentos produzidos não sofreram influência negativa da presença do gesso reciclado, justificando a substituição do gesso natural para a produção de cimentos, apenas com a ressalva de controlar a quantidade de hemidrato presente no gesso reciclado utilizado para este fim.

A experiência internacional mostra que é possível reciclar resíduos de chapas de gesso acartonado, tanto aqueles resultantes do processo de produção quanto os provenientes de construção e demolição. Na Europa, a *Gypsum Recycling International* (2013) desenvolveu uma tecnologia em que é possível reciclar 100% do resíduo de chapas de gesso acartonado com até 3% de impurezas, como pregos, parafusos, papéis de parede, fibras de vidro e outros revestimentos. Os resíduos são coletados em contêineres especiais que ficam estrategicamente localizados nos centros urbanos e protegem o material da chuva. O pó de gesso reprocessado, com diâmetro máximo de 13 mm, retorna à produção de novas chapas em teores que chegam a até 25% de substituição ao gesso natural. O papel proveniente da separação pode ser utilizado em compostagem, na geração de calor e em outros materiais de construção. Empresas como *Saint-Gobain*, *Knauf*, *Lafarge*, *USG* e *National Gypsum* já incorporaram a tecnologia em sua produção e garantem que as chapas produzidas com a mistura de gesso reciclado e gesso natural apresentam a mesma qualidade daquelas produzidas apenas com gesso natural. Outro caso de sucesso é o da empresa canadense *New West Gypsum Recycling* (2014) que recicla chapas de

gesso acartonado desde 1986. Os resíduos de pré ou pós-consumo são processados e o gesso moído é reincorporado na produção de novas chapas de gesso acartonado, em teores de até 22% de substituição ao gesso natural sem prejuízos para a qualidade do produto final. A empresa também possui unidades móveis que podem processar o resíduo em locais afastados, o que seria inviabilizado pelo impacto do custo do transporte.

No Brasil foram identificadas duas empresas que fazem o recolhimento e processamento dos resíduos de gesso. A Empresa Sebanella⁸ atua no estado do Rio Grande do Sul, disponibilizando caçambas específicas para descarte dos resíduos de gesso nos locais de geração, transportando-o ao local de processamento, a partir do qual relatam dar destinação adequada ao reaproveitamento do resíduo. A Empresa Engessul⁹, situada em Santa Catarina, realiza desde 2005 a recepção, o beneficiamento e a comercialização de resíduos de gesso provenientes de indústrias de artefatos e da construção civil, promovendo o reaproveitamento dos materiais. Entretanto, nenhuma das empresas apresenta em seus *websites* de que forma estes resíduos são processados e reaproveitados. As tentativas de contato via e-mail também foram frustradas.

Bernhoeft (2010) realizou um estudo de campo onde a pasta de gesso aplicada como revestimento de paredes internas de um edifício foi preparada ora com gesso natural (denominada GN), ora com adições de 5% (G5) e 10% (G10) do resíduo de gesso hidratado moído e peneirado, resultante de aplicações anteriores, mantendo constante a relação água/gesso em todos os preparos. O tempo de pega variou fortemente com a adição do resíduo de gesso hidratado, apresentando uma redução significativa tanto no início quanto no fim da pega, como se pode observar na Tabela 6. Este efeito pode ser explicado pelo aumento no número de núcleos de cristalização causado pela incorporação de partículas de dihidrato. A resistência à compressão também apresentou redução com o aumento do teor de resíduo incorporado, apresentado os valores de 13,5 MPa para o GN, 11,0 MPa para o G5 e 6,00 MPa para o G10.

Tabela 6 – Tempo de pega dos gessos estudados.

| Tempo de pega | GN | G5 | G10 |
|---------------------|-------|-------|-------|
| Início (min:seg) | 24:51 | 11:10 | 07:14 |
| Fim (min:seg) | 48:15 | 21:38 | 14:03 |
| Intervalo (min:seg) | 23:24 | 10:28 | 06:49 |

Fonte: BERNHOEFT (2010).

⁸ <http://www.sebanella.com.br/>

⁹ <http://www.engessul.com.br/pt/index.htm>

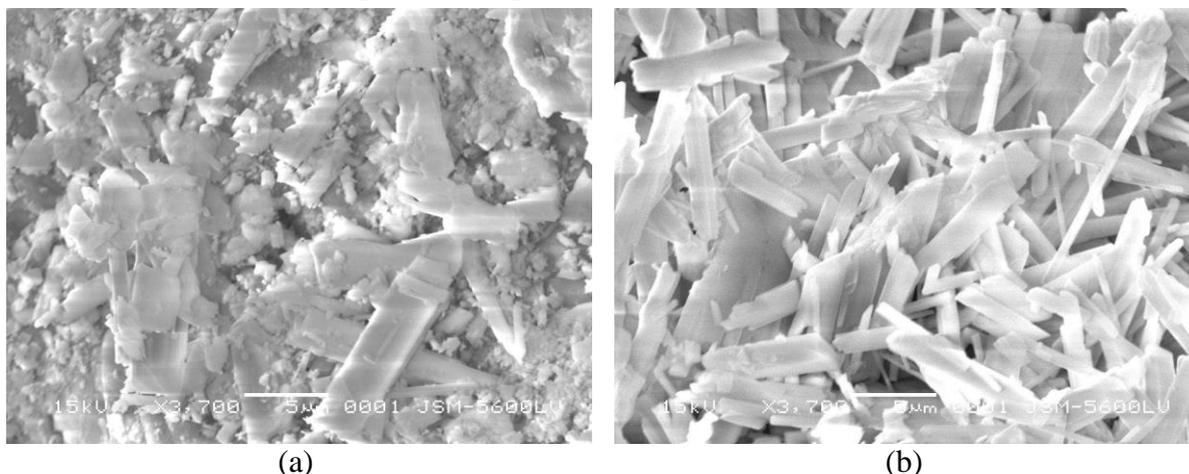
2.2.5 Reciclagem dos resíduos de gesso recalcinados

Ribeiro (2006) estudou as propriedades físicas dos resíduos de gesso recalcinados. Neste trabalho, o autor coletou resíduos de construção, como forro e gesso para revestimento, que passaram então pelas etapas de moagem e recalcação a 140 °C por aproximadamente 30 minutos. As amostras de resíduos recalcinados foram submetidas a ensaios de tempo de pega e resistência mecânica e os resultados foram comparados aos do gesso natural. As pastas produzidas com os resíduos, de maneira geral, apresentaram redução nos tempos de pega inicial e final, bem como menor resistência à compressão e menor dureza que o material natural.

Kojima e Yasue (2006) verificaram que a cada ciclo de desidratação as partículas de gesso reciclado recalcinado se tornam cada vez menores, com dimensões típicas inferiores a 5 µm, o que afeta a qualidade do material, uma vez que reduz o tempo de pega. Dessa forma, os autores sugerem que para tornar possível a reciclagem de grandes quantidades de gesso é necessário que as partículas de dihidrato sejam muito maiores e isso pode ser alcançado com um processo de recalcação do resíduo de gesso realizado por via úmida.

Cavalcanti (2006), Melo (2008) e Monção Júnior (2008), com o objetivo de produzir um gesso com características que permitam sua adequada reciclagem, desenvolveram um processo de calcinação no qual a gipsita natural é calcinada a 170 °C de temperatura e pressão de 0,65 atm. O gesso produzido sob tais condições, depois de hidratado, gera um resíduo que, quando reciclado, apresenta propriedades físicas e mecânicas melhores que o material de origem. Tal processo de calcinação pode ser inserido na cadeia produtiva do gesso e, assim, viabilizar a reciclagem dos resíduos de gesso através de processos simples. No que diz respeito à microestrutura do material, imagens de microscopia eletrônica de varredura, com ampliação de 3.700 x, obtidas por Monção Júnior (2008) para gesso produzido sem controle de temperatura e pressão (Figura 9 a) e gesso reciclado sob as condições expostas anteriormente (Figura 9 b) mostram que este último apresenta cristais mais homogêneos, o que proporciona melhores propriedades mecânicas.

Figura 9 – Micrografia eletrônica de varredura dos cristais de hemidrato: (a) produzidos sem controle de temperatura e pressão; (b) produzidos com controle de temperatura e pressão (170 °C e 0,65 atm).



Fonte: MONÇÃO JÚNIOR (2008).

Como o objetivo do presente trabalho é avaliar as propriedades de gessos reciclados que passaram pelo processo de calcinação, será admitido deste ponto em diante que o termo gesso reciclado corresponde ao material recalcinado.

2.3 Caracterização microestrutural do gesso de construção

Para a análise da microestrutura do gesso podem ser utilizadas diversas técnicas experimentais, como termogravimetria, difração de raios X por policristais e microscopia eletrônica de varredura, que já ilustrou alguns resultados da literatura discutidos anteriormente. Uma breve descrição da termogravimetria e da difração de raios X, que são as principais técnicas utilizadas neste trabalho se encontra a seguir.

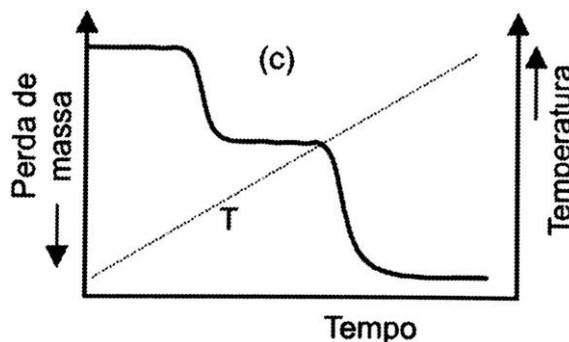
2.3.1.1 Análise térmica – termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG)

A termogravimetria (TG) é uma técnica experimental em que a massa de uma substância é medida em função da temperatura ao mesmo tempo em que esta substância está submetida a uma programação controlada da temperatura. Com isso, é possível verificar as alterações provocadas pelo aquecimento, como perda ou ganho de massa da substância, o que permite estabelecer a temperatura em que ocorre decomposição, desidratação, oxidação, combustão, dentre outras. Dessa forma, é possível determinar, por exemplo, a quantidade de água de cristalização de um composto, como no caso de materiais utilizados na engenharia. Já a termogravimetria derivada (DTG) fornece a derivada de primeira ordem da curva

termogravimétrica em função do tempo ou da temperatura. (HAINES, 1995; IONASHIRO; GIOLITO, 1980; MATOS; MACHADO, 2004).

A Figura 10 mostra uma curva típica de ensaio de termogravimetria dinâmica, ou seja, a massa é medida em função da temperatura, que aumenta linearmente ao longo do tempo.

Figura 10– Curva típica de ensaio de termogravimetria dinâmica.

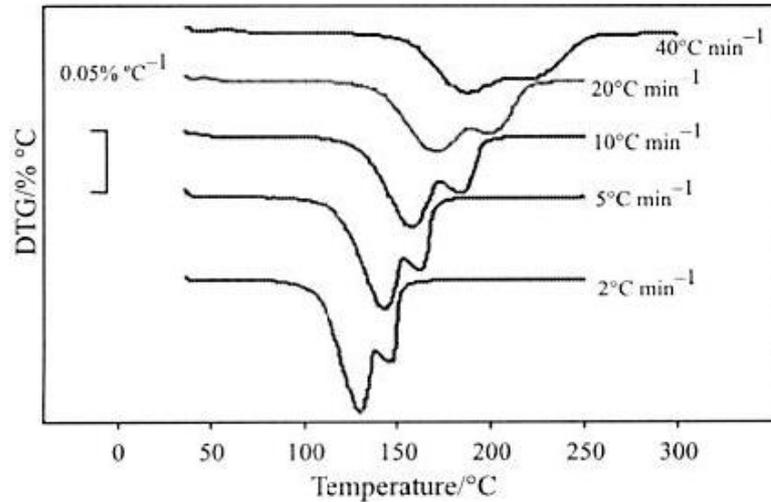


Fonte: MATOS; MACHADO (2004).

Com o objetivo de definir condições experimentais ideais para o uso da termogravimetria no estudo dos materiais de construção, tendo em vista que as características da amostra (como finura, tamanho e quantidade), o tipo de cadinho, a atmosfera do ensaio e a taxa de aquecimento influenciam fortemente os resultados, uma vez que pode haver gradiente de temperatura entre a amostra e a parede do forno, bem como dentro da própria amostra, levando a erros de determinação (BLAZEK, 1972; MATOS; MACHADO, 2004), Borrachero et al. (2008) fizeram um amplo trabalho de investigação destes parâmetros usando o gesso de construção como material de referência. Os autores utilizaram cadinhos de alumina e de alumínio fechados com uma tampa contendo um pequeno orifício ($\phi = 80 \mu\text{m}$), já que, de acordo com Ramachandran et al. (2002), a presença de um orifício na tampa do cadinho aumenta a pressão potencial suficientemente para separar os picos de interesse – um para a conversão de dihidrato em hemidrato e o outro para a reação hemidrato em anidrita – pois permite a formação de vapor de água dentro do recipiente. Os ensaios realizados com o cadinho de alumina foram conduzidos em taxas de aquecimento iguais a 2, 5, 10, 20 e 40 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e os ensaios realizados com o cadinho de alumínio em taxas de aquecimento de 10 e 20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, ambos em atmosfera de nitrogênio ($75 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e com 25 mg de amostra. Os autores observaram que os ensaios conduzidos em cadinho de alumina fechado não permitiam a separação total dos picos relacionados à desidratação do hemidrato e do dihidrato, o que pode estar associado ao fato de que a energia de ativação do primeiro evento é a mesma ou até maior

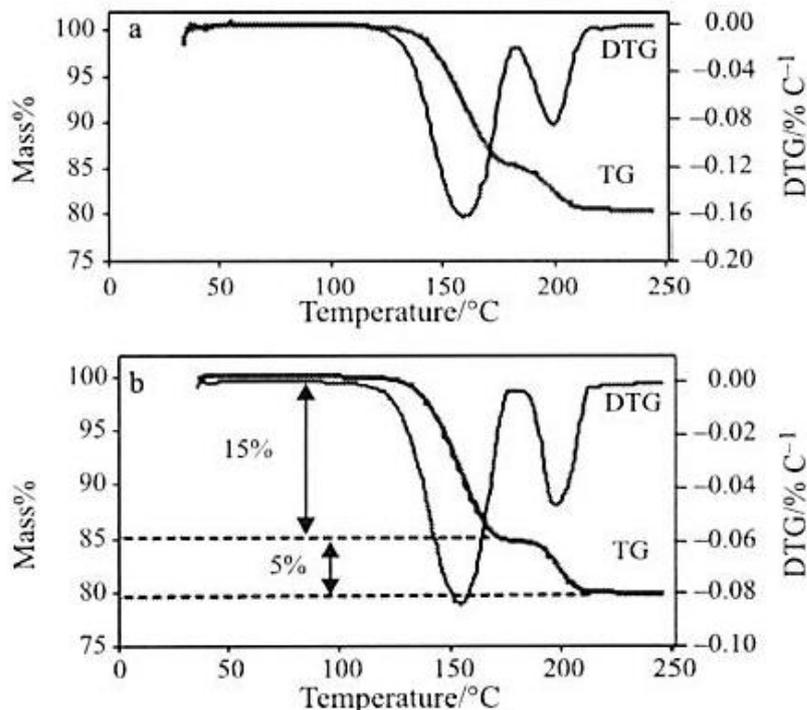
que a energia de ativação do segundo evento (FATU, 2001); e quanto maior a taxa de aquecimento, maior a temperatura de ocorrência dos picos, conforme ilustra a Figura 11, o que também foi observado por Paulik et al. (1992). Já no cadinho de alumínio fechado, a separação dos picos de interesse foi bastante clara com a taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (Figura 12).

Figura 11– Análise termogravimétrica (DTG) do gesso em cadinho de alumina fechado em diferentes taxas de aquecimento.



Fonte: BORRACHERO et al. (2008).

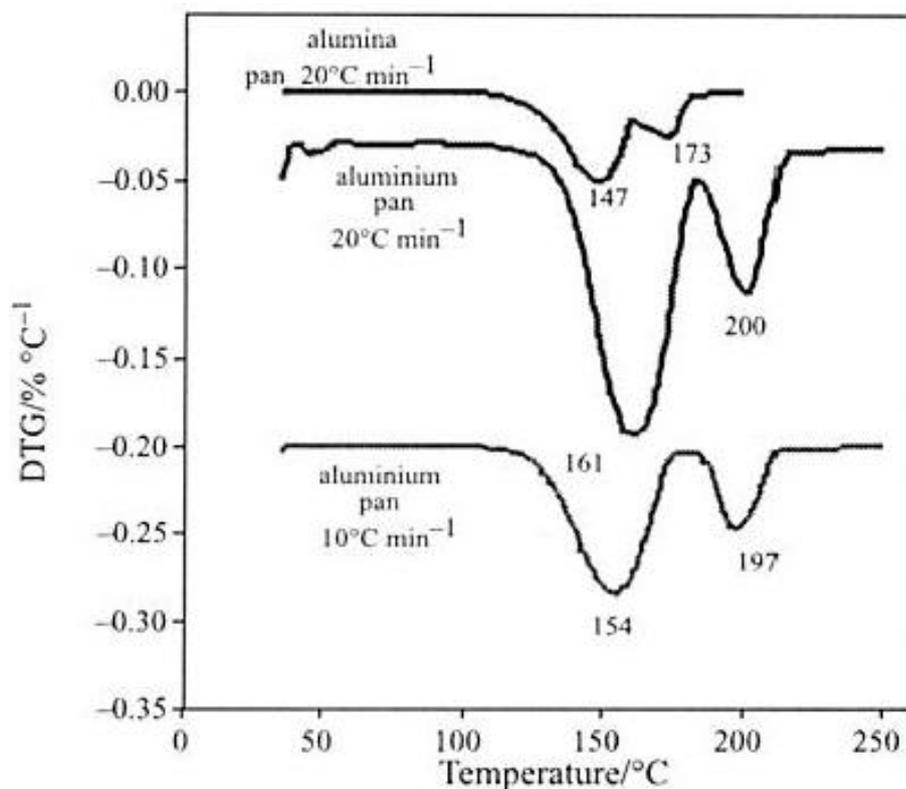
Figura 12 – Análise termogravimétrica (TG/DTG) do gesso em cadinho de alumínio fechado em diferentes taxas de aquecimento: (a) $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e (b) $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.



Fonte: BORRACHERO et al. (2008).

Os autores afirmam ainda que modificações nas condições experimentais alteram a temperatura de desidratação dos compostos: quanto menor a taxa de aquecimento, menor a temperatura do processo de desidratação (Figura 13). Além disso, quando o cadinho está aberto, a pressão de vapor é baixa e a temperatura de decomposição diminui, enquanto que, para o cadinho de alumínio fechado, a pressão de vapor formada dentro do recipiente aumenta a temperatura de decomposição, como relatado por Payá et al. (2003) para ensaios com materiais pozolânicos.

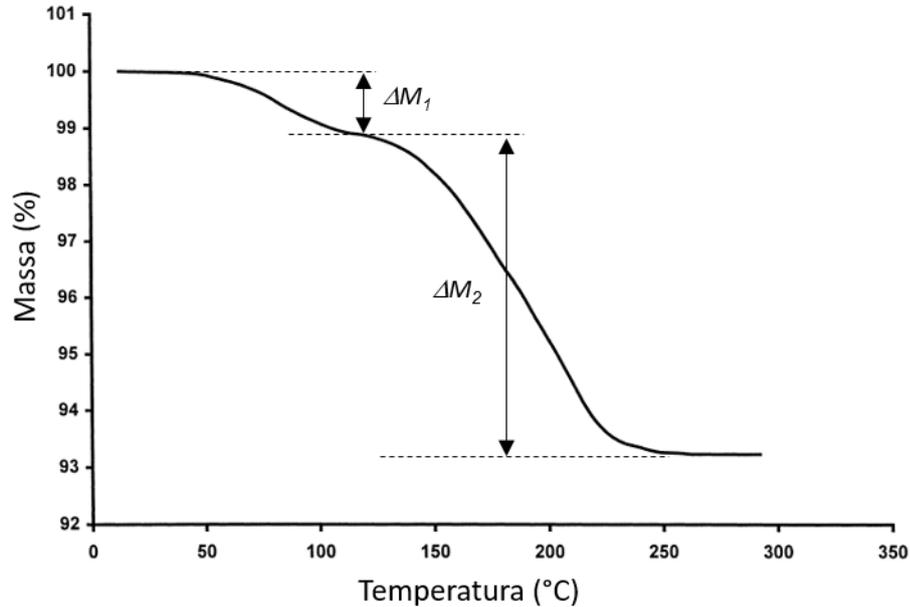
Figura 13 – Temperaturas de máxima perda de massa obtidas em diferentes condições experimentais (influência do tipo de cadinho e da taxa de aquecimento).



Fonte: BORRACHERO et al. (2008).

A partir da análise das curvas obtidas nos ensaios de termogravimetria dos materiais estudados é possível calcular os teores de cada composto presente nos gessos de acordo com proposta de Dweck e Lasota (1998), na qual os picos se apresentam conforme ilustra a curva típica da Figura 14:

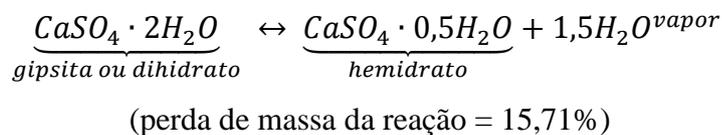
Figura 14 – Curva típica de ensaio termogravimétrico de gesso em cadinho fechado com taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.



Adaptado: DWECK; LASOTA (1998).

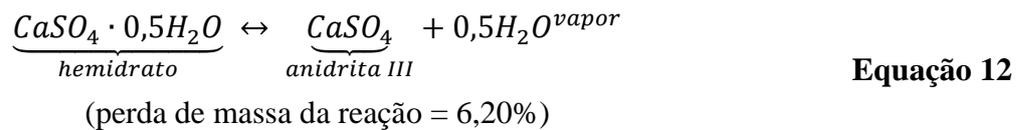
Cabe ressaltar que esta situação é válida apenas para ensaios realizados com cadinhos fechados, em que os picos relacionados à transformação de dihidrato em hemidrato e de hemidrato em anidrita são separados.

- **Pico 1:** a perda de massa registrada no ensaio (ΔM_1) está relacionada à reação da gipsita residual, ou dihidrato, que se transforma em hemidrato, de acordo com a Equação 11, em que a evaporação de 1,5 molécula de água equivale a 15,71% de perda de massa do composto original (dihidrato):

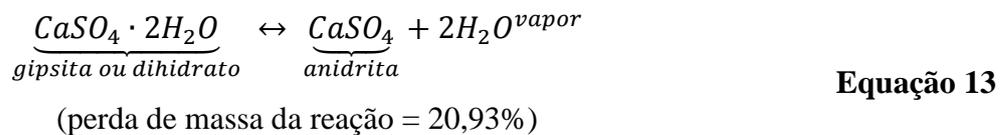


Equação 11

- **Pico 2:** a perda de massa registrada no ensaio (ΔM_2) está relacionada à reação de desidratação do hemidrato, de acordo com a Equação 12, em que a evaporação de $(0,5 - \epsilon)$ molécula de água equivale a uma perda média de 0,20% de massa do composto original (hemidrato). Vale notar que nesta reação está presente tanto o hemidrato da amostra original quanto o que foi gerado pela reação ocorrida no primeiro evento:

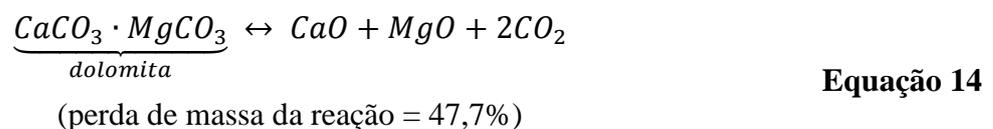


Para o caso dos ensaios com o gesso hidratado realizados com o cadinho aberto, em que não há distinção entre os picos de dihidrato e hemidrato, a perda de massa registrada no primeiro evento (ΔM_1) refere-se à transformação do dihidrato em anidrita, onde a evaporação de 2 moléculas de água equivale a uma perda de massa igual a 20,93%, conforme Equação 13.



Como o gesso de construção pode conter impurezas como a dolomita, como verificado no trabalho de Pinheiro (2011), para ensaios de TG conduzidos até temperaturas superiores à da reação de desidratação do gesso ($> 750^\circ\text{C}$), ocorrerá o evento de decomposição da dolomita dado por mais uma perda de massa (ΔM_3), correspondente à reação exibida na Equação 14.

- **Pico 3:** a perda de massa registrada no ensaio (ΔM_3) está relacionada à decomposição da dolomita presente na amostra, de acordo com a Equação 14, em que a eliminação do anidrido carbônico (CO_2) presente na dolomita equivale a 47,7% de perda de massa dos carbonatos de cálcio e de magnésio que compõem o mineral:



Determinados estes valores, torna-se possível o cálculo dos teores de dihidrato ($D = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), hemidrato ($H = \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), dolomita ($\text{Dolomita} = \text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) e impurezas (I), como anidrita ($A = \text{CaSO}_4$) e materiais inertes presentes na amostra de acordo com as equações (Equação 15 a Equação 18):

$$D = \frac{\Delta M_1}{0,2093}$$

Equação 15

$$H = \frac{(\Delta M_2 - 0,062 \cdot D)}{0,062} \quad \text{Equação 16}$$

$$Dolomita = \frac{\Delta M_3}{0,477} \quad \text{Equação 17}$$

$$I = 100 - (D + H + Dolomita) \quad \text{Equação 18}$$

2.3.1.2 Difração de raios X por policristais (DRXP) e o método de refinamento de Rietveld

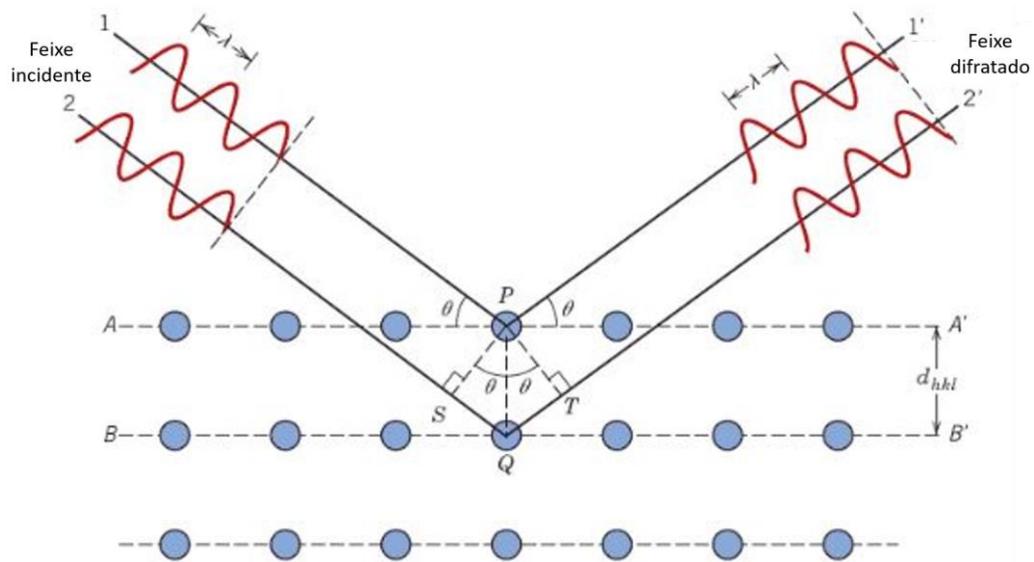
A difração de raios X vem historicamente auxiliando na determinação e compreensão do arranjo atômico e molecular dos materiais sólidos (CALLISTER, 2001). A lei de Bragg, formulada por William Henry Bragg e seu filho William Lawrence Bragg em 1913, se tornou a mais utilizada para difração de raios X em materiais em pó (PECHARSKY; ZAVALIJ, 2005).

Esta lei estabelece de forma simples certas relações entre o ângulo de difração (θ_{hkl} – ângulo de Bragg), o comprimento de onda (λ) e o espaçamento interplanar (d_{hkl}) através da Equação 19.

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta_{hkl} \quad \text{Equação 19}$$

Considerando que um feixe de raios X, monocromático e coerente (em fase), com comprimento de onda λ incida com um ângulo θ sobre dois planos paralelos de átomos $A-A'$ e $B-B'$ que possuam os mesmos índices de Miller e distância interplanar d_{hkl} , se dois raios desse feixe (1 e 2) são dispersos pelos átomos P e Q e os comprimentos das trajetórias SQ e QT forem iguais a um número inteiro n de comprimentos de onda, ocorrerá em um ângulo θ uma interferência construtiva dos raios dispersos $1'$ e $2'$ (Figura 15).

Figura 15 – Difração de raios X por planos de átomos (A-A' e B-B').



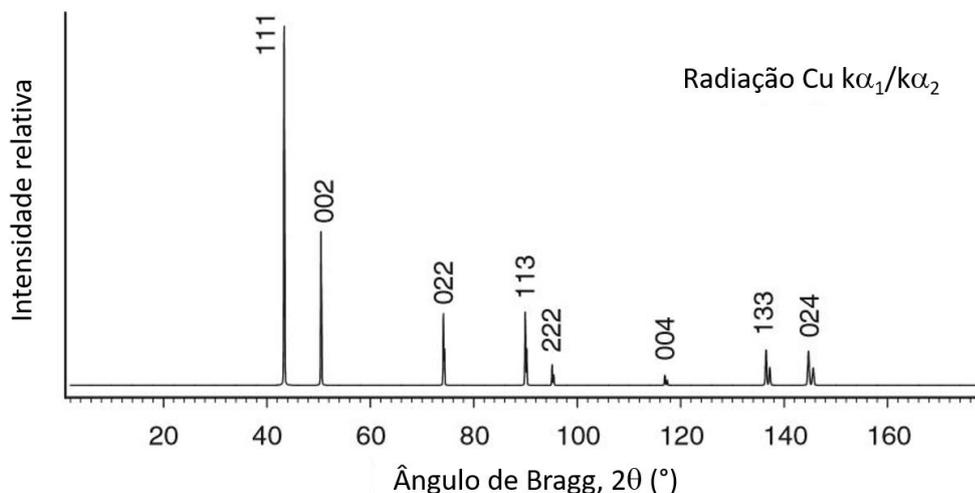
Modificado: CALLISTER (2001).

A técnica de difração de raios X (DRX) pode ser aplicada a monocristais ou policristais. Uma vez que muitos materiais só podem ser preparados na forma policristalina, devido a dificuldades ou até mesmo impossibilidade de obtenção de monocristais de suficiente qualidade e dimensões, a DRXP torna-se a única opção realista para uma determinação confiável da estrutura cristalina destes materiais (ANDRADE, 2003; PECHARSKY; ZAVALIJ, 2005; STEPHENSON, 2005).

Na técnica de DRXP é empregada uma amostra pulverizada (policristalina) em que muitas partículas finas aleatoriamente orientadas são expostas a uma radiação X monocromática. Como há um grande número de partículas com orientações aleatórias e cada uma delas é um cristal, assegura-se que pelo menos algumas partículas estarão orientadas de forma apropriada, gerando conjuntos de planos cristalográficos disponíveis para difração (CALLISTER, 2001).

O perfil de difração gerado num experimento de DRXP é como uma impressão digital do material, uma vez que os planos de difração, suas respectivas distâncias interplanares, assim como as densidades de elétrons ao longo de cada plano cristalino, são específicos e únicos para cada substância cristalina. A presença de uma fase cristalina se manifesta como um conjunto de máximos discretos de intensidade (picos de difração) – as reflexões de Bragg – cada um com uma intensidade e localização específicas (COSTA, 2013; PECHARSKY; ZAVALIJ, 2005). Na Figura 16 está ilustrado um exemplo de perfil difratométrico, ou difratograma.

Figura 16 – Exemplo de perfil difratométrico obtido por DRXP de uma amostra de cobre em pó.



Modificado: PECHARSKY; ZAVALIJ (2005).

A técnica de DRXP é bastante poderosa, pois diferentes características estruturais de um material cristalino geram diferentes efeitos sobre diversos parâmetros do padrão de difração de pó. Alterações na rede cristalina, como mudança nas coordenadas dos átomos na cela unitária, afetam as intensidades relativas e/ou as posições dos picos de Bragg correspondentes a esta fase; alterações microscópicas, como redução do tamanho de partícula abaixo de determinado limite, ou deformações no material, afetam as formas dos picos de Bragg, além das intensidades e posições. Dessa forma, grande parte da informação estrutural sobre o material é incorporada no seu padrão de difração de pó. Se os dados experimentais forem devidamente coletados e processados, podem-se estabelecer muitos detalhes acerca da estrutura do material, as fases presentes e as composições químicas (PECHARSKY; ZAVALIJ, 2005).

De maneira geral, a estrutura cristalina de uma fase obtida por DRXP pode ser definida pela posição, intensidade e formato dos picos, que são influenciados por fatores como tipo de estrutura cristalina, propriedades da amostra e parâmetros experimentais, como mostra a Tabela 7.

Tabela 7 – Padrão de DRXP em função da estrutura cristalina, da amostra e dos parâmetros instrumentais. Os parâmetros principais são mostrados em negrito. Parâmetros que podem ter uma influência significativa são mostrados em itálico.

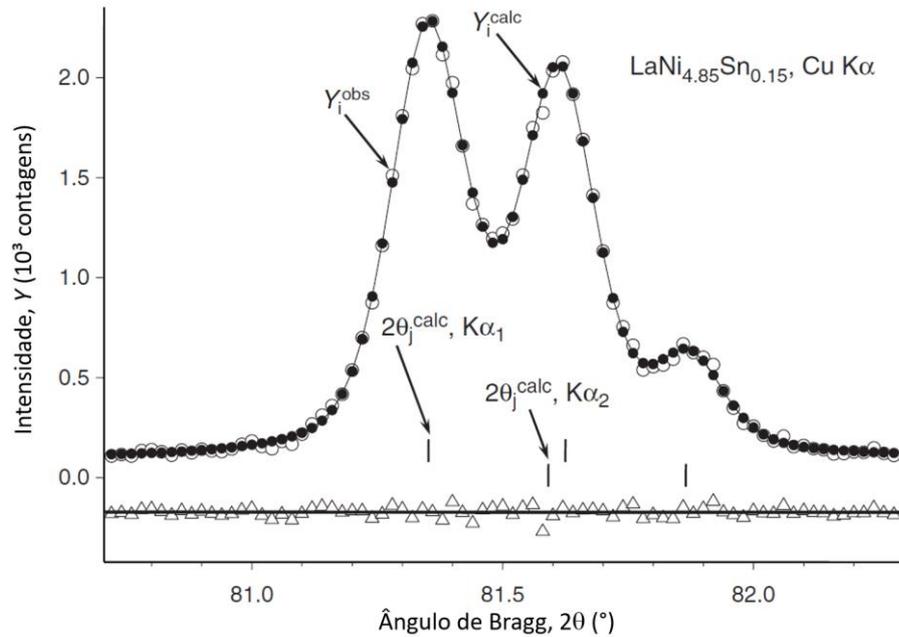
| Componentes do perfil de difração | Estrutura cristalina | Propriedade da amostra | Parâmetro experimental |
|-----------------------------------|--|--|--|
| Posição do pico | Parâmetros de rede <i>(a, b, c, α, β e γ)</i> | <i>Absorção</i> Porosidade | Radiação (comprimento de onda) <i>Instrumento/alinhamento da amostra</i> Divergência axial do feixe |
| Intensidade do pico | Parâmetros atômicos <i>(x, y, z, B, etc)</i> | <i>Orientação preferencial</i> Absorção <i>Porosidade</i> | Geometria e configuração Radiação (polarização – Lorentz) |
| Forma do pico | <i>Cristalinidade</i> Desordem Defeitos | <i>Tamanho do cristalito</i> <i>Deformação</i> <i>Tensão</i> | Radiação (pureza espectral) Geometria Condicionamento do feixe |

Modificado: PECHARSKY; ZAVALIJ (2005).

Os dados de difração de raios X por policristais podem ser servir como base para o refinamento de Rietveld (RIETVELD, 1967, 1969) de modo a refinar a estrutura cristalina ou realizar a quantificação de fases presentes no material. Esta técnica, largamente utilizada hoje em dia, foi elaborada por Hugo Rietveld em meados dos anos 1960, com base em dados de difração por nêutrons, e se tornou posteriormente uma alternativa ao refinamento de estruturas cristalinas com dados coletados por difração de raios X por policristais, onde ocorre grande quantidade de sobreposição nos picos de difração (COSTA, 2013).

O método de Rietveld consiste de um método de refinamento de estruturas cristalinas, a partir de dados de difração de raios X ou nêutrons, por policristais. O principal objetivo do método é realizar a melhor aproximação possível do difratograma calculado com base na estrutura cristalina do difratograma observado, que deve ser obtido com um incremento constante de $\Delta 2\theta$, como ilustrado na Figura 17 (PAIVA-SANTOS, 2009; PECHARSKY; ZAVALIJ, 2005).

Figura 17 – Fragmento de um padrão de difração de pó de $\text{LaNi}_{4,85}\text{Sn}_{0,15}$ coletado com radiação $\text{CuK}\alpha$ com um passo $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$. Os círculos abertos representam a intensidade observada (Y_i^{obs}); os círculos cheios conectados por uma linha contínua representam as intensidades calculadas (Y_i^{calc}). Os triângulos abertos representam as diferenças entre as intensidades calculadas e observadas. A linha contínua desenhada através dos triângulos abertos corresponde a $Y_i^{obs} - Y_i^{calc} = 0$. As diferenças entre os valores observados e as intensidades calculadas são usualmente traçadas usando a escala idêntica a Y_i^{obs} e Y_i^{calc} com um deslocamento constante para maior clareza. As barras verticais indicam posições calculadas dos picos de Bragg.



Modificado: PECHARSKY; ZAVALIJ (2005).

Para que ocorra a melhor aproximação possível do difratograma calculado com o difratograma observado, é necessário minimizar a função de mínimos quadrados que representa o resíduo (M), dado pela Equação 20.

$$M = \sum_i w_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2, \text{ onde } w_i = 1/y_i \quad \text{Equação 20}$$

Na Equação 20, $y_i(obs)$ e $y_i(calc)$ correspondem às intensidades observada (experimentalmente) e calculada no i -ésimo passo do difratograma. Para cada ponto a intensidade (y_{ic}) pode ser calculada pela Equação 21:

$$y_{ic} = \phi_{rsi} \sum_{\phi} S_{\phi} \sum_{h\phi} J_{h\phi} L P_{h\phi} |F_{h\phi}|^2 G_{h\phi i} a_{h\phi i} P_{h\phi i} + y_{bi} \quad \text{Equação 21}$$

onde:

- h corresponde aos índices de Miller da reflexão (hkl);
- ϕ_{rsi} é uma função que corrige a rugosidade superficial normalmente presente em materiais com alto coeficiente de absorção;
- S é o fator de escala;
- J_h é a multiplicidade da reflexão;
- LP_h é a equação que corrige os efeitos de Lorentz e de polarização;
- F_h é o fator de estrutura
- G_h é a função de perfil, que descreve a forma de cada pico de Bragg;
- a_h é a função que corrige a assimetria do pico;
- P_h é a função que corrige as intensidades pelos efeitos de orientação preferencial
- y_b é a função que corrige o *background* (radiação de fundo) do perfil de difração.

Considerando que exista uma distribuição aleatória das partículas de todas as fases pela amostra, a rugosidade superficial (ϕ_{rsi}) deve ser considerada uma característica da amostra e não da fase, por isso este fator não entra nos somatórios da Equação 21 (PAIVA-SANTOS, 2009).

O fator de escala (S), que pode ser calculado pela Equação 22 – onde C é uma constante que depende das condições experimentais, ρ' e ρ são os valores de densidade real e teórica da amostra, v é o volume da amostra “banhado” pelos raios X e N_c é o número de celas unitárias por unidade de volume – é a constante que ajusta a intensidade em relação à altura dos picos. Para que se realize uma análise quantitativa de fases adequada, é necessário que a aproximação do fator de escala esteja correta, já que mais de uma fase pode estar presente na amostra.

$$S = C \frac{\rho' N_c^2 v}{\rho}$$

Equação 22

O método de Rietveld se baseia na função G_h , definida como a função de perfil, para ajustar a forma do pico de difração. Como são vários os efeitos que definem o perfil de um pico, este não pode ser modelado por apenas uma função, já que cada efeito é descrito por uma função distinta. Dessa forma, é necessário que se utilize uma função para a forma geral, outra para anisotropia, outra para o alargamento instrumental, outra para as características físicas das amostras, etc (COSTA, 2013).

Neste trabalho serão descritas apenas duas funções pseudo-Voigt que têm sido utilizadas com sucesso nos refinamentos: a pseudo-Voigt (p-V), exibida na Equação 23, e a pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings modificada por Young (pV-TCHZ), exibida na Equação 28.

$$(p-V) = \eta L + (1 - \eta)G \quad \text{Equação 23}$$

onde η é dado pela Equação 24:

$$\eta = NA + NB \cdot 2\theta \quad \text{Equação 24}$$

em que NA e NB são parâmetros refináveis e devem ser positivos. As frações lorentziana (L) e gaussiana (G) estão definidas a seguir (Equação 25 e Equação 32).

$$L = \frac{\sqrt{C_1}}{\pi \cdot H_h} \left(1 + \frac{C_1(2\Delta\theta_{ih})^2}{H_h^2} \right)^{-1} \quad \text{Equação 25}$$

onde H_h é a largura total à meia altura do pico $h = (hkl)$, C_1 é a constante de normalização (=4), $2\Delta\theta_{ih}$ é a distância em graus (2θ) da posição do pico de Bragg até o i -ésimo ponto onde a intensidade está sendo calculada e pode ser positiva ou negativa se o ponto i está do lado do mais alto ou do mais baixo ângulo respectivamente.

$$G = \frac{\sqrt{C_0}}{\pi \cdot H_h^2} \cdot \exp\left(\frac{-C_0(2\Delta\theta_{ih})^2}{H_h^2}\right) \quad \text{Equação 26}$$

onde C_0 é a constante de normalização (= $4 \ln 2$) e os outros termos os mesmos da fração lorentziana. A largura total à meia altura (H_h), que varia com 2θ devido às condições experimentais e características físicas das amostras, como tamanho de cristalito, falhas de empilhamento e microdeformação da rede, é dada pela Equação 27.

$$H^2 = (U \cdot tg^2\theta + V \cdot tg\theta + W) \quad \text{Equação 27}$$

A função pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings modificada por Young (pV-

TCHZ), exibida na Equação 28, é praticamente a mesma da função pseudo-Voigt. Porém, na pV-TCHZ, a função gaussiana H_G é diferente da lorentziana H_L e η é descrita em função de H_G e H_L , o que permite correlacionar os alargamentos e as características físicas de cada fase que estiver sendo refinada.

$$(pV-TCHZ) = \eta L + (1 - \eta)G \quad \text{Equação 28}$$

$$\eta = 1,36603q - 4,7719q^2 + 0,1116q^3 \quad \text{Equação 29}$$

$$q = \frac{H_L}{H} \quad \text{Equação 30}$$

$$H = \left(H_G^5 + AH_G^4 H_L + BH_G^3 H_L^2 + CH_G^2 H_L^3 + DH_G H_L^4 + H_L^5 \right)^{1/5} \quad \text{Equação 31}$$

onde A = 2,69269, B = 2,42843, C = 4,47163 e D = 0,07842 são constantes de normalização e as componentes de Gauss (Γ_G) e de Lorentz (Γ_L) da largura total à meia altura (FWHM) são:

$$\Gamma_G = \left(U \cdot \text{tg}^2\theta + V \cdot \text{tg}\theta + W + Z/\cos^2\theta \right)^{1/2} \quad \text{Equação 32}$$

$$\Gamma_L = X \cdot \text{tg}\theta + Y/\cos\theta \quad \text{Equação 33}$$

Alguns materiais apresentam efeito de orientação preferencial, que ocorre quando os cristalitos presentes em uma amostra tendem a se orientar preferencialmente em uma direção (ou conjunto de direções) do que em outras. Esse efeito pode ser difícil de eliminar e pode levar a medidas de intensidade incorretas. Se as intensidades sofrem uma forte dependência hkl (por exemplo quando as reflexões $00l$ são fortes e as $hk0$ são fracas), é possível que tenha ocorrido uma orientação preferencial dos cristalitos. Embora existam métodos de correção para o refinamento da orientação preferencial, baseados no modelo de March-Dollase (Equação 34, onde α_k é o ângulo entre o plano (hkl) e o vetor de orientação preferencial e r_l é o parâmetro de refinamento), o ideal é eliminar ou minimizar o problema durante o experimento, como realizar a tomada de dados com a amostra em rotação, por exemplo, para aumentar as estatísticas de partícula. Caso o material realmente apresente esse efeito, é possível utilizar correções mais sofisticadas que utilizam harmônicos esféricos, como a de Järvinen (1993)

(COSTA, 2013).

$$P_k = [r_1 \cos^2 \alpha_k + (1/r_1) \sin^2 \alpha_k]^{-3/2} \quad \text{Equação 34}$$

Quando a função de minimização atingiu o valor mínimo e os parâmetros não variarem mais, o refinamento chegou ao final. Porém, pode-se acompanhar a convergência a cada ciclo através de alguns índices – R ponderado (R_{wp}), “goodness of fit” (gof ou χ^2) e R_{Bragg} – que descrevem a qualidade do refinamento. Entretanto, não se pode perder de vista que o modelo utilizado deve ser quimicamente válido (TOBY, 2006).

O índice R ponderado (R_{wp}), que é calculado pela Equação 35 – onde y_{io} e y_{ic} são as intensidades dos pontos observados e calculados, w_i é o inverso da variância de cada respectiva observação ($= 1/y_i$) e o numerador é a função de minimização M – indica a convergência do refinamento: se R_{wp} estiver diminuindo a cada ciclo, o refinamento está sendo bem executado. Ao final do refinamento ele não mais varia, indicando que o valor mínimo de M (Equação 20) foi atingido. Caso R_{wp} aumente, algum parâmetro deve estar divergindo do valor real e o refinamento deve ser analisado com critério (PAIVA-SANTOS, 2009; TOBY, 2006).

$$R_{wp} = 100 \cdot \left(\frac{\sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum_i w_i (y_{io})^2} \right) \quad \text{Equação 35}$$

O índice “goodness of fit” (gof ou χ^2), que expressa a qualidade do ajuste, é dado pela Equação 36:

$$gof = \chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} = \left[\frac{M}{(N - P)} \right] = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_o - y_c)^2}{N - P}} \quad \text{Equação 36}$$

onde R_{exp} é o valor estatisticamente esperado, dado pela Equação 37, onde N é o número de pontos efetivamente utilizados no refinamento, P é o número de parâmetros refinados. Durante o refinamento, o valor de χ^2 vai diminuindo à medida em que o modelo produz melhor ajuste em relação ao dados coletados (PAIVA-SANTOS, 2009; TOBY, 2006). Se χ^2 atingir o valor 1,0 significa que R_{wp} atingiu o valor estatisticamente esperado (ANTONIO, 2010).

$$R_{exp} = 100 \cdot \sqrt{\frac{N - P}{\sum_i w_i (y_{io})^2}} \quad \text{Equação 37}$$

Esses índices auxiliam o usuário a julgar a qualidade do refinamento, porém estão relacionados apenas ao perfil do difratograma e não com a estrutura cristalina. Para a avaliação da qualidade do modelo estrutural refinado deve-se utilizar o índice R_{Bragg} , que é função das intensidades integradas dos picos, que por sua vez estão relacionadas com a estrutura cristalina (tipos de átomos, posições e deslocamentos atômicos), e pode ser calculado de acordo com a Equação 38.

$$R_{Bragg} = 100 \cdot \left(\frac{\sum_h |I_{ho} - I_{hc}|}{\sum_h I_{ho}} \right) \quad \text{Equação 38}$$

onde I_h é a intensidade integrada da reflexão de Bragg de índice $\mathbf{h} = (hkl)$ ao final do ciclo de refinamento.

Conforme exposto anteriormente, diversos estudos já foram conduzidos com o objetivo de avaliar as propriedades do gesso reciclado. Pinheiro (2011) verificou a alteração de algumas propriedades do material após diversos ciclos de reciclagem e observou algumas características microestruturais, mas não explicou o que levou às alterações geradas pela reciclagem. Dessa forma, nota-se a importância de uma investigação microestrutural aprofundada para que seja possível a explicação da alteração das propriedades do gesso quando reciclado.

O uso da difração de raios X por policristais (DRXP), combinado com refinamentos de Rietveld (1967, 1969), em relação aos materiais de construção civil, já está bastante difundido na literatura para a quantificação de fases presentes no cimento Portland (CARVALHO; LELES; TUBINO, 2008; CUBEROS et al., 2009; DE LA TORRE et al., 2001; DE LA TORRE; ARANDA, 2003; DE LA TORRE; BRUQUE; ARANDA, 2001; GUIRADO; GALÍ; CHINCHÓN, 2000; MAN SUHERMAN et al., 2002; PETERSON, V. K.; RAY, A. S.; HUNTER, 2006; SCARLETT et al., 2001; SCRIVENER et al., 2004). No entanto, em estudos sobre gesso, esta técnica é utilizada, em geral, para determinar qualitativamente as fases presentes no material (BARBOSA et al., 2014; CANUT et al., 2008; CHANDARA et al., 2009; LANZÓN; GARCÍA-RUIZ, 2012; MAGALLANES-RIVERA; ESCALANTE-GARCÍA; GOROKHOVSKY, 2009; PINHEIRO, 2011; RAMACHANDRAN; NATARAJAN, 2005). A

determinação das frações em massa dos compostos presentes no gesso é determinada por termogravimetria (BORRACHERO, M.; PAYÁ, J.; BONILLA, M.; MONZÓ, 2008; CAMARINI; PINHEIRO; TANNOUS, 2012; DWECK; LASOTA, 1998; GENESTAR; CIFRE, 2002; PINHEIRO, 2011; WAKILI et al., 2012), análise química (KURYATNYK et al., 2008; POTGIETER; STRYDOM, 1996) ou fluorescência de raios X (CANUT et al., 2008; CHANDARA et al., 2009; HUDSON-LAMB; STRYDOM; POTGIETER, 1996) na maioria dos trabalhos encontrados na literatura. No entanto, há apenas alguns trabalhos usando o método Rietveld para realizar análises quantitativas de fases (AQF), como o de Ahmed et al. (2011) que utilizaram a AQF aliada aos dados de DRX e determinaram um teor de bassanita igual a 99,80% em uma amostra de gesso reciclado proveniente de placas de gesso acartonado e o de Seufert et al. (2009), que realizaram medidas de DRXP em gessos submetidos a diferentes temperaturas de calcinação (85 °C, 120 °C, 180 °C, 250 °C, 380 °C, 550 °C) que logo em seguida foram acondicionadas em recipientes com proteção contra a umidade do ar até o momento da realização dos ensaios e aplicaram o método de Rietveld aos dados coletados pela DRXP para a determinação da fração em massa de gipsita, bassanita e anidrita. Bezou et al. (1995) aplicaram o método de Rietveld aos dados de difração de síncrotron e de nêutrons para determinar as posições das moléculas de água dentro da estrutura de anidrita solúvel e duas formas de hidrato de sulfato de cálcio sub-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CaSO}_4 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$). No entanto, seus estudos não mostraram resultados quanto à análise quantitativa das fases presentes nos materiais.

Sendo assim, este trabalho traz como contribuição a utilização desta ferramenta (AQF) no estudo microestrutural do gesso com o objetivo de analisar eventuais alterações de fases, tanto qualitativa quanto quantitativamente, geradas pelo processo de reciclagem.

2.3.1.3 Aplicação do método de refinamento paramétrico de Rietveld para monitoramento *in-situ* da hidratação do gesso

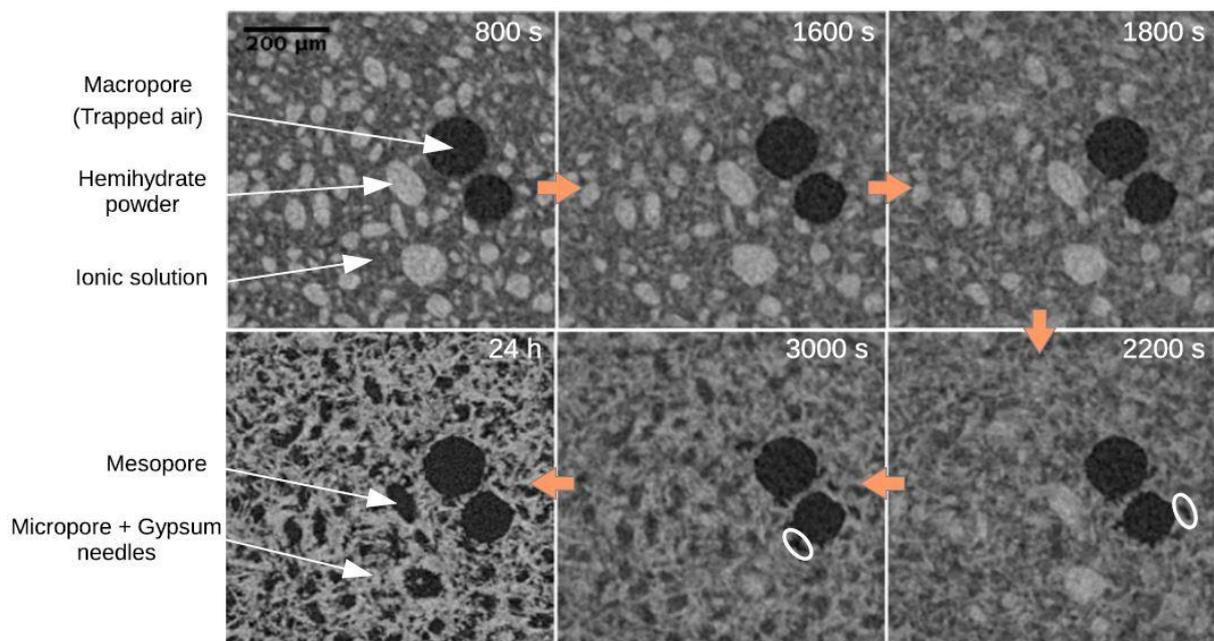
O mecanismo de hidratação do gesso já foi estudado por diversos autores a partir de variadas técnicas experimentais, como termogravimetria e análise do tamanho de partículas, que só podem ser implementadas *ex-situ*, o que exige a paralização das reações de hidratação em diferentes momentos para realizar a medida, bem como a necessidade de uma amostra para cada tempo estudado (ADRIEN et al., 2016). Dessa forma, o monitoramento *in-situ* da hidratação se torna uma técnica interessante para avaliar o comportamento do material ao mesmo tempo em que se realizam as medidas. Uma das técnicas utilizadas para monitorar o

mecanismo de hidratação se dá a partir de ensaios de calorimetria, como já foi apresentado na seção 2.1.4.

Lewry e Williamson (1994a) acompanharam a hidratação do gesso através de imagens de MEV e verificaram que o primeiro estágio se dá pela formação dos cristais de dihidrato a partir da hidratação do hemidrato.

Adrien et al. (2016) monitoraram a hidratação do hemidrato por tomografia de raios X. Os autores observaram a dissolução do hemidrato e a formação de uma rede de agulhas de dihidrato (Figura 18) e determinaram o grau da reação a partir de uma análise quantitativa da evolução da microestrutura em imagens tridimensionais.

Figura 18 – Alterações na microestrutura durante a hidratação do gesso. Reconstrução em 2D de imagens extraídas da maior parte dos volumes 3D adquiridos durante os experimentos de tomografia de raios X *in-situ*, entre 800 e 3000 s. A última figura (24 h) foi obtida após secagem a 45 °C.

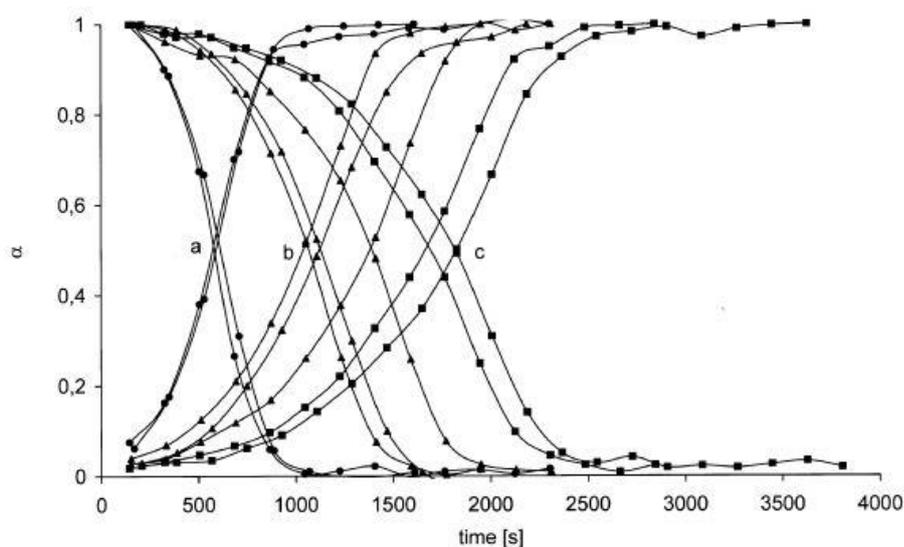


Fonte: ADRIEN et al. (2016).

Solberg e Hansen (2001) estudaram, por difração de raios X em policristais por radiação síncrotron, a hidratação de pastas de hemidrato com 0,50% em massa de “sementes” de dihidrato e quantidades de água iguais a 0,50, 0,75, 1,00, 1,25 e 1,50. As pastas recém preparadas foram acondicionadas em capilares de vidro, posicionados horizontalmente no equipamento e mantidas em rotação para minimização do efeito de orientação preferencial e as medidas sequenciais de difração de raios X foram realizadas ao longo do tempo. Os autores verificaram que a taxa de dissolução do hemidrato é igual à taxa de precipitação do dihidrato e

que a quantidade de água não exerce influência significativa na taxa de reação. A intensidade relativa (α) foi calculada dividindo-se a intensidade de cada fase pela intensidade máxima observada, dando origem ao grau de decomposição do hemidrato – $\alpha(\text{HH})$ – e ao grau de formação do dihidrato – $\alpha(\text{DH})$ – em função do tempo, e o resultado de diversos experimentos estão apresentados na Figura 19, onde é possível observar que o dihidrato se forma na medida em que o hemidrato se decompõe. O método de refinamento de Rietveld não foi utilizado pelos autores.

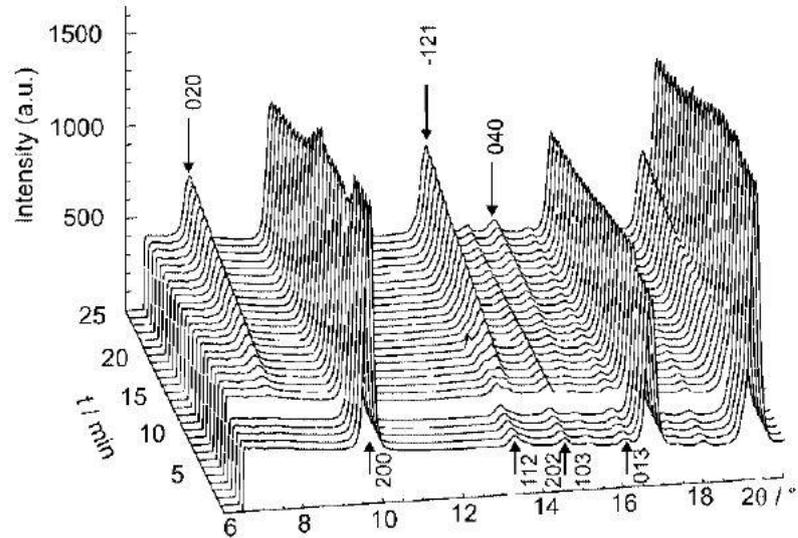
Figura 19 – Experimentos realizados com intensidade de feixe otimizada e aditivos modificadores de pega, com relação água/sólidos = 1,00. (a) Dois experimentos com 0,50% em peso de sulfato de potássio e 0,50% em peso de sementes de dihidrato. (b) Três experimentos sem aditivos exceto 0,50% em peso de sementes de dihidrato. (c) Dois experimentos com 0,25% em peso de ácido cítrico monohidratado e 0,50% em peso de sementes de dihidrato.



Fonte: SOLBERG E HANSEN (2016).

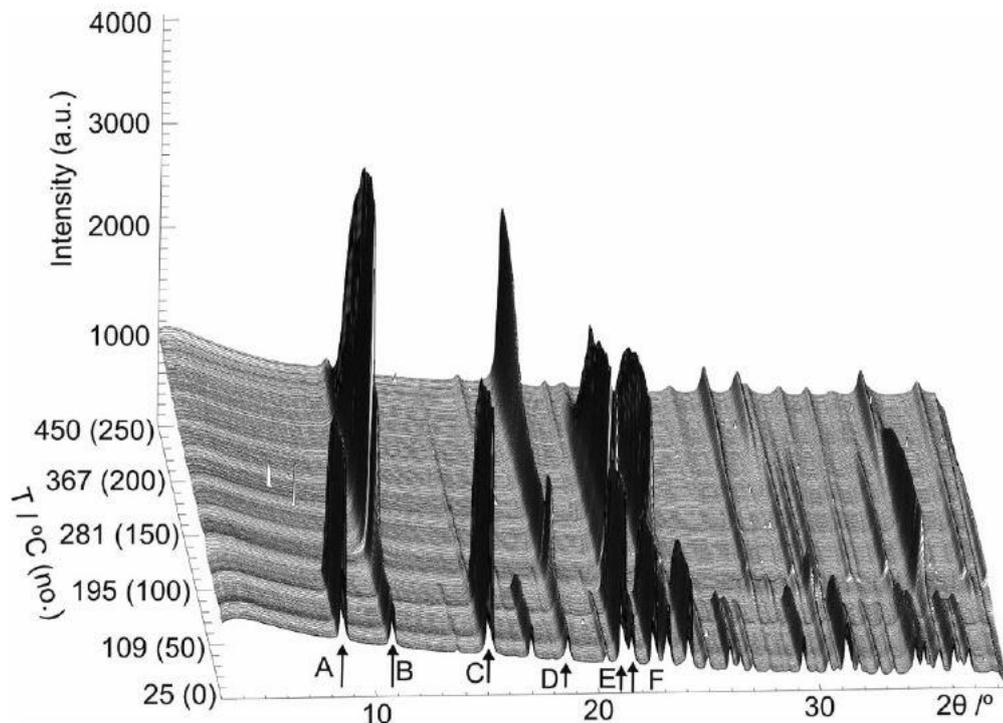
Christensen et al. (2008) realizaram experimentos sequenciais de difração de raios X por policristais com radiação síncrotron para medição *in-situ* da hidratação de um hemidrato- α (Figura 20) e da desidratação de uma amostra de dihidrato com impureza de hemidrato- α (Figura 21). Nas figuras citadas é possível observar as diversas alterações de fase, com surgimento e desaparecimento de picos, em ambos os casos, tanto na formação do dihidrato a partir do hemidrato durante a hidratação quanto a formação de hemidrato a partir do dihidrato durante a desidratação. Os autores utilizaram o método de refinamento de Rietveld em algumas medidas para identificação das fases presentes, bem como para análise quantitativa de fases.

Figura 20 – Padrões de DRXP medidos a temperatura ambiente mostrando a hidratação de um hemidrato- α . A água foi introduzida no pó seco (*in-situ*) após o padrão número 5. Os índices de Miller para o hemidrato- α estão abaixo das curvas e os índices de Miller para o dihidrato estão acima das curvas ($\lambda = 1,0010 \text{ \AA}$).



Fonte: CHRISTENSEN et al. (2008).

Figura 21 – Padrões DRXP da decomposição térmica do dihidrato com impureza de hemidrato- α na faixa de temperatura de 25 a 462 °C. As reflexões marcadas com A, C e E são do dihidrato e as reflexões marcadas com B, D e F são do hemidrato- α ($\lambda = 1,1250 \text{ \AA}$).



Fonte: CHRISTENSEN et al. (2008).

A DRXP *in-situ* é uma técnica particularmente favorável ao desenvolvimento de

modelos físicos de comportamento material, já que os dados referentes à estrutura material podem ser coletados em função do processamento ou variável ambiental de interesse. Já se sabe que estudos de difração de raios X em função de uma variável externa, como temperatura, tempo, pressão ou ambiente químico podem trazer mais informações sobre o sistema do que um único experimento e tais aplicações vem ganhando importância e sendo difundidas na área de DRXP à medida que novos equipamentos permitem a obtenção de dados de alta qualidade. A aplicação do método de refinamento de Rietveld de modo individual e independente a cada conjunto de dados proveniente destes estudos é a maneira tradicional de tratamento destes dados, em que as condições de entrada para a análise de um conjunto de dados individuais são retiradas da saída do conjunto de dados anterior sequencialmente. Se, por exemplo, forem coletados 100 padrões de difração de policristais a diferentes temperaturas, cada um com um refinamento de 20 parâmetros, serão realizados 100 refinamentos independentes com 2000 parâmetros no total. Entretanto, é evidente que estes 2000 parâmetros não são completamente independentes (EVANS, 2013; STYLES et al., 2009).

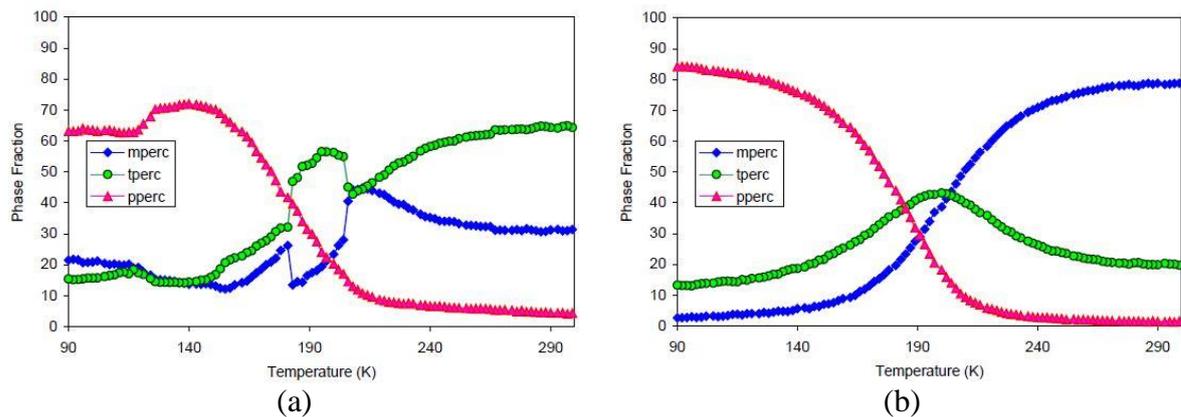
Embora esta abordagem seja efetiva em muitos casos, os problemas com a estabilidade dos parâmetros podem surgir quando as concentrações de fases de interesse são baixas, seja quando começam a se formar ou no final da sua decomposição. Nestes momentos, é improvável que a intensidade observada seja suficiente para suportar o refinamento de parâmetros como o perfil de pico (como usado para estimar o tamanho do cristalito) e a estrutura do cristal (parâmetros de deslocamento atômico). Alguns desses problemas de estabilidade podem ser superados, fornecendo limites aos valores dos parâmetros durante o refinamento, mas a seleção desses limites é, muitas vezes, subjetiva e com base na experiência do analista (STYLES et al., 2009).

A metodologia proposta por Stinton e Evans (2007), chamada de refinamento paramétrico de Rietveld, define que qualquer parâmetro – como por exemplo parâmetros de rede ou ocupações de sítios cristalográficos – pode ser descrito por um único valor geral ou por uma função que descreve sua evolução ao longo da coleta de dados, o que reduz o número de parâmetros refinados, e pode ser refinado simultaneamente a partir de um grande número de dados de difração. Dessa forma, oferece uma série de benefícios potenciais em relação à análise independente ou sequencial, já que permite uma maior precisão de parâmetros refinados, oferece a possibilidade de aplicar modelos fisicamente realistas durante a análise de dados, permite o refinamento de quantidades "não cristalográficas", como constantes de temperatura ou taxa diretamente a partir de dados de difração, e pode ajudar a evitar falsos mínimos.

Evans (2013) realizou medidas de difração em função da temperatura para uma

amostra de WO_3 e determinou a transição de fases por refinamentos sequencial (Figura 22 a) e paramétrico de Rietveld (Figura 22 b). Observa-se que o refinamento paramétrico produziu melhores resultados que o refinamento sequencial para as frações das fases em função da temperatura.

Figura 22 – Frações das fases em função da temperatura de uma amostra de WO_3 : a) refinamento sequencial de Rietveld e b) refinamento paramétrico de Rietveld.



Fonte: EVANS (2013).

Dessa forma, torna-se vantajoso determinar por refinamento paramétrico de Rietveld as frações em massa das fases anidrita, hemidrato e dihidrato dos gessos em medidas de DRXP *in-situ* coletadas durante a hidratação das pastas, comparando as amostras comerciais e recicladas, como será visto no capítulo 5.

3. AVALIAÇÃO DA MICROESTRUTURA E DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DO GESSO RECICLADO PRODUZIDO COM DIFERENTES TEORES DE ÁGUA

Com o intuito de definir parâmetros experimentais adequados, a proposta inicial do trabalho concentrou-se em avaliar as diversas técnicas disponíveis para a caracterização microestrutural do gesso reciclado, por meio da comparação dos resultados obtidos com o gesso de construção civil conforme recebido, após hidratado com diferentes teores de água e depois de desidratado (reciclado), a fim de observar possíveis alterações na microestrutura desse material após sua reciclagem, bem como investigar a influência do teor de água no processo. Para tanto, foram utilizadas as seguintes técnicas experimentais: análise termogravimétrica e análise termogravimétrica diferencial (TG/DTG); calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise quantitativa de fases (AQF) a partir da aplicação do método de refinamento de Rietveld a dados de difração de raios X por policristais (DRXP).

A caracterização macroestrutural concentrou-se em avaliar as propriedades físicas e mecânicas dos gessos em pó, em pasta e endurecido através de procedimentos experimentais. Para tanto, estudou-se a densidade de massa aparente, a massa específica, a distribuição granulométrica, a área superficial específica, o módulo de finura, o tempo de pega e a resistência à compressão das amostras em questão.

3.1 Material

O gesso utilizado foi adquirido no comércio do setor e se classifica como “gesso para construção civil”, que será aqui denominado como “gesso comercial sem adição de água” (GC_0%). Com o objetivo de analisar o comportamento do material reciclado, o gesso comercial foi hidratado com três teores de água, iguais a 40%, 50% e 60% em massa, dando origem às amostras denominadas GCH_40%, GCH_50% e GCH_60%, respectivamente. Após completa secagem, os gessos hidratados foram moídos¹⁰ com o auxílio de um moinho de martelos elétrico (Figura 23a) e submetidos à calcinação em estufa de esterilização e secagem (Figura 23b) da marca *MEDICATE ESTUFAS*, modelo MD 1.5 (200 W), a 160 °C até constância de massa e as amostras geradas nessa etapa receberam as denominações GR_40%, GR_50% e GR_60%. Para os ensaios de tempo de pega e resistência à compressão, as amostras recicladas foram hidratadas com os mesmos teores de água utilizados na sua produção, dando

¹⁰ Por se tratar de um equipamento com fluxo contínuo de moagem, não foi possível medir o tempo de duração da moagem do material.

origem às amostras GRH_40%, GRH_50% e GRH_60%. A Tabela 8 resume a nomenclatura das amostras.

Figura 23 – Moinho de martelos elétrico (a) e estufa de esterilização e secagem (b).



(a)



(b)

Tabela 8 – Nomenclatura das amostras.

| Descrição da amostra | Nomenclatura |
|--|---------------------|
| Gesso comercial “como recebido” | GC_0% |
| Gesso comercial hidratado com 40% de água | GCH_40% |
| Gesso comercial hidratado com 50% de água | GCH_50% |
| Gesso comercial hidratado com 60% de água | GCH_60% |
| Gesso reciclado a partir da amostra GCH_40% | GR_40% |
| Gesso reciclado a partir da amostra GCH_50% | GR_50% |
| Gesso reciclado a partir da amostra GCH_60% | GR_60% |
| Gesso reciclado GR_40% hidratado com 40% de água | GRH_40% |
| Gesso reciclado GR_50% hidratado com 50% de água | GRH_50% |
| Gesso reciclado GR_60% hidratado com 60% de água | GRH_60% |

A etapa de hidratação do material foi realizada de acordo com a norma NBR 12128 (ABNT, 1991a), em que o gesso foi disperso sobre a água durante 1 minuto, deixando-se em repouso por 2 minutos e misturando-se com uma espátula por um 1 minuto até a obtenção de uma pasta lisa e homogênea. As pastas obtidas foram transferidas para formas de alumínio forradas com plástico, formando camadas de 1 a 1,5 cm de espessura e deixadas sobre a bancada do laboratório até completa secagem. Na sequência, as placas já secas foram quebradas manualmente (Figura 24), a fim de reduzir o tamanho do material que passaria pela moagem,

facilitando o processo.

Figura 24 – Placas de gesso hidratado secas e quebradas manualmente.



O gesso moído foi recolhido e armazenado em sacos plásticos vedados dentro do laboratório para minimizar a absorção da umidade do ar, conforme ilustra a Figura 25.

Figura 25 – Moagem das placas de gesso hidratado em moinho de martelos.



De forma a realizar uma calcinação uniforme, o gesso hidratado seco e moído foi distribuído em formas de alumínio em camadas de aproximadamente 1,5 cm de espessura e colocados na estufa com temperatura média de 160 °C. A massa foi determinada a cada 30 minutos (m_i) e, com o auxílio da Equação 39, calculou-se a perda de massa percentual no instante da medição (Δm_i), em comparação com a massa inicial do ensaio (m_0).

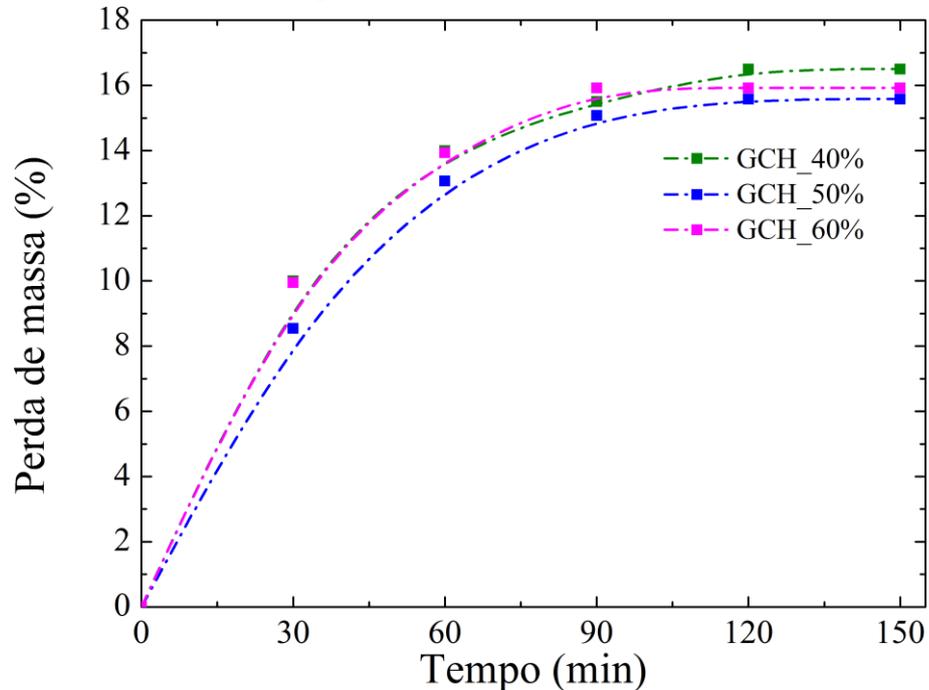
$$\Delta m_i(\%) = \frac{m_i - m_0}{m_0} \cdot 100\%$$

Equação 39

Estabeleceu-se como tempo de calcinação aquele onde a perda de massa se

estabilizou, o que ocorreu após 120 minutos com perda de massa média em torno de 16% (Figura 26).

Figura 26 – Perda de massa das amostras de gesso hidratado em função do tempo à temperatura média de 160 °C.



Foram recolhidas pequenas alíquotas, em torno de 20 gramas, de todas as amostras que passaram então por um novo processo de moagem para padronização do tamanho de partículas, conforme recomendado por McCusker et al. (1999) e preparo para os ensaios de caracterização microestrutural. Os gessos foram moídos manualmente em almofariz de ágata com pistilo e então passados por uma peneira de malha de 10 μm , inserida no aparato ilustrado na Figura 27, para uniformização da granulometria, dando origem às amostras GC_0%_MP, GCH_40%_MP, GCH_50%_MP, GCH_60%_MP (hidratações com relações água/gesso iguais a 40%, 50% e 60% e após secagem moídas em moinho de martelos e moídas e peneiradas manualmente conforme explicitado anteriormente) e GR_40%_MP, GR_50%_MP e GR_60%_MP (desidratadas em estufa de laboratório à temperatura de 160 °C durante 2 horas e então moídas e peneiradas manualmente).

Figura 27 – Aparato para peneiramento das amostras de gesso.



3.2 Análise térmica

3.2.1 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

Todas as amostras de gessos foram submetidas a ensaios de análise termogravimétrica (equipamento da marca *NETZSCH*, modelo STA 409 PC/PG) em cadinho de alumina (aberto e fechado), com temperatura variando de 30 °C a 1000 °C, a uma taxa de aquecimento igual a 5 °C·min⁻¹ em atmosfera de nitrogênio (60 mL·min⁻¹). A massa de gesso utilizada nos ensaios variou de 23 a 27 mg. Estes parâmetros foram definidos de acordo com a experiência relatada por Borrachero et al. (2008), que verificaram diversas condições de ensaio de termogravimetria para análise de gessos de construção, como discutido na seção 2.3.1.1. A utilização de cadinho de alumina teve como propósito atingir temperaturas altas (até 1000 °C) de modo a analisar a eventual presença de carbonatos (de cálcio e de magnésio) no material.

De forma a verificar a possível presença de hemidrato e diidrato nas amostras hidratadas, as primeiras análises foram conduzidas com o cadinho de alumina fechado para investigar a separação dos picos. A comparação entre os ensaios realizados com cadinho aberto e fechado encontram-se na Figura 28 (GCH_40%_MP), na Figura 29 (GCH_50%_MP) e na Figura 30 (GCH_60%_MP).

Figura 28 – Curvas de termogravimetria e termogravimetria diferencial (TG/DTG) comparando as condições de medidas com cadinho aberto (linha contínua) e fechado (linha tracejada) da amostra GCH_40%MP.

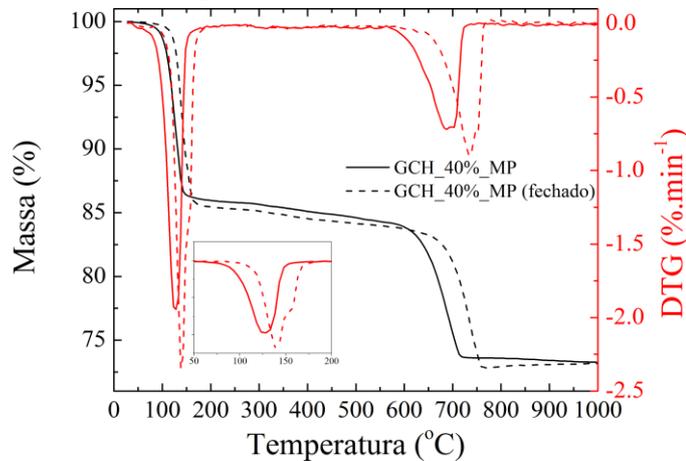


Figura 29 – Curvas de termogravimetria e termogravimetria diferencial (TG/DTG) comparando as condições de medidas com cadinho aberto (linha contínua) e fechado (linha tracejada) da amostra GCH_50%MP.

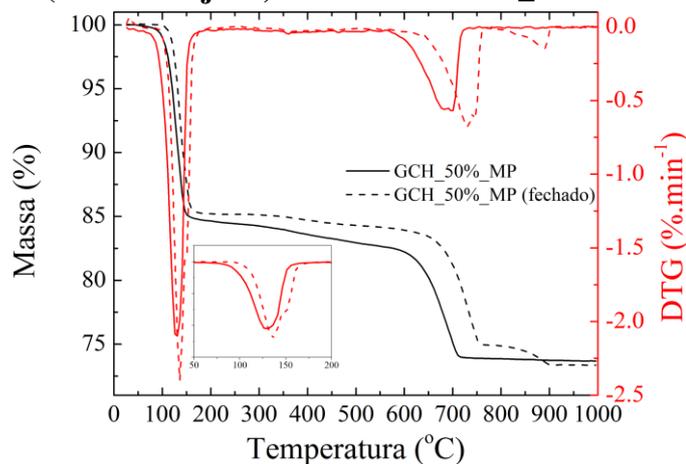
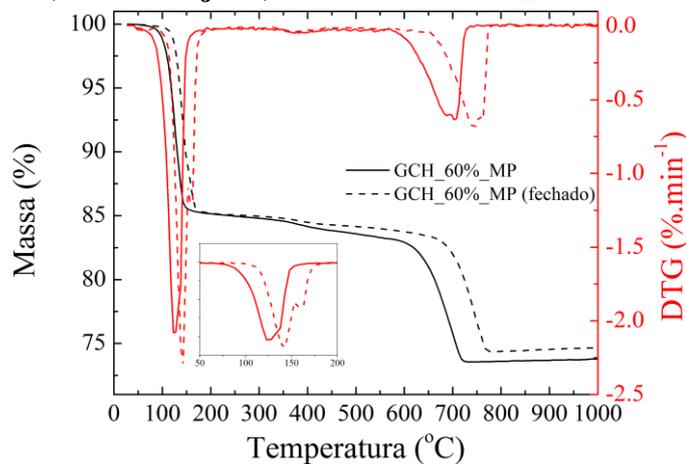


Figura 30 – Curvas de termogravimetria e termogravimetria diferencial (TG/DTG) comparando as condições de medidas com cadinho aberto (linha contínua) e fechado (linha tracejada) da amostra GCH_60%MP.



Nota-se que a utilização do cadinho fechado não promoveu a separação total dos picos situados entre 50 °C e 200 °C para nenhuma das amostras analisadas, além de deslocar todos os eventos de perda de massa para temperaturas mais elevadas. Isso deve-se, provavelmente, ao fato de a tampa do cadinho não produzir um fecho hermético, ou seja, o vapor de água formado na desidratação do dihidrato não permanece aprisionado no interior do cadinho, o que não gera a separação total dos picos formados. Nota-se, também, uma tendência à separação dos picos situados acima de 550 °C, correspondentes à decomposição dos carbonatos presentes nas amostras, indicando a existência de mais de um tipo deste composto.

Sendo assim, optou-se por dar continuidade à análise termogravimétrica com os cadinhos abertos, não sendo possível, portanto, a visualização de picos distintos nas reações do dihidrato e do hemidrato. Dessa forma, considerou-se que tanto a amostra comercial quanto as desidratadas apresentam apenas gesso na forma de hemidrato em sua composição e as amostras hidratadas apenas o dihidrato, tornando o segundo pico correspondente à reação da anidrita e o terceiro pico à reação do carbonato na forma de dolomita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$).

As curvas exibidas na Figura 31 apresentam o comportamento das amostras de gesso na forma de hemidrato (GC_0%, GR_40%, GR_50% e GR_60%) submetidas ao ensaio de termogravimetria e os teores dos compostos presentes no gesso, calculados de acordo com a metodologia de Dweck e Lasota (1998) exposta no item 2.3.1.1 a partir da perda de massa ocorrida no ensaio, encontram-se na Tabela 9.

Figura 31 – Curvas de termogravimetria e termogravimetria diferencial (TG/DTG) para as amostras de gesso moídas e peneiradas na forma de hemidrato.

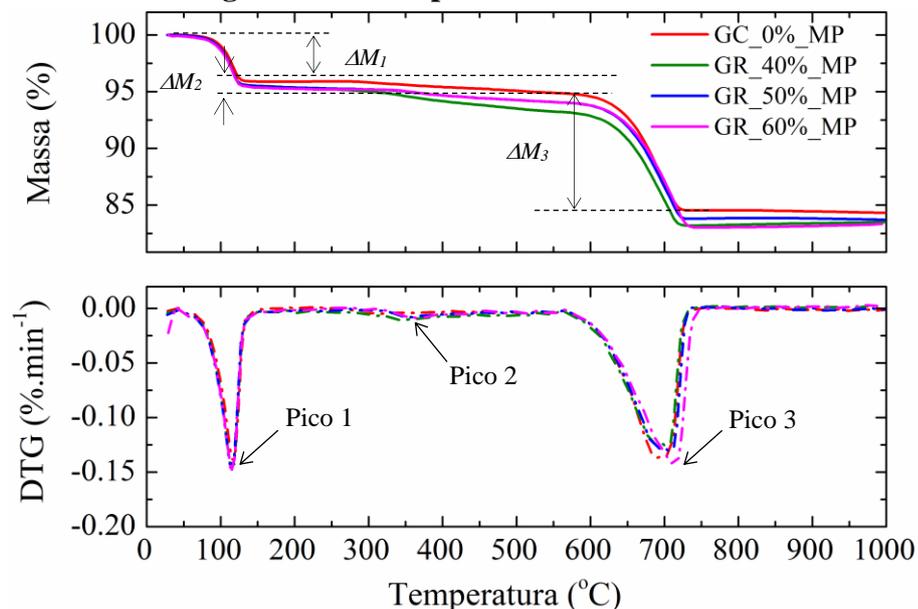


Tabela 9 – Perdas de massa, temperaturas de ocorrência dos eventos e teores dos compostos presentes nas amostras de gesso moídas e peneiradas na forma de hemidrato no ensaio de TG.

| Pico | Hemidratos | | | | | | | |
|--|------------------|--------|------------------|--------|------------------|--------|------------------|--------|
| | GC_0%_MP | | GR_40%_MP | | GR_50%_MP | | GR_60%_MP | |
| | ΔM_i (%) | T (°C) |
| 1 | 4,11 | 118,3 | 4,61 | 117,9 | 4,77 | 117,4 | 4,81 | 114,2 |
| 2 | 1,05 | 313,3 | 2,20 | 342,9 | 1,19 | 357,4 | 1,16 | 374,2 |
| 3 | 10,54 | 688,3 | 9,68 | 702,9 | 10,33 | 707,4 | 10,71 | 714,2 |
| CaSO ₄ ·2H ₂ O | - | | - | | - | | - | |
| CaSO ₄ ·0,5H ₂ O | 66,3 | | 74,3 | | 76,9 | | 77,6 | |
| CaCO ₃ ·MgCO ₃ | 22,1 | | 19,9 | | 21,7 | | 22,4 | |
| Impurezas | 11,6 | | 5,8 | | 1,4 | | 0,0 | |
| Inertes | 33,7 | | 25,7 | | 23,1 | | 22,4 | |
| Total | 100,0 | | 100,0 | | 100,0 | | 100,0 | |

Observa-se na curva DTG da Figura 31 que os picos 1 e 3 são bem definidos, enquanto o pico 2 não é, dificultando a determinação da temperatura de ocorrência do evento de perda de massa e, conseqüentemente, gerando grande variação entre as amostras.

Nota-se que a amostra de gesso comercial (GC_0%_MP) apresenta um alto teor de materiais inertes (33,7%) dos quais 2/3 correspondem à presença de dolomita (22,1%), valor muito superior ao teor de 2% de impurezas sugerido por Peres et al. (2001) para o gesso de construção. Como as amostras recicladas são provenientes da amostra comercial, os teores de dolomita seguem a mesma ordem de grandeza, o que era esperado. Já o teor de hemidrato aumentou com a elevação da quantidade de água da preparação.

Com relação à temperatura de ocorrência das reações, percebe-se um comportamento não linear. O primeiro pico ocorreu entre 114 °C e 118 °C, mostrando que a temperatura de reação do hemidrato é praticamente constante para todas as amostras. Já o segundo pico, cuja perda de massa se inicia a aproximadamente 200 °C e se estende até 650 °C, não ficou bem definido para nenhuma das amostras, ocorrendo em temperaturas que variaram de 313 °C a 374 °C. Esta reação está possivelmente relacionada à transformação da anidrita III (solúvel) em anidrita II (insolúvel), que não possui água em sua composição e é considerada como material inerte, não sendo capaz de retornar ao estado hidratado (CIARLINI et al., 2005). O último pico, que corresponde à reação da dolomita, também apresentou variação de sua temperatura de acordo com o aumento do teor de água presente na amostra, ocorrendo entre 688 °C e 714 °C.

Observa-se, entretanto, que o comportamento das amostras recicladas é muito

similar ao da amostra comercial nos ensaios de termogravimetria, levando a uma conclusão inicial de que o processo de reciclagem não altera a composição do material.

As curvas exibidas na Figura 32 apresentam o comportamento das amostras de gesso na forma de dihidrato submetidas ao ensaio de termogravimetria e os teores dos compostos presentes nas amostras, calculados a partir da perda de massa ocorrida no ensaio, encontram-se na Tabela 10.

Figura 32 – Resultados de termogravimetria e termogravimetria diferencial (TG/DTG) para as amostras de gesso moídas e peneiradas na forma de dihidrato.

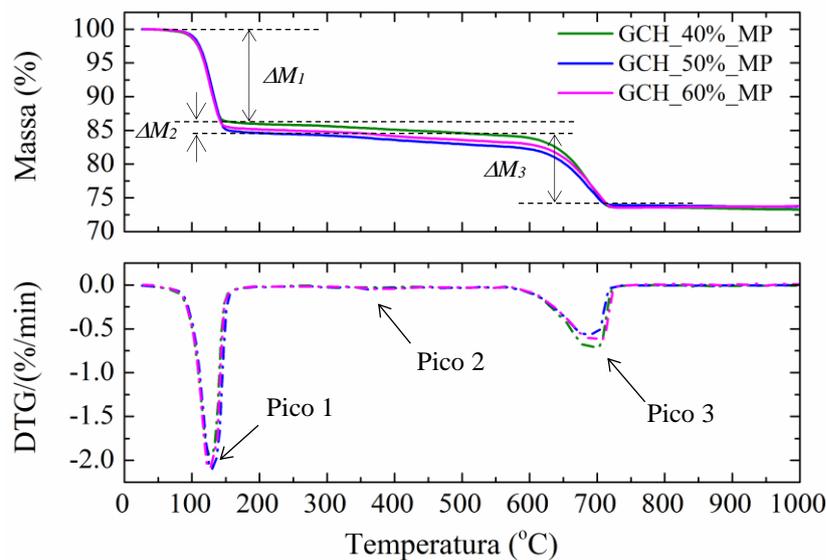


Tabela 10 – Perdas de massa, temperaturas de ocorrência dos eventos e teores dos compostos presentes nas amostras de gesso moídas e peneiradas na forma de dihidrato no ensaio de TG.

| Pico | Dihidratos | | | | | |
|--|------------------|--------|------------------|--------|------------------|--------|
| | GCH_40%_MP | | GCH_50%_MP | | GCH_60%_MP | |
| | ΔM_i (%) | T (°C) | ΔM_i (%) | T (°C) | ΔM_i (%) | T (°C) |
| 1 | 14,25 | 128,1 | 15,53 | 131,1 | 15,15 | 127,8 |
| 2 | 1,65 | 388,1 | 2,1 | 361,1 | 1,9 | 372,8 |
| 3 | 10,85 | 688,1 | 8,68 | 696,1 | 9,17 | 702,8 |
| CaSO ₄ ·2H ₂ O | 68,1 | | 74,3 | | 72,5 | |
| CaSO ₄ ·0,5H ₂ O | - | | - | | - | |
| CaCO ₃ ·MgCO ₃ | 22,8 | | 18,2 | | 19,2 | |
| Impurezas | 9,1 | | 7,5 | | 8,3 | |
| Inertes | 31,9 | | 25,7 | | 27,5 | |
| Total | 100,0 | | 100,0 | | 100,0 | |

Assim como observado na curva DTG da Figura 31, a análise da curva DTG da

Figura 32 mostra que os picos 1 e 3 são bem definidos, com temperaturas de ocorrência dos eventos e perdas de massa facilmente determinadas. Já o pico 2 não é, dificultando a determinação da temperatura de ocorrência do evento de perda de massa, gerando grande variação entre as amostras.

Observa-se novamente que o teor de materiais inertes é alto, sendo maior para a amostra com 40% de água de hidratação, uma vez que ela apresenta o menor teor de dihidrato das amostras hidratadas, indicando que esse teor de água foi menos eficiente para a hidratação do gesso. Os teores de dolomita seguem a mesma ordem de grandeza da amostra comercial e correspondem a cerca de 70% do total de inertes. Entretanto, o comportamento em função do teor de água não se mostrou linear como nas amostras recicladas, uma vez que a amostra GCH_50%_MP foi a que apresentou maior teor de dihidrato dentre os gessos hidratados.

No que diz respeito à temperatura de ocorrência das reações, nota-se um comportamento muito parecido entre as amostras hidratadas. O primeiro pico, referente à desidratação do dihidrato, ocorreu entre 128 °C e 131 °C, mostrando-se praticamente constante para todas as amostras, porém sem apresentar relação com a quantidade de água usada na hidratação. Já o segundo pico, cuja perda de massa se inicia a aproximadamente 200 °C e se estende a até 650 °C, ficou melhor definido para os dihidratos em comparação ao que aconteceu com os hemidratos, ocorrendo em temperaturas que variaram de 373 °C a 388 °C, mas novamente sem relação direta com o teor de água presente na amostra. Esta reação está possivelmente relacionada à transformação da anidrita III (solúvel) em anidrita II (insolúvel). O último pico, que corresponde à reação da dolomita, também apresentou menor variação de sua temperatura com relação às amostras desidratadas, ocorrendo entre 688 °C e 703 °C, aumentando com a elevação do teor de água presente na amostra.

Em todas as amostras hidratadas notou-se a redução do teor de dolomita, que se deve provavelmente ao processo de peneiramento manual em peneira de malha de 10 µm, uma vez que este material é inerte na etapa de hidratação, porém, por ser mais duro que o gesso¹¹, é difícil de moer e pode ter ficado retido na peneira.

Para a verificação da segregação de fases geradas pelo peneiramento, foram realizados ensaios de termogravimetria com as amostras apenas moídas no almofariz de ágata e as comparações com as amostras também peneiradas estão expostas na Figura 33 e na Figura 34. Na Tabela 11 e na Tabela 12 são apresentadas as perdas de massa, temperaturas de ocorrência dos eventos e teores dos compostos calculados.

¹¹ A dureza da dolomita varia entre 3,5 e 4 na escala Mohs e a dureza do gesso é de 2 na mesma escala, de acordo com o *Handbook of Mineralogy*, disponível em <http://www.handbookofmineralogy.com/pdfs>

Figura 33 – Comparação dos resultados de termogravimetria e termogravimetria diferencial (TG/DTG) para as amostras de gesso moídas e moídas e peneiradas na forma de hemidrato.

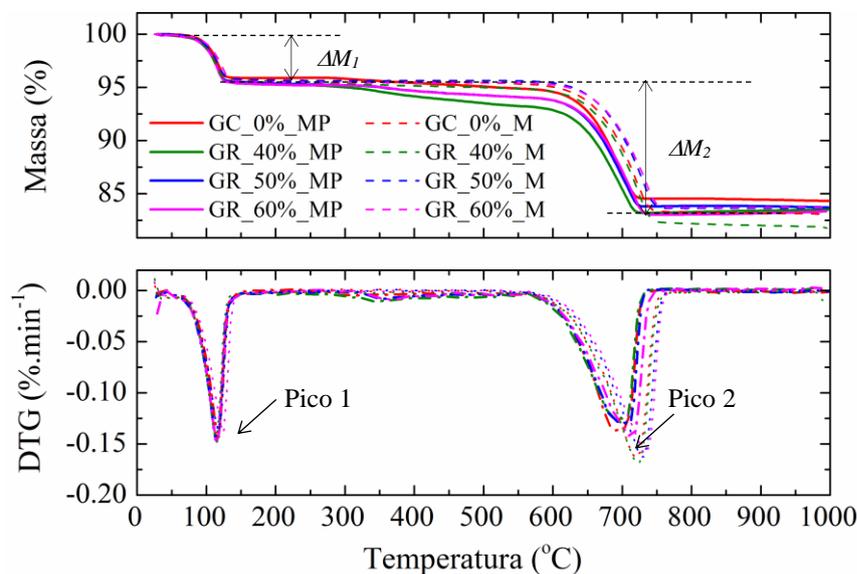


Tabela 11 – Perdas de massa, temperaturas de ocorrência dos eventos e teores dos compostos presentes nas amostras de gesso moídas na forma de hemidrato no ensaio de TG.

| Pico | Hemidratos | | | | | | | |
|--|------------------|--------|------------------|--------|------------------|--------|------------------|--------|
| | GC_0%_M | | GR_40%_M | | GR_50%_M | | GR_60%_M | |
| | ΔM_i (%) | T (°C) |
| 1 | 4,5 | 115,6 | 4,4 | 115,2 | 4,4 | 117,1 | 4,5 | 125,1 |
| 2 | 12,1 | 720,6 | 13 | 725,2 | 12 | 732,1 | 11,7 | 735,1 |
| CaSO ₄ ·2H ₂ O | - | | - | | - | | - | |
| CaSO ₄ ·0,5H ₂ O | 72,6 | | 71,0 | | 71,0 | | 72,6 | |
| CaCO ₃ ·MgCO ₃ | 25,4 | | 27,2 | | 25,1 | | 24,5 | |
| Impurezas | 2,0 | | 1,8 | | 3,9 | | 2,9 | |
| Inertes | 27,4 | | 29,0 | | 29,0 | | 27,4 | |
| Total | 100,0 | | 100,0 | | 100,0 | | 100,0 | |

Os teores de hemidrato e dolomita para as amostras apenas moídas não apresentam variações significativas, ficando entre 71,0% e 72,6% (1,6 pontos percentuais) para o hemidrato e entre 25,1% e 27,2% (2,1 pontos percentuais) para a dolomita, diferente do que ocorreu para as amostras moídas e peneiradas (11,3 pontos percentuais para o hemidrato e 2,5 pontos percentuais para a dolomita). A amostra que apresentou maior diferença nos teores de dolomita em função do tipo de preparação foi a GR_40%, com uma variação de 36,7% da moída e peneirada para a apenas moída, comprovando a segregação de material devido ao peneiramento. Observa-se, também, não haver perda de massa entre 250 °C e 600 °C nas amostras apenas

moídas como ocorreu para as moídas e peneiradas (pico 2 da Figura 31). De acordo com Costa (2013), a moagem excessiva pode alterar a amostra, tanto no que diz respeito às dimensões cristalográficas dos cristais quanto na formação de outras fases.

Quanto às temperaturas dos eventos térmicos, nota-se uma baixíssima variação para o primeiro pico e uma variação de 14,5 °C para o segundo pico, deslocado para valores mais altos com o maior teor de água presente na amostra, seguindo a mesma tendência das amostras que foram moídas e peneiradas.

Do ponto de vista de composição do material, o gesso reciclado proveniente da mistura com 60% de água (GR_60%_M) foi o que apresentou maior semelhança com o gesso comercial tanto no teor de hemidrato quanto no teor de material inerte, embora as temperaturas dos eventos tenham aumentado.

Figura 34 – Comparação dos resultados de termogravimetria e termogravimetria diferencial (TG/DTG) para as amostras de gesso moídas (linhas tracejadas) e moídas e peneiradas (linhas sólidas) na forma de dihidrato.

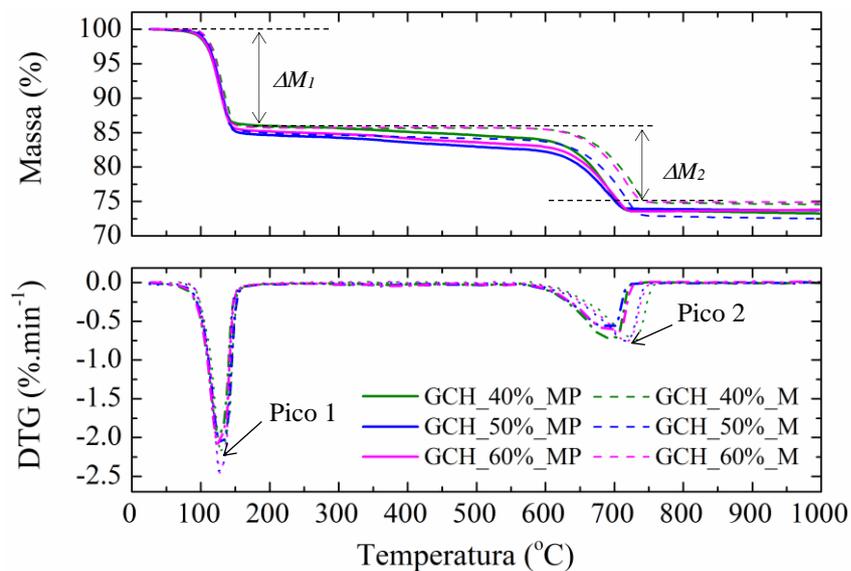


Tabela 12 – Perdas de massa, temperaturas de ocorrência dos eventos e teores dos compostos presentes nas amostras de gesso moídas na forma de dihidrato no ensaio de TG.

| Pico | Dihidratos | | | | | |
|--|------------------|--------|------------------|--------|------------------|--------|
| | GCH_40%_M | | GCH_50%_M | | GCH_60%_M | |
| | ΔM_i (%) | T (°C) | ΔM_i (%) | T (°C) | ΔM_i (%) | T (°C) |
| 1 | 14,2 | 127,54 | 15 | 125,53 | 14,3 | 127,56 |
| 2 | 10,9 | 729,4 | 11 | 746,25 | 10,7 | 717,56 |
| CaSO ₄ ·2H ₂ O | 67,9 | | 71,7 | | 68,4 | |
| CaSO ₄ ·0,5H ₂ O | - | | - | | - | |
| CaCO ₃ ·MgCO ₃ | 22,9 | | 23,1 | | 22,4 | |
| Impurezas | 9,2 | | 5,2 | | 9,2 | |
| Inertes | 32,1 | | 28,3 | | 31,6 | |
| Total | 100,0 | | 100,0 | | 100,0 | |

Assim como para os gessos na forma de hemidrato, o peneiramento gerou separação de fases durante a preparação do material. Os teores de dihidrato variaram 3,8 pontos percentuais para as amostras apenas moídas e os teores de dolomita somente 0,7 pontos percentuais, enquanto para as amostras moídas e peneiradas as variações foram iguais a 6,2 pontos percentuais para o dihidrato e 4,6 pontos percentuais para a dolomita. A amostra que apresentou maior diferença nos teores de dolomita em função do tipo de preparação foi a GCH_50%, com uma variação de 26,9% da moída e peneirada para a apenas moída, comprovando a segregação de material devido ao peneiramento. Observa-se também a não existência do pico 2 da Figura 32 (entre 680 °C e 700 °C), assim como no caso das amostras na forma de hemidrato.

Quanto às temperaturas dos eventos térmicos, pode-se admitir que não há variação para o primeiro pico e para o segundo pico (pico 2) uma variação de 28,7 °C, o qual não se comportou linearmente em função do aumento do teor de água.

Chandara et al. (2009) realizaram ensaios de termogravimetria para a quantificação dos compostos presentes em duas amostras de gesso na forma de gipsita – um natural e outro residual proveniente de moldes cerâmicos – e ensaios de DRX para identificação das fases. Os autores encontraram os valores expostos na Tabela 13.

Tabela 13 – Frações em massa (%) de dihidrato, hemidrato e anidrita no gesso natural (NG) e no gesso residual (WG).

| Composto | Gesso natural (NG) | Gesso residual (WG) |
|------------------|--------------------|---------------------|
| Dihidrato | 91,28 | 80,90 |
| Hemidrato | 1,61 | 12,45 |
| Anidrita | 4,32 | 4,34 |
| Outras impurezas | 2,79 | 2,30 |

Adaptado: CHANDARA et al. (2009).

Nota-se que os valores encontrados pelos autores são bastante diferentes dos valores encontrados neste trabalho, que apresentou em torno de 30% de impurezas na forma de dolomita (GC_0%_MP).

3.2.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Os ensaios de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizados em um equipamento da marca *TA Instruments*, modelo DSC Q200, em cadinhos de alumínio fechados hermeticamente, de forma a não ocorrer fluxo de gás sobre a amostra. As temperaturas inicial e final do ensaio foram, respectivamente, iguais a 20 °C e 250 °C, com uma taxa de aquecimento igual a 5 °C·min⁻¹, em atmosfera inerte (fluxo de N₂ = 70 mL·min⁻¹). A massa das amostras se manteve em torno de 7,5 mg, exceto para a amostra GCH_40%MP, que foi igual a 4,5 mg, por limitações do equipamento. Os resultados dos ensaios para todos os gessos estão apresentados na Figura 35.

Para os ensaios de DSC foram utilizadas as amostras preparadas por moagem e peneiramento, uma vez que, como a temperatura do ensaio era limitada a 250 °C, por restrições de operação do equipamento, não seria detectada a presença de dolomita.

Os valores de temperatura de início do fenômeno (T_{onset}), temperatura do pico (T_{pico}) e entalpia (ΔH) envolvida nos fenômenos observados no ensaio de DSC foram obtidos com o auxílio do software *TA Universal Analysis*, disponibilizado pelo fabricante do equipamento e estão apresentados na Tabela 14 e na Tabela 15.

Figura 35 – Curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos gessos na forma de hemidrato (parte superior) e na forma de dihidrato (parte inferior), moídos e peneirados.

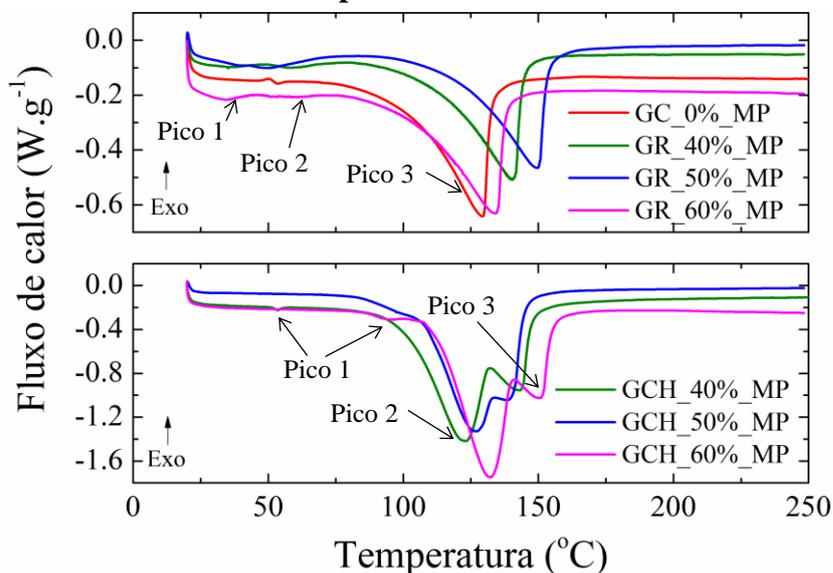


Tabela 14 – Temperaturas de ocorrência e entalpia dos fenômenos de alteração no fluxo de calor dos gessos na forma de hemidrato no ensaio DSC.

| Amostra | GC_0%_MP | | | GR_40%_MP | | | GR_50%_MP | | | GR_60%_MP | | |
|---------------------------|---------------------|--------------------|------------------------------------|---------------------|--------------------|------------------------------------|---------------------|--------------------|------------------------------------|---------------------|--------------------|------------------------------------|
| Pico | T_{onset} (°C) | T_{pico} (°C) | ΔH (J·g ⁻¹) | T_{onset} (°C) | T_{pico} (°C) | ΔH (J·g ⁻¹) | T_{onset} (°C) | T_{pico} (°C) | ΔH (J·g ⁻¹) | T_{onset} (°C) | T_{pico} (°C) | ΔH (J·g ⁻¹) |
| 1 | - | - | - | 35,1 | 35,2 | 1,16 | 35,0 | 39,1 | 0,220 | 25,6 | 34,9 | 2,67 |
| 2 | 51,0 | 53,5 | 0,382 | 51,4 | 58,0 | 2,14 | 48,0 | 51,3 | 0,374 | 48,0 | 60,6 | 1,24 |
| 3 | 100,8 | 129,4 | 135,9 | 111,0 | 140,4 | 119,0 | 119,3 | 149,7 | 119,2 | 102,3 | 134,1 | 129,9 |
| $\Delta H_2 + \Delta H_3$ | - | - | 136,3 | - | - | 121,1 | - | - | 119,6 | - | - | 131,1 |

Tabela 15 – Temperaturas de ocorrência e entalpia dos fenômenos de alteração no fluxo de calor dos gessos na forma de dihidrato no ensaio DSC.

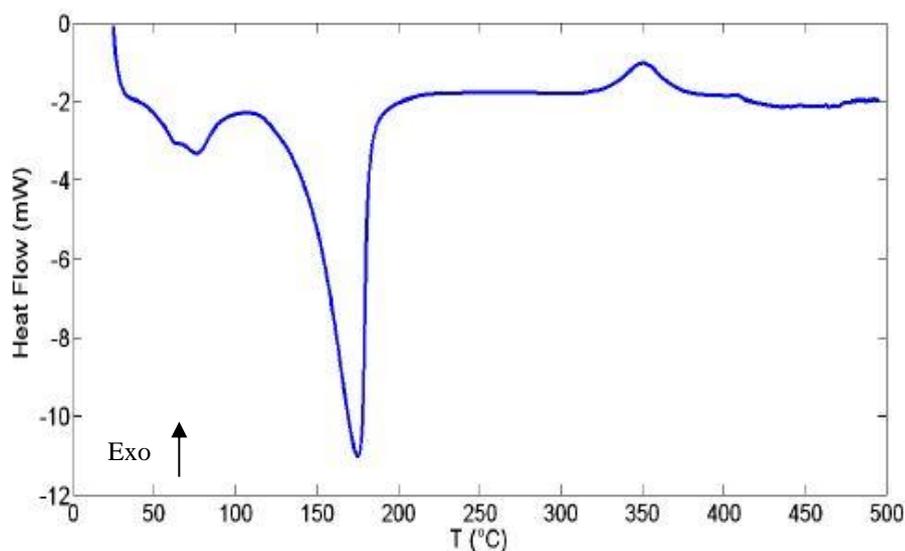
| Amostra | GCH_40%_MP | | | GCH_50%_MP | | | GCH_60%_MP | | |
|---------------------------|---------------------|--------------------|------------------------------------|---------------------|--------------------|------------------------------------|---------------------|--------------------|------------------------------------|
| Pico | T_{onset} (°C) | T_{pico} (°C) | ΔH (J·g ⁻¹) | T_{onset} (°C) | T_{pico} (°C) | ΔH (J·g ⁻¹) | T_{onset} (°C) | T_{pico} (°C) | ΔH (J·g ⁻¹) |
| 1 | 51,8 | 53,8 | 0,776 | 96,6 | 97,4 | 0,160 | 878,0 | 94,1 | 2,69 |
| 2 | 104,0 | 121,6 | 156,1 | 111,2 | 124,8 | 85,3 | 113,7 | 131,4 | 195,6 |
| 3 | 132,7 | 143,6 | 48,9 | 134,7 | 140,7 | 23,5 | 141,4 | 151,1 | 42,0 |
| $\Delta H_2 + \Delta H_3$ | - | - | 205,0 | - | - | 108,9 | - | - | 237,6 |

Para os gessos na forma de hemidrato, pode-se considerar o primeiro pico do ensaio de DSC (Figura 35), em torno de 35,1 °C a 39,1 °C, como a perda da água livre, ou seja, a umidade superficial presente nas amostras que não está ligada quimicamente à estrutura do

material e por isso não foi contabilizada na soma da entalpia total. O segundo pico (51,3 °C a 60,6 °C) corresponde à desidratação parcial do dihidrato residual e o terceiro pico (129,4 °C a 149,7 °C), à desidratação do hemidrato. Pode-se perceber que as amostras GC_0%_MP e GR_60%_MP apresentaram comportamentos bastante semelhantes, tanto em relação à temperatura de ocorrência dos principais eventos quanto com a entalpia total ($\Delta H_2 + \Delta H_3$) envolvida na desidratação da amostra (136,3 J·g⁻¹ e 131,1 J·g⁻¹, respectivamente). Esse fato sugere que a quantidade de água utilizada na hidratação do gesso que será reciclado é um fator importante para a obtenção de um material com as mesmas características do original.

O comportamento frente ao ensaio de DSC dos gessos na forma de hemidrato é similar ao encontrado por Mansour et al. (2013) em ensaios conduzidos até 500 °C a uma taxa de aquecimento de 5 °C·min⁻¹ para amostras de gesso na forma de hemidrato (Figura 36).

Figura 36 – Curva de calorimetria exploratória diferencial (DSC) do gesso na forma de hemidrato.



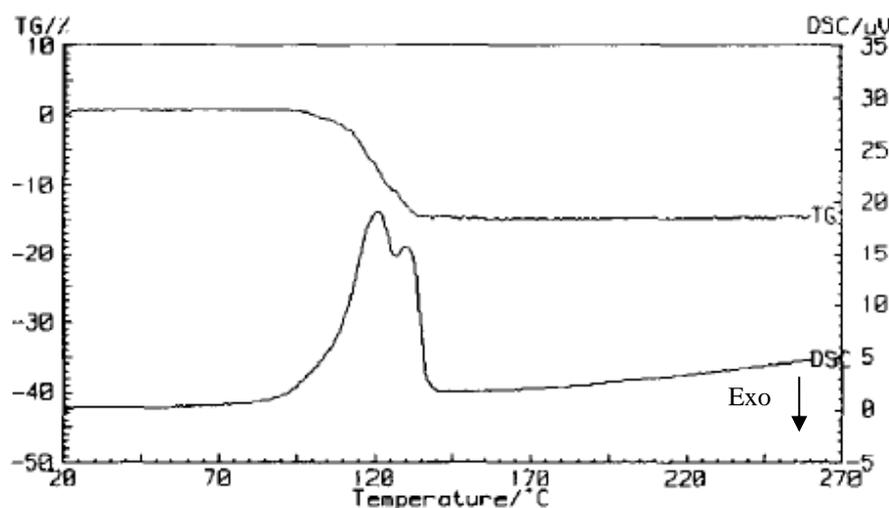
Fonte: MANSOUR et al. (2013).

No caso dos gessos hidratados, o primeiro pico, que variou de 53,8 °C a 97,4 °C, corresponde à água de umidade superficial das amostras. A alta variação entre os valores pode ser explicada pela menor quantidade de massa utilizada no ensaio da amostra GCH_40%_MP. O segundo pico, de 121,6 °C a 131,4 °C, corresponde à desidratação parcial do dihidrato e o terceiro, de 140,7 °C a 151,1 °C, à desidratação do hemidrato formado no evento anterior, uma vez que o cadinho estava fechado, retendo o vapor de água gerado no primeiro evento. A amostra GCH_60%_MP apresentou o maior valor de entalpia envolvida nos principais eventos, sugerindo que o aumento da quantidade de água de hidratação gera maior quantidade de

compostos hidratados e, como visto anteriormente, maior quantidade de hemidrato após o processo de reciclagem.

O comportamento frente ao ensaio de DSC dos gessos hidratados é semelhante ao verificado por Hudson-Lamb et al. (1996) para uma amostra de dihidrato com taxa de aquecimento igual a $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera inerte, apresentado na Figura 37. Os autores calcularam um calor de desidratação de $394\text{-}500\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ para a amostra em questão, que pode ser comparado à entalpia total ($\Delta H_2 + \Delta H_3$) das amostras de gesso hidratado. Os baixos valores obtidos pelo gesso de construção em estudo (de $108,9\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ a $237,6\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$) podem estar atribuídos à presença de alto teor de dolomita na amostra, material que apresenta decomposição a temperaturas acima de $750\text{ }^{\circ}\text{C}$, que não foi atingida durante os ensaios por limitações do equipamento.

Figura 37 – Curvas de perda de massa e de calorimetria exploratória diferencial (DSC) de uma amostra de dihidrato a $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera inerte.



Fonte: HUDSON-LAMB et al. (1996).

3.3 Difração de raios X por policristais (DRXP) e refinamento de Rietveld

Os ensaios de difração de raios X por policristais (DRXP) foram realizados em um equipamento da marca Stoe®, modelo STADI-P (Figura 38), com radiação monocromática $\lambda = 1,54056\text{ \AA}$ ($\text{CuK}\alpha_1$) operando a 40 kV e 40 mA, na geometria de transmissão, com as amostras acondicionadas em um porta-amostra (Figura 39) contendo duas folhas de acetato-celulose, mantido em rotação durante a aquisição de dados, com o intuito de aumentar a estatística de tomada de dados (COSTA, 2013). As intensidades difratadas foram coletadas por um detector linear, Mythen 1K, na faixa de 10° a 90° , com passos de $0,015^{\circ}$ e de tempo de

integração de 120 s a cada 1,05°.

Figura 38 – Difratorômetro de raios X por policristais com fonte de $\text{CuK}\alpha 1$.



Figura 39 – Porta amostra com fenda estreita (abertura de 3 mm).



A escolha da abertura de fendas tanto no porta-amostra (3 mm) quanto no detector (5 mm) foi feita de modo a minimizar o efeito de divergência axial do feixe, o que implica no aumento da assimetria dos picos de difração, especialmente em baixos ângulos.

A análise qualitativa das fases presentes nas amostras foi realizada com o auxílio dos seguintes softwares: *Crystallographica Search-Match* (integrado a um banco de dados PDF2, distribuído pelo *International Centre for Diffraction Data* – ICDD – (ALLMANN; HINEK, 2007) e *QualX2* (ALTOMARE et al., 2015), utilizando uma versão interna do *Crystallography Open Database* – COD – (GRAŽULIS et al., 2012) disponível em <http://crystallography.net>, a fim de reunir as informações estruturais necessárias. Para a

realização do refinamento pelo método de Rietveld, utilizou-se o software *Topas-Academic v.5* (COELHO, et al., 2011). Na Tabela 16 estão apresentados os números ICSD¹² e COD de cada uma das fases identificadas. Observa-se que o dihidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) é denominado como gipsita e o hemidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) com bassanita nos nomes das fases presentes nas fichas cristalográficas.

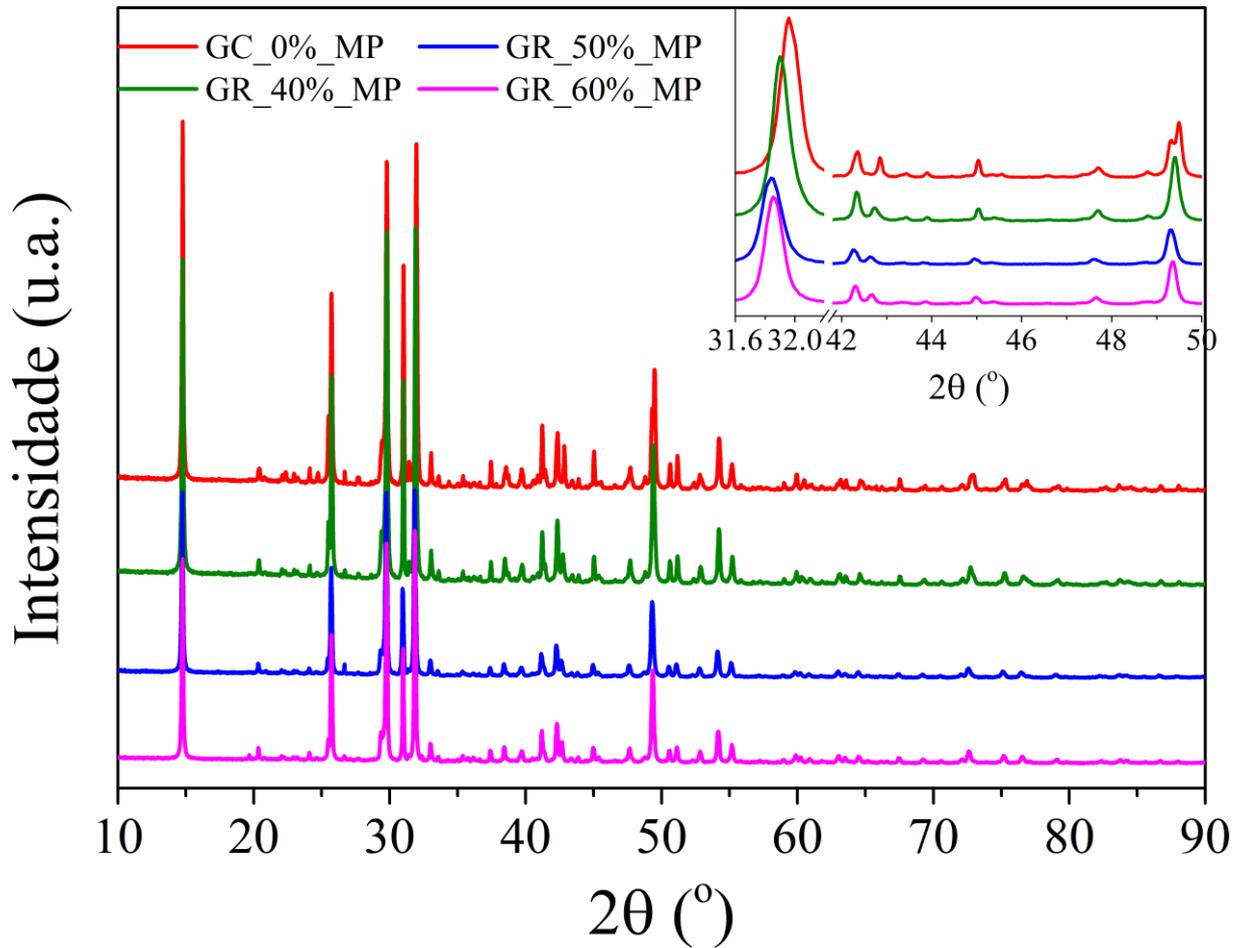
Tabela 16 – Fichas COD e ICSD utilizadas para análise quantitativa de fases dos padrões de difração.

| Nome da fase (fórmula química) | Nº COD | Nº ICSD |
|--|---|--------------------------------|
| Gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) | 9013164 (COMODI et al., 2008) | - |
| Bassanita ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) | 2105042 (SCHMIDT et al., 2011) | - |
| | 9012211 (BEZOU et al., 1995) | - |
| Anidrita (CaSO_4) | - | 28546 (HÖHNE, 1963) |
| Dolomita (MgCaC_2O_6) | 9003508 (ANTAO et al., 2004) | - |
| Calcita (CaCO_3) | 9015460 (ANTAO; HASSAN, 2010) | - |
| Quartzo (SiO_2) | - | 174 (LE PAGE; DONNAY, 1976) |
| Olivina (Mg_2SiO_4) | 9006398 (MULLER-SOMMER; HOCK; KIRFEL, 1997) | - |

A fase bassanita que se ajustou melhor ao padrão de difração da amostra GC_0%_MP possui 0,5 molécula de água em sua estrutura (2105042 – grupo espacial *C2*), a mesma estequiometria utilizada nos cálculos realizados para os ensaios de TG. Porém, para as amostras recicladas (GR_40%_MP, GR_50%_MP e GR_60%_MP), a ficha que melhor se ajustou aos padrões de difração apresenta uma bassanita com 0,6 moléculas de água (9012211 – grupo espacial *I2*). A anidrita presente nas amostras de gesso corresponde ao tipo II, que possui reatividade lenta e não apresenta moléculas de água em sua composição, conforme já foi discutido no item 2.1.3.1.

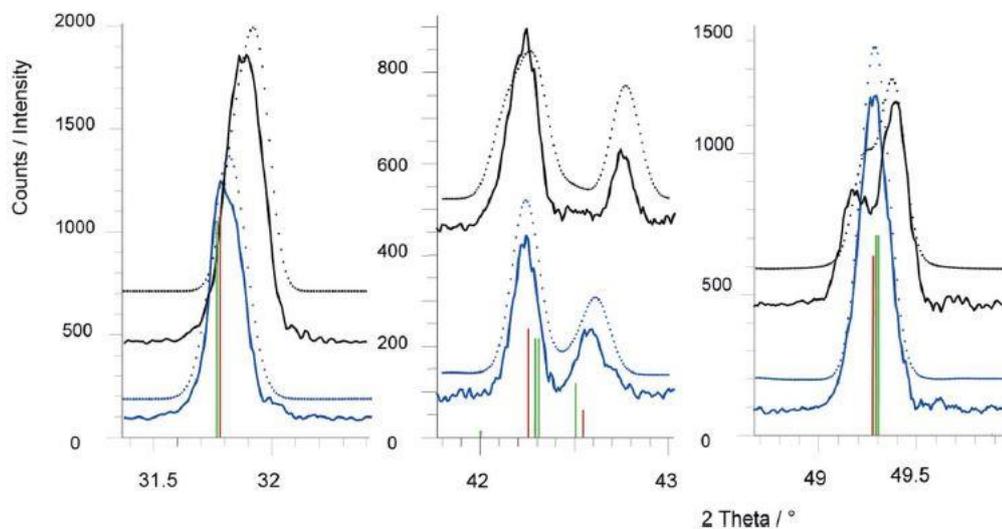
¹² Fichas ICSD – *Inorganic Crystal Structure Database* – acessadas via BDEC – Bases de Estruturas Cristalinas (<http://bdec.dotlib.com.br>).

Figura 40 – Difratomogramas das amostras de gesso na forma de hemidrato.



No detalhe do gráfico da Figura 40 observam-se três diferenças importantes entre a amostra comercial e as amostras recicladas: (i) o deslocamento para ângulos mais baixos do pico localizado entre $31,6^{\circ}$ e $32,0^{\circ}$ (2θ), (ii) aproximação dos picos na região de $42,5^{\circ}$ (2θ) e (iii) a mudança no pico localizado a $49,5^{\circ}$ (2θ), que era “dividido” em dois na amostra comercial e se tornou único nas amostras recicladas, indicando alguma alteração estrutural na fase bassanita. Esse mesmo efeito sobre os picos de difração foi relatado por Schmidt et al. (2011) com base nos dados de difração de raios X por policristais de amostras de sub-hidratos de sulfato de cálcio ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CaSO}_4 \cdot 0,625\text{H}_2\text{O}$), ensaiadas a 30% e 75% de umidade relativa do ar, respectivamente, comparados com os dados do trabalho de Bezou et al. (1995) e Kuzel e Hauner (1987), como mostra a Figura 41.

Figura 41 – Detalhes dos padrões de raios X por policristais observados para $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (linha contínua preta: dados observados; linha pontilhada preta: dados calculados por ajuste de Le Bail) e $\text{CaSO}_4 \cdot 0,625\text{H}_2\text{O}$ (linha contínua azul: dados observados; linha pontilhada azul: dados calculados por ajuste de Le Bail) comparados com os dados de referência de $\text{CaSO}_4 \cdot 0,62\text{H}_2\text{O}$ (linhas verticais marrons; PDF: 41-0225; Kuzel e Hauner, 1987) e $\text{CaSO}_4 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$ (linhas verticais verdes; PDF: 083-0440; Bezou et al., 1995)



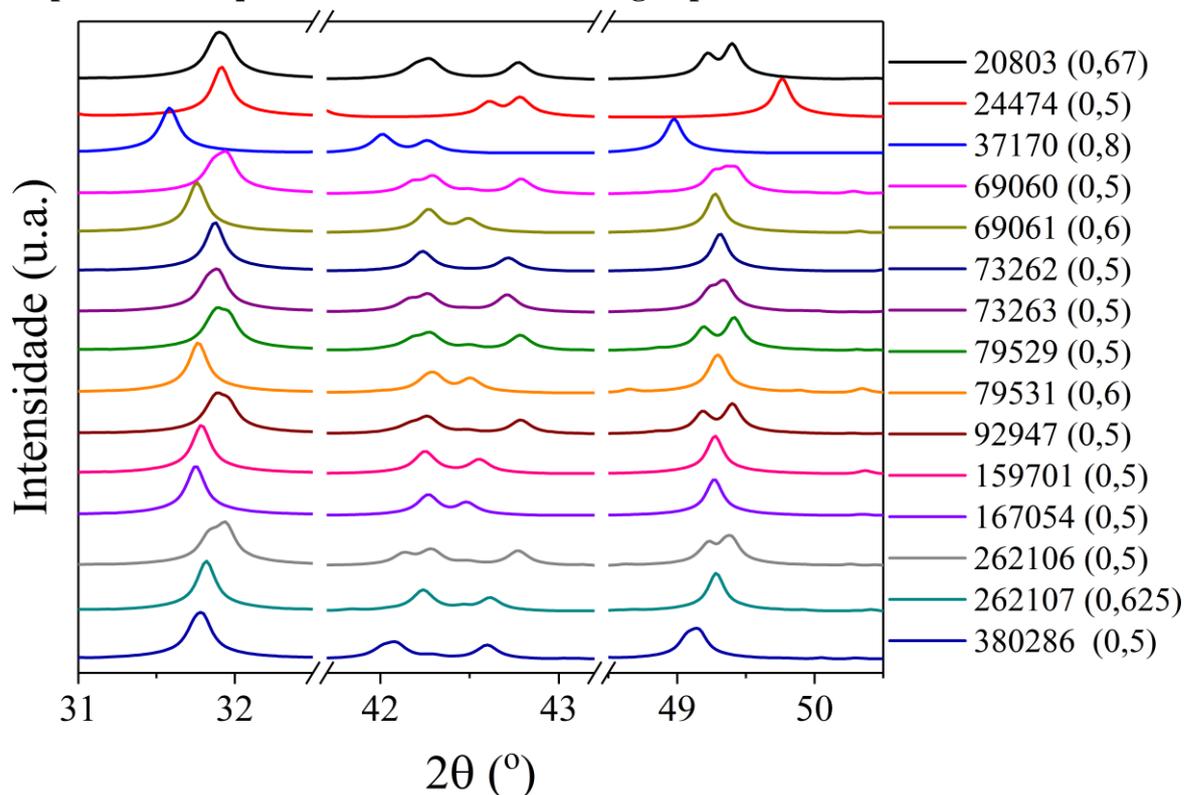
Adaptado: Schmidt et al. (2011)

Observa-se na Figura 41 que a fase que contém a menor quantidade de água em sua composição ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) apresenta o mesmo comportamento da amostra GC_0%_MP, enquanto as amostras recicladas (GR_40%_MP, GR_50%_MP e GR_60%_MP) têm comportamento semelhante à fase que contém maior quantidade de água na composição ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$). Embora os padrões de difração das amostras tenham apresentado o comportamento de deslocamento e aproximação discutidos anteriormente (i, ii e iii) em função do teor de água, este parece não ser o único fator que gera as diferenças entre as estruturas com relação principalmente à mudança no pico a 49° , já que na literatura são encontradas fichas de sub-hidratos com mais que 0,5 molécula de água com divisão no pico a 49° , ao mesmo tempo em que existem fichas de hemidrato (0,5 molécula de água) com apenas um pico a 49° , como pode ser visto na Tabela 17 e na Figura 42, que resumem as principais características de diversas fichas de bassanita encontradas na base ICSD.

Tabela 17 – Quantidade de água na estrutura da bassanita, grupo espacial, referência, N° ICSD e tipo de pico a 49° (2θ).

| H ₂ O | Grupo espacial | Referência | N° ICSD | N° COD | Pico a 49° (2θ) |
|------------------|----------------------------|------------------------------------|---------|---------|---------------------|
| 0,67 | <i>B</i> 112 | (BUSHUEV, 1982) | 20803 | - | dividido |
| 0,5 | <i>P</i> 3 ₂ 21 | (GALLITELLI, 1933) | 24474 | 1010918 | único |
| 0,8 | <i>P</i> 3 ₁ 21 | (ABRIEL, 1983) | 37170 | - | único |
| 0,5 | <i>I</i> 2 | (BEZOU et al., 1990) | 69060 | - | dividido |
| 0,6 | <i>C</i> 2 | (BEZOU et al., 1990) | 69061 | - | único |
| 0,5 | <i>P</i> 3 ₁ 21 | (ABRIEL; NESPER, 1993) | 73262 | - | único |
| 0,5 | <i>I</i> 2 | (ABRIEL; NESPER, 1993) | 73263 | - | único (com “ombro”) |
| 0,5 | <i>I</i> 2 | (BEZOU et al., 1995) | 79529 | 9012209 | dividido |
| 0,6 | <i>I</i> 2 | (BEZOU et al., 1995) | 79531 | 9012211 | único |
| 0,5 | <i>I</i> 2 | (BALLIRANO et al., 2001) | 92947 | 9005521 | dividido |
| 0,5 | <i>P</i> 3 ₁ | (CHRISTENSEN et al., 2008) | 159701 | - | único |
| 0,5 | <i>P</i> 3 ₁ | (CHRISTENSEN; JENSEN; NONAT, 2010) | 167054 | - | único |
| 0,5 | <i>C</i> 2 | (SCHMIDT et al., 2011) | 262106 | 2105042 | dividido |
| 0,625 | <i>P</i> 3 ₂ 21 | (SCHMIDT et al., 2011) | 212107 | 2105041 | único |
| 0,5 | <i>C</i> 2 | (WEISS; BRÄU, 2009) | 380286 | - | único |

Figura 42 – Comparações entre as fichas de bassanita da literatura – os números da legenda correspondem ao número ICSD das fichas e os valores entre parênteses representam a quantidade de moléculas de água presente na estrutura da bassanita.



Dessa forma, para os cálculos dos teores dos compostos determinados pelos dados de perda de massa obtidos nos ensaios de TG, continuará se admitindo que a bassanita contém 0,5 molécula de água em sua composição ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), assim como adotado em diversos trabalhos (BORRACHERO, M.; PAYÁ, J.; BONILLA, M.; MONZÓ, 2008; CAMARINI; PINHEIRO; TANNOUS, 2012; DWECK; LASOTA, 1998; GENESTAR; CIFRE, 2002; PINHEIRO, 2011; WAKILI et al., 2012). Como os ensaios realizados por Bezou et al. (1995) e Schmidt et al. (2011) foram conduzidos em atmosfera com controle da umidade relativa do ar (95% e 75% respectivamente), já que somente assim a estrutura mantinha mais água em seu interior, o que não ocorreu para os experimentos deste trabalho, é mais sensato admitir que a estrutura da bassanita contenha 0,5 molécula de água e não valores maiores que esse. Além disso, conforme relatado por Bezou et al. (1995), Bushuev (1982) não obteve confirmação por ensaios de TG dos dados de difração de raios X em monocristais de uma amostra de sub-hidrato de sulfato de cálcio com suposta fórmula química $\text{CaSO}_4 \cdot 0,67\text{H}_2\text{O}$. Bezou et al. (1995) utilizaram a mesma estrutura de uma bassanita com 0,5 moléculas de água como base para a determinação da estrutura com supostamente 0,6 moléculas de água, gerando estruturas de mesmo grupo espacial (*I2*) com pequenas alterações na posição das moléculas de água, ao contrário de Schmidt, et al. (2011), que encontraram uma estrutura completamente diferente ao se alterar a quantidade de água da bassanita de 0,5 (*C2*) para 0,625 (*P3₂21*).

Na Tabela 18 estão apresentadas características estruturais das fases identificadas nos padrões de difração de raios X das amostras.

Tabela 18 – Características estruturais das fases identificadas nos padrões de difração.

| Fase (Fórmula química) | Grupo espacial | Sistema cristalino | a; b; c (Å) | Ângulo (°) | Volume (Å ³) |
|---|-------------------------------|-----------------------|--|-------------------------------------|-----------------------------|
| Gipsita (CaSO ₄ ·2H ₂ O) | <i>C2/c</i> | Monoclínico | 6,277; 15,181; 5,672 | $\beta = 114,1$ | 493,34 |
| Bassanita (CaSO ₄ ·0,5H ₂ O) | <i>C2</i> | Monoclínico | 17,5180 (8); 6,92910(10); 12,0344(2) | $\beta = 133,655(4)$ | 1056,89 |
| | <i>I2</i> | Monoclínico | 11,9845(4) 6,9292(2) 12,7505(3) | $\beta = 90$ | 1058,84 |
| Anidrita (CaSO ₄) | <i>Bbmm</i> | Ortorrômbico | 6,23; 6,98; 6,97 | $\alpha = \beta = \gamma = 90$ | 303,09 |
| Calcita (CaCO ₃) | <i>R$\bar{3}c$</i> | Hexagonal | 4,9742; 4,9742; 17,4676 | $\alpha = \beta = 90; \gamma = 120$ | 374,29 |
| Dolomita (MgCaC ₂ O ₆) | <i>R$\bar{3}c$</i> | Hexagonal | 4,8072; 4,8072; 16,0048 | $\alpha = \beta = 90; \gamma = 120$ | 320,31 |
| Olivina (Mg ₂ SiO ₄) | <i>Pbnm</i> | Ortorrômbico | 4,7536; 10,2066; 5,9845 | $\alpha = \beta = \gamma = 90$ | 290,36 |
| Quartzo (SiO ₂) | <i>P3₁21</i> | Hexagonal | 4,9134; 4,9134; 5,4052 | $\alpha = \beta = 90; \gamma = 120$ | 113,01 |

Com o objetivo de determinar os teores dos compostos presentes nas amostras, foi realizada a análise quantitativa de fases – AQF – (BISH; HOWARD, 1988) com o auxílio do método de refinamento de Rietveld (1967, 1969).

Para todas as fases foram refinados os parâmetros de cela unitária, a radiação de fundo (*background*) com 8 termos, o zero do difratômetro, a correção da absorção devido à utilização das folhas de acetato-celulose e o fator de escala de cada fase presente na amostra. As coordenadas fracionárias de todos os átomos foram mantidas fixas, exceto para a fase bassanita dos gessos reciclados. As fases majoritárias apresentaram microdeformação isotrópica (bassanita) e forte orientação preferencial dos cristalitos (bassanita e dolomita), sendo este último fator modelado com uma função de harmônicos esféricos de 4 termos. A bassanita também foi corrigida com uma macro de anisotropia da forma dos picos de difração baseada no modelo de Le Bail e Jouanneaux (1997).

Para o refinamento da amostra de gesso comercial (GC_0%_MP) foi utilizada a ficha 2105042 para a fase bassanita, com os critérios estabelecidos acima. Já no refinamento

das amostras recicladas (GR_40%_MP, GR_50%_MP e GR_60%_MP) utilizou-se a ficha 9012211 de acordo com a discussão anterior. Porém, além das correções de microdeformação isotrópica, orientação preferencial e anisotropia da forma dos picos, utilizou-se também uma macro implementada no *Topas-Academic* em que os átomos de hidrogênio foram “amarrados” aos átomos de oxigênio e refinou-se toda a estrutura cristalina (exceto os átomos que apresentam posições especiais) de forma a melhorar o ajuste do refinamento de Rietveld. Os compostos sub-hidratados de sulfato de cálcio ($\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $0,5 < x \leq 0,8$) podem ser encontrados com diferentes quantidades de água em sua estrutura, o que gera distorções e alterações no arranjo dos átomos em função das posições e da quantidade de moléculas de água presentes nos canais formados na estrutura da bassanita, conforme discutido por Schmidt et al. (2011).

O critério adotado para avaliação da qualidade do refinamento foi a verificação do impacto conjunto de alguns parâmetros de correção (orientação preferencial dos cristalitos (JARVINEN, 1993) ou microdeformação isotrópica, por exemplo) nos fatores R_{wp} , χ^2 e R_{Bragg} das fases majoritárias, cujos resultados das correções sobrepostas se encontram na Tabela 19 (hemidratos) e na Tabela 20 (dihidratos).

Tabela 19 – Impacto nos parâmetros R_{wp} , χ^2 e R_{Bragg} utilizando diferentes estratégias de refinamento para as amostras na forma de hemidrato.

| Amostra | Fase | Macro/Correção | R_{wp} | χ^2 | R_{Bragg} | Parâmetros de rede refinados |
|-----------|-----------------------|-----------------------------------|----------|----------|-------------|--|
| GC_0%_MP | Bassanita 21050452 | Nenhuma | 11,950% | 3,005 | 5,043% | a = 17,470(1) Å b = 6,937(0) Å c = 11,993(1) Å β = 133,57(0)° |
| | | <i>Microdeformação isotrópica</i> | 10,989% | 2,764 | 4,499% | |
| | | + <i>Orientação preferencial</i> | 10,242% | 2,578 | 3,506% | |
| | | + <i>Anisotropia</i> | 8,559% | 2,517 | 2,723% | |
| | Dolomita 9003508 | Nenhuma | 8,490% | 2,140 | 8,759% | |
| | | <i>Orientação preferencial</i> | 8,062% | 2,033 | 5,160% | |
| GR_40%_MP | Bassanita 9012211 | Nenhuma | 9,10% | 2,375 | 3,909% | a = 11,988(1) Å b = 6,919(0) Å c = 12,696(1) Å β = 89,93(1)° |
| | | <i>Microdeformação isotrópica</i> | 8,138% | 2,077 | 3,380% | |
| | | + <i>Orientação preferencial</i> | 7,796% | 1,991 | 1,817% | |
| | | + <i>Anisotropia</i> | 7,168% | 1,833 | 1,798% | |
| | Dolomita 9003508 | Nenhuma | 7,168% | 1,833 | 6,083% | |
| | | <i>Orientação preferencial</i> | 6,923% | 1,771 | 4,028% | |
| GR_50%_MP | Bassanita 9012211 | Nenhuma | 12,566% | 2,306 | 7,614% | a = 12,002(2) Å b = 6,924(0) Å c = 12,719(1) Å β = 89,94(1)° |
| | | <i>Microdeformação isotrópica</i> | 11,857% | 2,176 | 7,323% | |
| | | + <i>Orientação preferencial</i> | 10,748% | 1,974 | 2,793% | |
| | | + <i>Anisotropia</i> | 10,498% | 1,931 | 1,239% | |
| | Dolomita 9003508 | Nenhuma | 10,498% | 1,931 | 6,245% | |
| | | <i>Orientação preferencial</i> | 10,409% | 1,915 | 3,948% | |
| GR_60%_MP | Bassanita 9012211 | Nenhuma | 13,890% | 2,603 | 8,230% | a = 11,983(2) Å b = 6,930(1) Å c = 12,707(1) Å β = 89,97(1)° |
| | | <i>Microdeformação isotrópica</i> | 13,306% | 2,494 | 8,000% | |
| | | + <i>Orientação preferencial</i> | 12,161% | 2,281 | 6,553% | |
| | | + <i>Anisotropia</i> | 11,831% | 2,222 | 6,123% | |
| | Dolomita 9003508 | Nenhuma | 11,831% | 2,222 | 7,836% | |
| | | <i>Orientação preferencial</i> | 11,562% | 2,172 | 4,149% | |

As correções de orientação preferencial para as fases bassanita e dolomita, e microdeformação isotrópica e anisotropia da forma dos picos de difração da fase bassanita impactaram positivamente o refinamento para todas as amostras na forma de hemidrato.

Os gráficos de Rietveld das amostras na forma de hemidrato estão exibidos da Figura 43 até a Figura 46, onde os valores entre parênteses são as incertezas calculadas pelo método.

Figura 43 – Gráfico de Rietveld para a amostra GC_0%_MP. Os círculos abertos representam os dados observados, a linha vermelha representa o padrão calculado e a linha azul é a diferença entre os dados calculados e observados. As barras verticais representam as posições dos picos de cada fase presente na amostra.

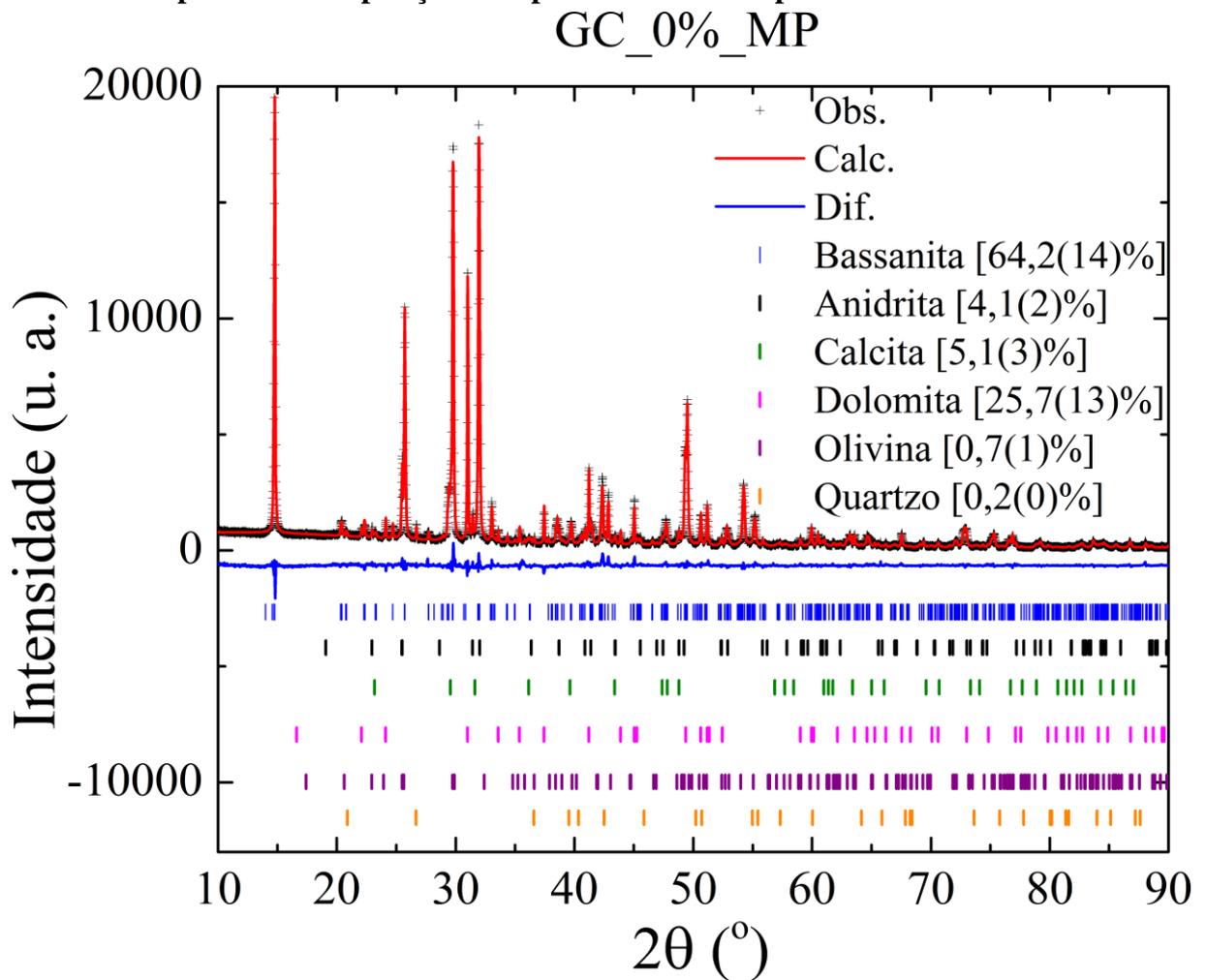


Figura 44 – Gráfico de Rietveld para a amostra GR_40%_MP. Os círculos abertos representam os dados observados, a linha vermelha representa o padrão calculado e a linha azul é a diferença entre os dados calculados e observados. As barras verticais representam as posições dos picos de cada fase presente na amostra.

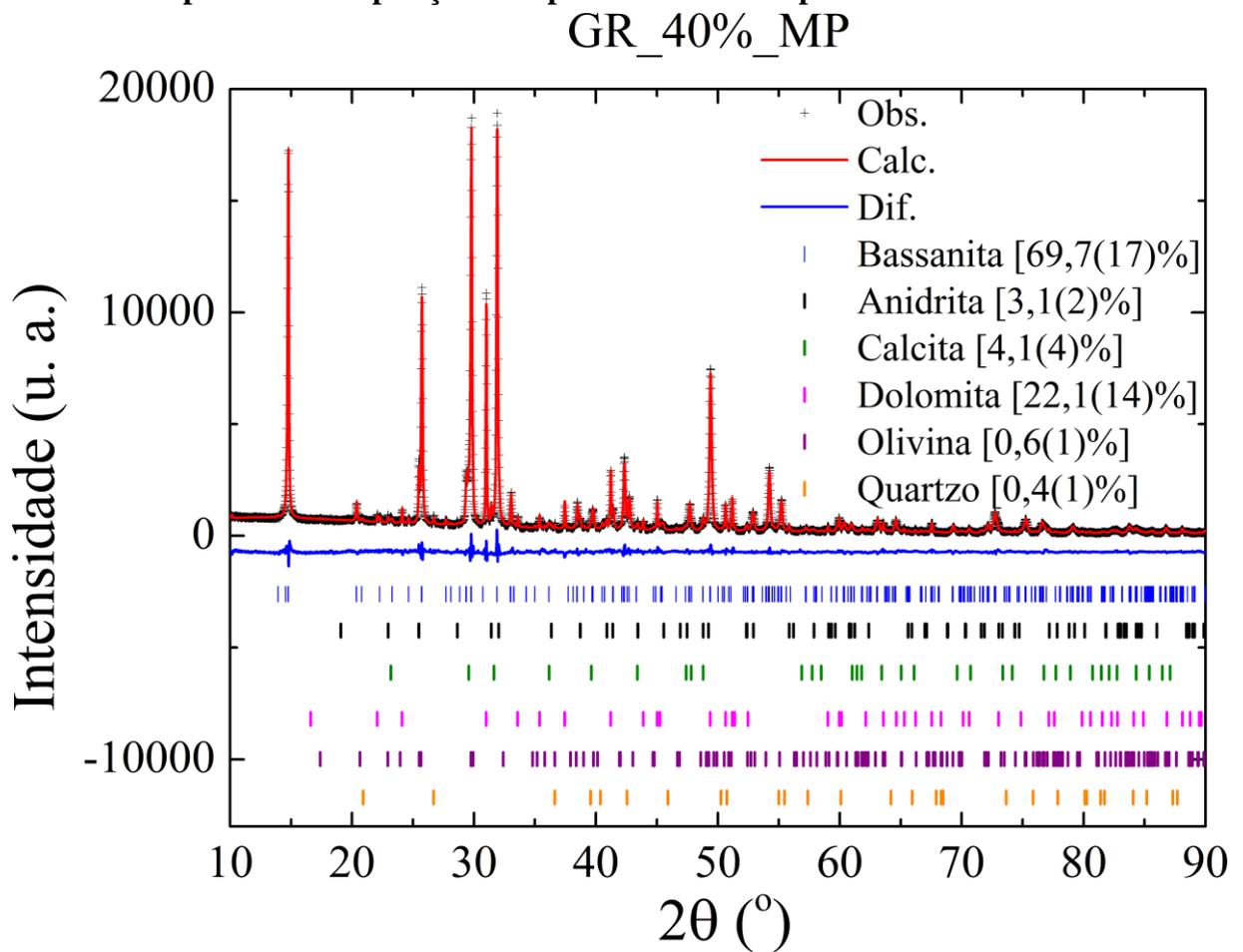


Figura 45 – Gráfico de Rietveld para a amostra GR_50%_MP. Os círculos abertos representam os dados observados, a linha vermelha representa o padrão calculado e a linha azul é a diferença entre os dados calculados e observados. As barras verticais representam as posições dos picos de cada fase presente na amostra.

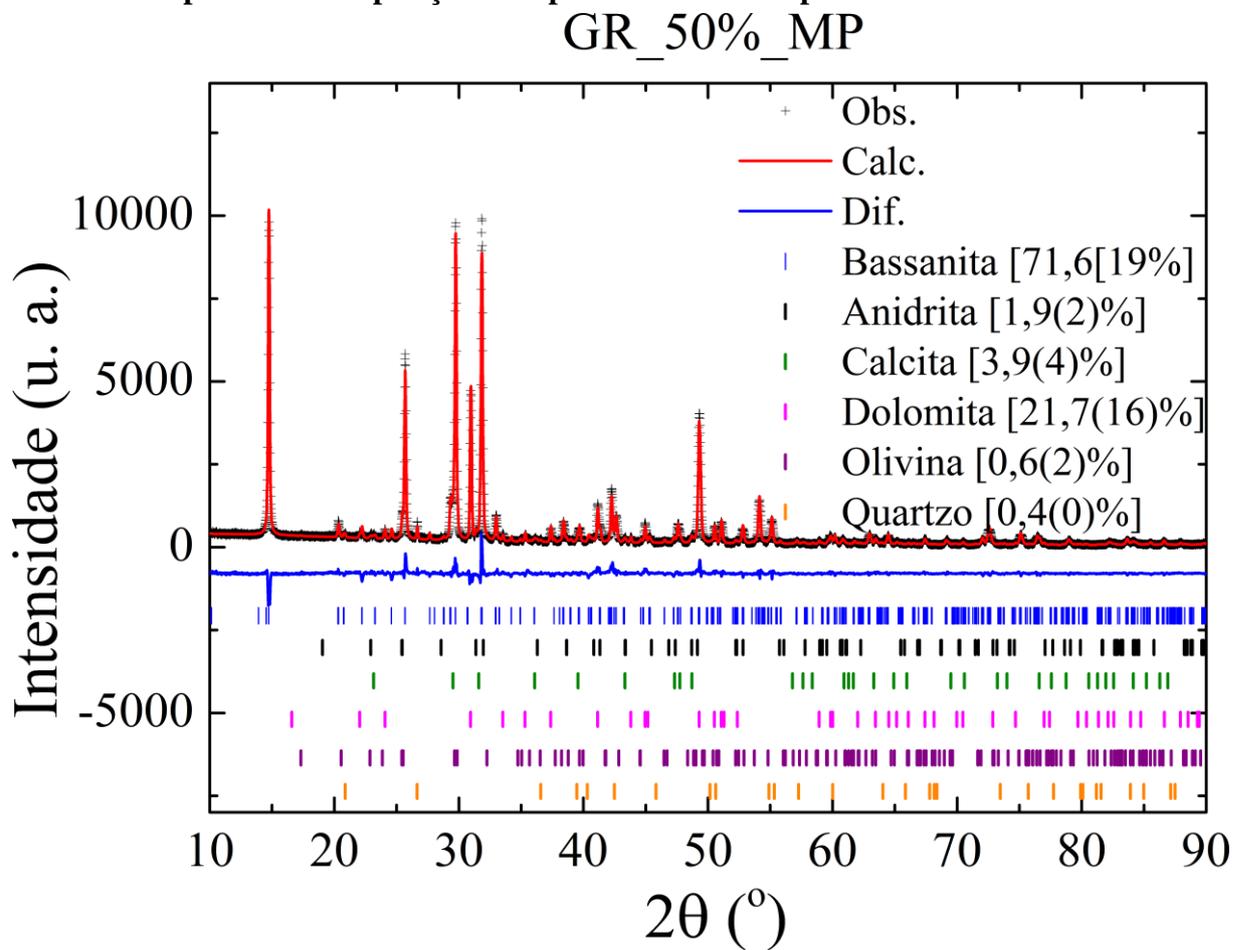


Figura 46 – Gráfico de Rietveld para a amostra GR_60%_MP. Os círculos abertos representam os dados observados, a linha vermelha representa o padrão calculado e a linha azul é a diferença entre os dados calculados e observados. As barras verticais representam as posições dos picos de cada fase presente na amostra.

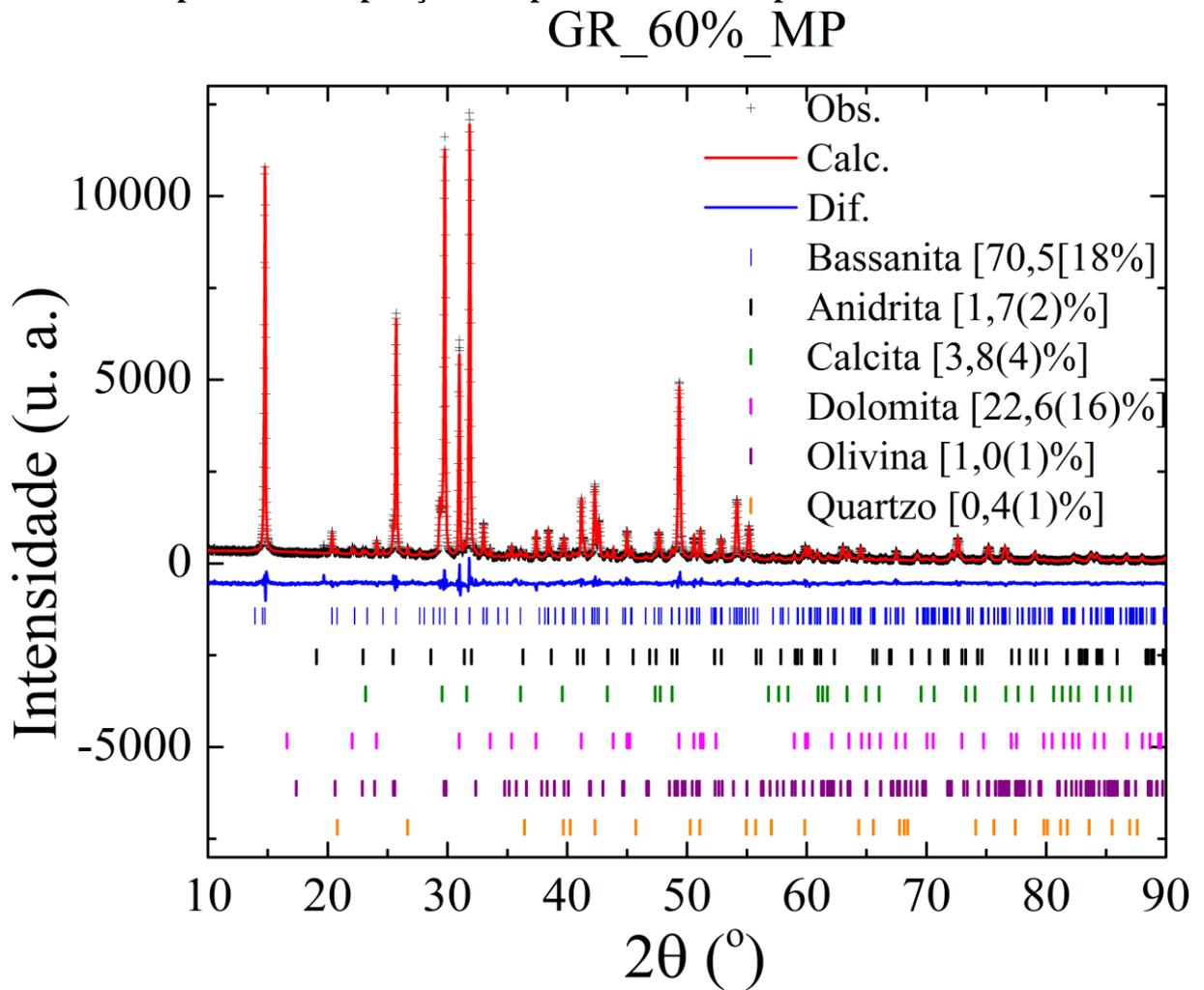


Tabela 20 – Impacto nos parâmetros R_{wp} , χ^2 e R_{Bragg} utilizando diferentes estratégias de refinamento para as amostras na forma de dihidrato.

| Amostra | Fase | Macro/Correção | R_{wp} | χ^2 | R_{Bragg} |
|------------|---------------------|-----------------------------------|----------|----------|-------------|
| GCH_40%_MP | Gipsita 9013164 | Nenhuma | 9,865% | 2,773 | 3,609% |
| | | <i>Microdeformação isotrópica</i> | 7,965% | 2,240 | 2,709% |
| | | + <i>Orientação preferencial</i> | 7,698% | 2,166 | 1,679% |
| | | + <i>Anisotropia</i> | 5,556% | 2,039 | 1,611% |
| | Dolomita 9003508 | Nenhuma | 5,556% | 2,039 | 7,545% |
| | | <i>Orientação preferencial</i> | 6,836% | 1,927 | 3,940% |
| GCH_50%_MP | Gipsita 9013164 | Nenhuma | 9,823% | 3,033 | 4,513% |
| | | <i>Microdeformação isotrópica</i> | 8,118% | 2,507 | 4,365% |
| | | + <i>Orientação preferencial</i> | 7,414% | 2,291 | 1,914% |
| | | + <i>Anisotropia</i> | 6,882% | 2,130 | 1,780% |
| | Dolomita 9003508 | Nenhuma | 6,882% | 2,130 | 7,406% |
| | | <i>Orientação preferencial</i> | 6,803% | 2,107 | 3,435% |
| GCH_60%_MP | Gipsita 2300259 | Nenhuma | 9,600% | 2,745 | 2,923% |
| | | <i>Microdeformação isotrópica</i> | 7,464% | 2,135 | 2,354% |
| | | + <i>Orientação preferencial</i> | 7,283% | 2,085 | 1,638% |
| | | + <i>Anisotropia</i> | 6,862% | 1,967 | 1,689% |
| | Dolomita 9003508 | Nenhuma | 6,862% | 1,967 | 6,478% |
| | | <i>Orientação preferencial</i> | 6,154% | 1,868 | 3,691% |

A utilização das correções de microdeformação isotrópica, orientação preferencial e anisotropia da forma dos picos de difração da fase gipsita gera um forte impacto positivo sobre o refinamento para todas as amostras hidratadas. A correção de orientação preferencial da fase dolomita para a amostra GCH_40%_MP, embora tenha gerado um ligeiro aumento no valor de R_{wp} , causou uma melhora visual geral do refinamento, bem como dos parâmetros χ^2 e R_{Bragg} .

Além das fases já conhecidas pelos ensaios de TG (gipsita, bassanita e dolomita), a difração de raios X por policristais permitiu identificar a presença de outras fases (anidrita, calcita, olivina e quartzo) presentes no material, tornando sua caracterização ainda mais completa.

De acordo com Karni e Karni (1995), o gesso comercial normalmente apresenta impurezas como argila, giz, dolomita, sílica e compostos de ferro, podendo, inclusive, ocorrer em diferentes colorações. Boisvert et al. (2000) utilizaram em seu trabalho um gesso industrial com 3% de anidrita, 2% CaCO_3 , 0,5% de MgCO_3 e 0,5% de SiO_2 , determinados por análise elementar – valores bastante diferentes dos encontrados neste trabalho. Chandara, et al. (2009) verificaram a presença de dióxido de silício (SiO_2) em amostras de gesso. Os teores,

determinados por análise química por fluorescência de raios X do material, foram iguais a 1,90% e 0,93% em massa para amostras de gesso natural e gesso residual proveniente de moldes de indústria cerâmica, valores superiores aos encontrados neste trabalho (0,1 a 0,4%) para o quartzo.

Os gráficos de Rietveld das amostras na forma de dihidrato estão exibidos da Figura 47 até a Figura 49.

Figura 47 – Gráfico de Rietveld para a amostra GCH_40%_MP. Os círculos abertos representam os dados observados, a linha vermelha representa o padrão calculado e a linha azul é a diferença entre os dados calculados e observados. As barras verticais representam as posições dos picos de cada fase presente na amostra.

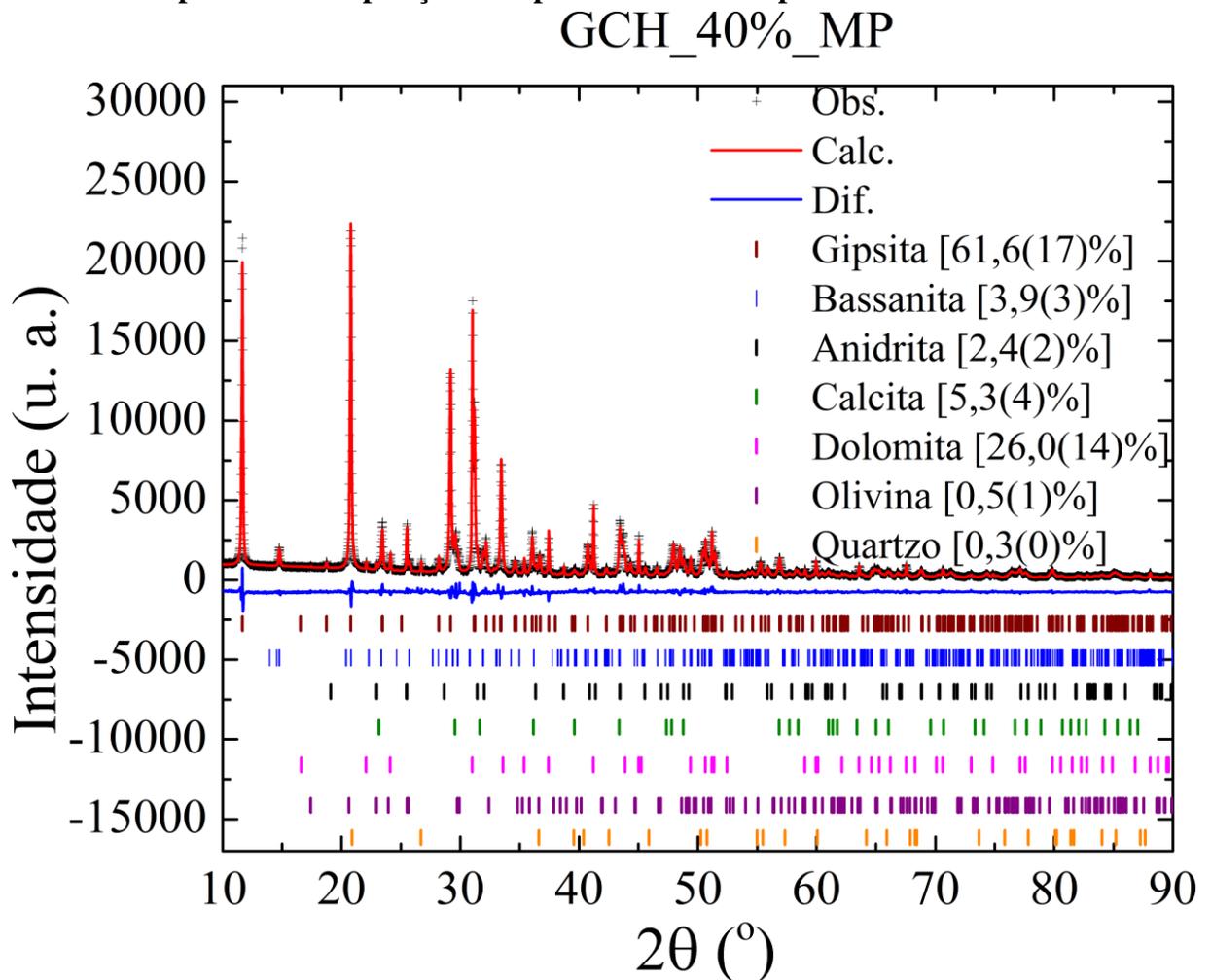


Figura 48 – Gráfico de Rietveld para a amostra GCH_50%_MP. Os círculos abertos representam os dados observados, a linha vermelha representa o padrão calculado e a linha azul é a diferença entre os dados calculados e observados. As barras verticais representam as posições dos picos de cada fase presente na amostra.

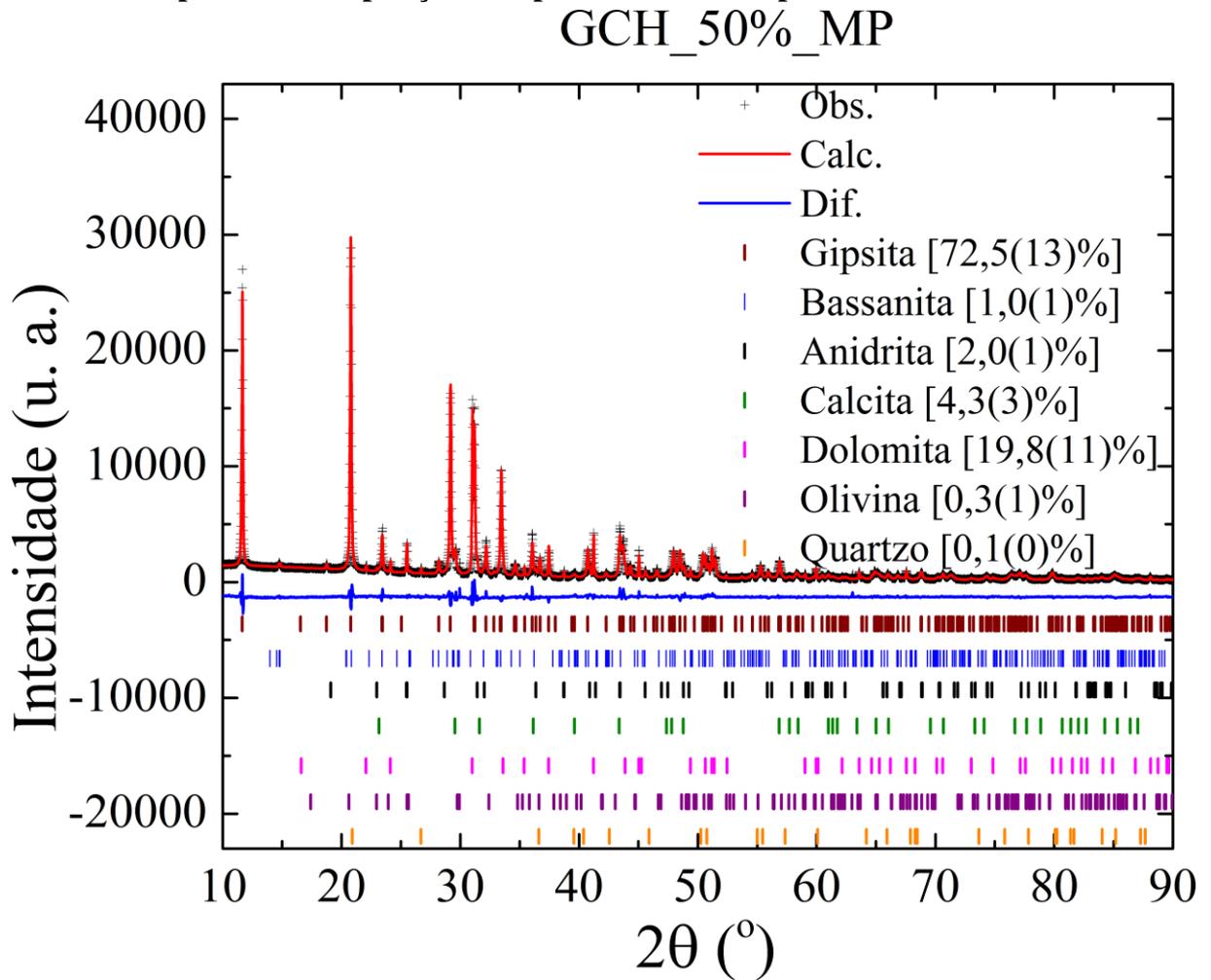
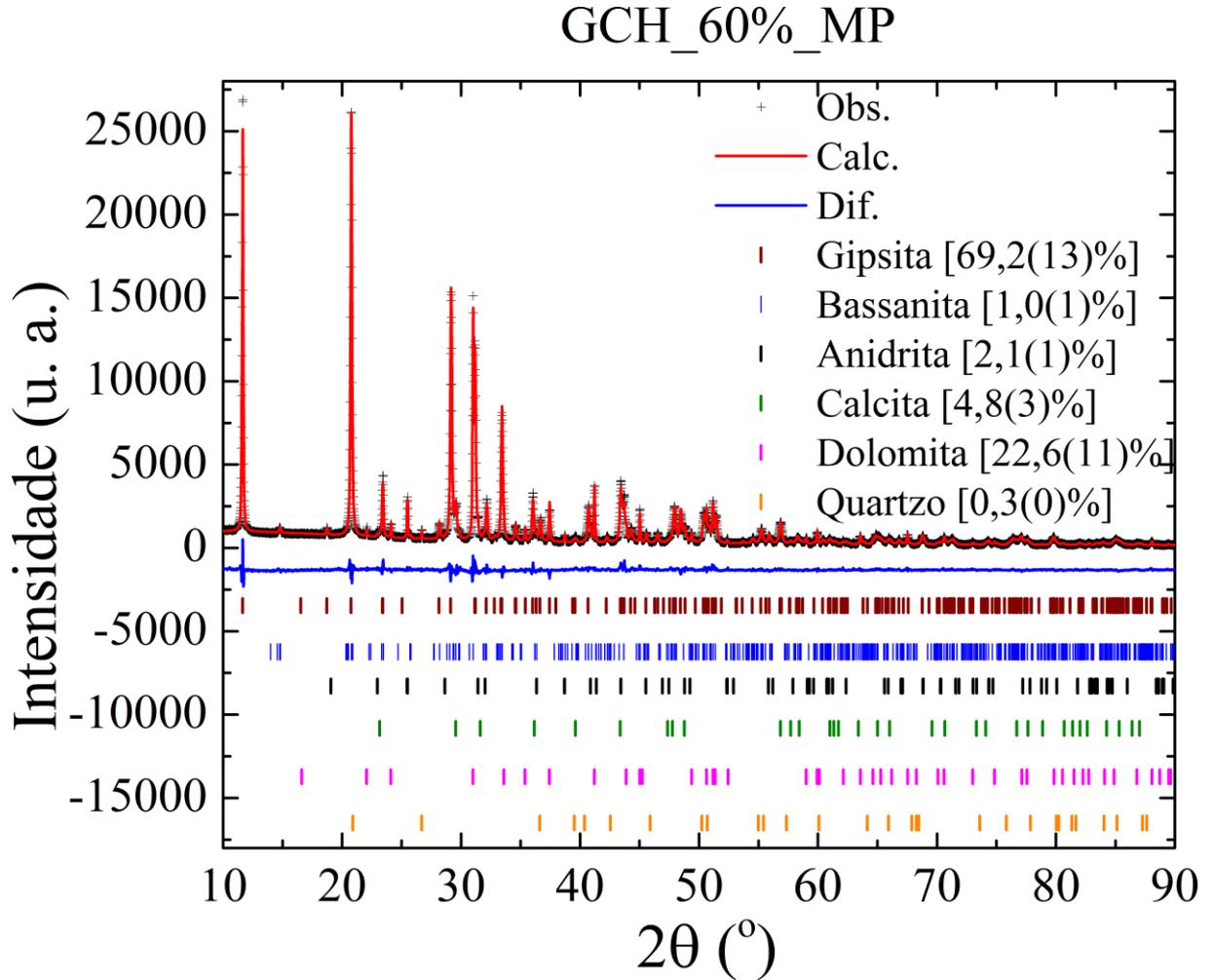


Figura 49 – Gráfico de Rietveld para a amostra GCH_60%_MP. Os círculos abertos representam os dados observados, a linha vermelha representa o padrão calculado e a linha azul é a diferença entre os dados calculados e observados. As barras verticais representam as posições dos picos de cada fase presente na amostra.



3.4 Comparação entre as técnicas de caracterização

Uma vez que a composição dos gessos estudados foi determinada pelas técnicas de TG e DRXP, torna-se interessante comparar os resultados (Tabela 21 e Tabela 22).

Tabela 21 – Teores dos compostos presentes nos gessos na forma de hemidrato (amostras moídas e peneiradas) determinados pelas diferentes técnicas de caracterização utilizadas.

| Amostras | Hemidratos | | | | | | | |
|--|------------|-------|-----------|-------|-----------|-------|-----------|-------|
| | GC_0%_MP | | GR_40%_MP | | GR_50%_MP | | GR_60%_MP | |
| | TG | DRXP | TG | DRXP | TG | DRXP | TG | DRXP |
| Compostos (%) | | | | | | | | |
| Gipsita (CaSO ₄ ·2H ₂ O) | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Bassanita (CaSO ₄ ·0,5H ₂ O) | 66,3 | 64,2 | 74,3 | 69,7 | 76,9 | 71,6 | 77,6 | 70,5 |
| Anidrita (CaSO ₄) | - | 4,1 | - | 3,1 | - | 1,9 | - | 1,7 |
| Calcita (CaCO ₃) | - | 5,1 | - | 4,1 | - | 3,9 | - | 3,8 |
| Dolomita (MgCaC ₂ O ₆) | 22,1 | 25,7 | 19,9 | 22,8 | 21,7 | 21,7 | 22,4 | 22,6 |
| Olivina (Mg ₂ SiO ₄) | - | 0,7 | - | 0,6 | - | 0,6 | - | 1,0 |
| Quartzo (SiO ₂) | - | 0,2 | - | 0,4 | - | 0,4 | - | 0,4 |
| Impurezas | 11,6 | - | 5,8 | - | 1,4 | - | 0 | - |
| Total | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| Fases sulfato | 66,3 | 68,3 | 74,3 | 72,8 | 76,9 | 73,5 | 77,6 | 72,2 |
| Fases sulfato _{TG} -Fases sulfato _{DRXP} | | -2,3 | | 1,5 | | 3,4 | | 5,4 |
| Fases carbonato | 22,1 | 30,8 | 19,9 | 26,9 | 21,7 | 25,6 | 22,5 | 26,4 |
| Fases carbonato _{TG} -Fases carbonato _{DRXP} | | -8,7 | | -7,0 | | -3,9 | | -3,9 |

Para os gessos na forma de hemidrato, a amostra que apresentou menor variação do teor de bassanita (2,1%) entre as duas técnicas foi a GC_0%_MP. As amostras recicladas apresentaram maior variação nos teores de bassanita entre as técnicas: 4,6% para a amostra GR_40%_MP, 5,3% para a amostra GR_50%_MP e 7,1% GR_60%_MP, mas se mostraram consistentes para uma mesma técnica. Entretanto, ao se analisar o teor total de sulfatos, onde os valores de bassanita e anidrita são somados, a diferença entre as técnicas é reduzida, já que na TG não foi possível determinar o teor de anidrita das amostras. Tanto pela TG quanto pela DRXP, o teor de bassanita aumentou um pouco após a reciclagem, já que o teor de anidrita foi reduzido com o aumento da quantidade de água (4,1% para a amostra GC_0%_MP, 3,1% para a amostra GR_40%_MP, 1,9% para a amostra GR_50%_MP e 1,7% para a amostra GR_60%_MP), indicando uma adequada hidratação do material.

O teor de dolomita, que variou de 19,9% a 25,7%, apresentou baixa variação para todas as amostras, tanto para os ensaios de TG quanto de DRXP, porém entre as técnicas apresentaram diferenças, como pode ser observado pelos valores Fases carbonato_{TG}-Fases carbonato_{DRXP}. Um dos fatores é a presença de calcita detectada pelos ensaios de DRXP, que não foi detectada nos ensaios de TG, onde se admitiu para efeito de cálculo apenas a presença de dolomita como carbonato. Já as fases minoritárias (calcita, olivina e quartzo), determinadas pela DRXP, apresentaram pequenas variações entre as amostras, que podem ser absorvidas pelo erro calculado no refinamento.

A soma das diferenças entre os teores de sulfato (Fases sulfato_{TG}-Fases sulfato_{DRXP}) e de carbonatos (Fases carbonato_{TG}-Fases carbonato_{DRXP}) para as duas técnicas é praticamente igual à quantidade de impurezas determinadas na TG. Isso pode estar associado ao fato de se ter considerado apenas a presença de hemidrato e dolomita nos ensaios de TG, enquanto na DRXP foram detectados anidrita, calcita, olivina e quartzo.

Para o gesso, o refinamento de Rietveld associado à difração de raios X por policristais é bastante eficiente, uma vez que permite identificar a presença de compostos na amostra que não foram identificados no ensaio de TG.

Tabela 22 – Teores dos compostos presentes nos gessos na forma de dihidrato (amostras moídas e peneiradas) determinados pelas diferentes técnicas de caracterização utilizadas.

| Amostras | Dihidratos | | | | | |
|--|------------|-------|------------|-------|------------|-------|
| | GCH_40%_MP | | GCH_50%_MP | | GCH_60%_MP | |
| | TG | DRXP | TG | DRXP | TG | DRXP |
| Compostos (%) | | | | | | |
| Gipsita (CaSO ₄ ·2H ₂ O) | 68,1 | 61,6 | 74,2 | 72,5 | 72,4 | 69,2 |
| Bassanita (CaSO ₄ ·0,5H ₂ O) | - | 3,9 | - | 1,0 | - | 1,0 |
| Anidrita (CaSO ₄) | - | 2,4 | - | 2,0 | - | 2,1 |
| Calcita (CaCO ₃) | - | 5,3 | - | 4,3 | - | 4,8 |
| Dolomita (MgCaC ₂ O ₆) | 22,8 | 26,0 | 18,2 | 19,8 | 19,2 | 22,6 |
| Olivina (Mg ₂ SiO ₄) | - | 0,5 | - | 0,3 | - | - |
| Quartzo (SiO ₂) | - | 0,3 | - | 0,1 | - | 0,3 |
| Impurezas | 9,1 | - | 7,6 | - | 8,4 | - |
| Total | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| Fases sulfato | 68,1 | 67,9 | 74,2 | 75,5 | 72,4 | 72,3 |
| Fases sulfato _{TG} -Fases sulfato _{DRXP} | | 0,2 | | -1,3 | | 0,1 |
| Fases carbonato | 22,8 | 31,3 | 18,2 | 24,1 | 19,2 | 27,4 |
| Fases carbonato _{TG} -Fases carbonato _{DRXP} | | -8,5 | | -5,9 | | -8,2 |

Observando-se a Tabela 22, nota-se que o teor de gipsita é praticamente constante entre as técnicas, exceto para a amostra GCH_40%_MP, porém sofre certa variação entre as amostras, o que se justifica tanto pela quantidade de água utilizada na hidratação, resultando em um maior resíduo de hemidrato (bassanita), quanto pelo maior teor de dolomita presente na amostra GCH_40%_MP. A presença de bassanita só foi identificada pela técnica de DRXP, cujo teor diminuiu com o aumento da quantidade de água, indicando que houve melhora da hidratação do material. O teor de anidrita não variou entre as amostras para a DRXP. Entretanto, o valor total dos compostos a base de sulfato de cálcio apresentou baixa variação entre as técnicas, apenas entre as amostras como observado para a gipsita. Novamente, a soma das diferenças entre as fases sulfato (Fases sulfato_{TG}-Fases sulfato_{DRXP}) e as fases carbonato (Fases carbonato_{TG}-Fases carbonato_{DRXP}) são de mesma ordem de grandeza da quantidade de impurezas determinada pela TG.

O teor de dolomita, que variou de 18,2% a 26,0%, não mostrou o mesmo comportamento constante entre as amostras como no caso dos hemidratos, embora tenha se mostrado constante entre as técnicas. Uma justificativa é o processo de moagem e peneiramento. A amostra GCH_50%_MP, que possui o menor teor de dolomita, apresentou grande resistência durante a moagem, o que levou provavelmente a uma falha durante o processo de peneiramento, com conseqüente segregação de fases. As fases minoritárias (calcita, olivina e quartzo), determinadas pela DRXP, apresentaram pequenas variações entre as amostras, sendo que para a GCH_60%_MP não foi detectada a presença de olivina, que provavelmente ficou retida durante o peneiramento.

3.5 Propriedades físicas e mecânicas do gesso em pó, em pasta e endurecido

3.5.1 Densidade de massa aparente

A densidade de massa aparente dos gessos foi determinada de acordo com a NBR 12127 (ABNT, 1991b), conforme descrito no apêndice A.2 Área superficial específica e os resultados médios de três determinações encontram-se na Tabela 23. A amostra GC_0% corresponde ao material retirado da embalagem, conforme recebido, e as amostras GR_40%, GR_50% e GR_60% correspondem aos gessos hidratados e moídos em moinho de martelos e então reciclados conforme explicado anteriormente.

Tabela 23 – Densidade de massa aparente dos gessos na forma de hemidrato.

| Amostra | GC_0% | GR_40% | GR_50% | GR_60% |
|---|--------------|---------------|---------------|---------------|
| Densidade de massa aparente ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) | 898,5 | 630,8 | 561,2 | 448,7 |

O gesso comercial está de acordo com a prescrição da norma, cujo valor mínimo deve ser de $700 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, porém os gessos reciclados apresentaram uma redução significativa da densidade de massa aparente (29,8% para o GR_40%, 37,5% para o GR_50% e 50% para o GR_60%), o que foi fortemente influenciado pela quantidade de água utilizada na produção do resíduo: quanto maior o teor de água, mais poroso é o material resultante e maior o volume de material ocupado por uma mesma massa. O aumento da porosidade do material reciclado em relação ao material proveniente da calcinação da gipsita pode estar relacionado ao fato de que as partículas do mineral (gipsita) são mais compactas que as partículas de resíduo de gesso hidratado que passarão por calcinação, tornando o hemidrato resultante em um material mais poroso.

3.5.2 Massa específica

O ensaio para determinação da massa específica dos gessos foi realizado de acordo com a norma NBR NM 23 (ABNT, 2000), conforme descrito no apêndice A.4 Massa específica e os resultados médios de três determinações encontram-se na Tabela 24. A amostra GC_0% corresponde ao material retirado da embalagem, conforme recebido, e as amostras GR_40%, GR_50% e GR_60% correspondem aos gessos hidratados e moídos em moinho de martelos e então reciclados conforme explicado anteriormente.

Tabela 24 – Massa específica dos gessos na forma de hemidrato.

| Amostra | GC_0% | GR_40% | GR_50% | GR_60% |
|--|--------------|---------------|---------------|---------------|
| Massa específica ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) | 2796 | 2462 | 2514 | 2517 |

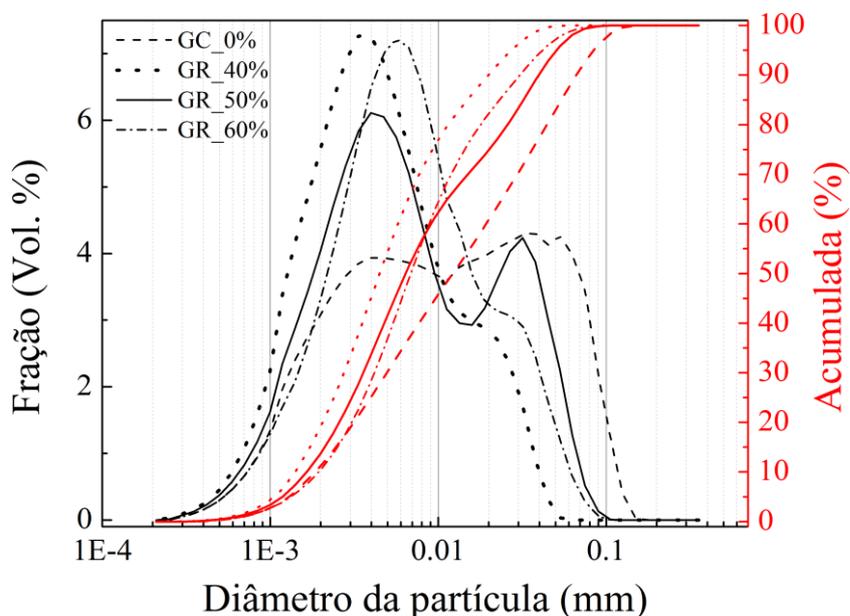
O resultado de massa específica do gesso de construção está compatível com o valor encontrado por Hunger e Brouwers (2009), que foi igual a $2720 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Os gessos reciclados novamente apresentaram valores menores do que o gesso comercial para a massa específica, com uma redução média de 11%, porém neste caso o teor de água não exerceu influência nesta propriedade.

3.5.3 Distribuição granulométrica e área superficial específica (BET)

A distribuição granulométrica das partículas foi obtida com o auxílio de um granulômetro a laser *HELOS/BR*, equipado com uma unidade de dispersão úmida automática Sucell. Para a realização dos ensaios, uma quantidade de 0,15 g dos gessos na forma de hemidrato foi dispersada mecanicamente em 50 mL de álcool etílico anidro, para evitar a dissolução de partículas pequenas durante a medição, a 1000 rpm por 60 s. Em seguida, a solução foi mantida durante 120 s num banho de ultrassom antes da medição de modo a evitar a aglomeração e a sedimentação das partículas, conforme indicado por Hunger e Brouwers (2009).

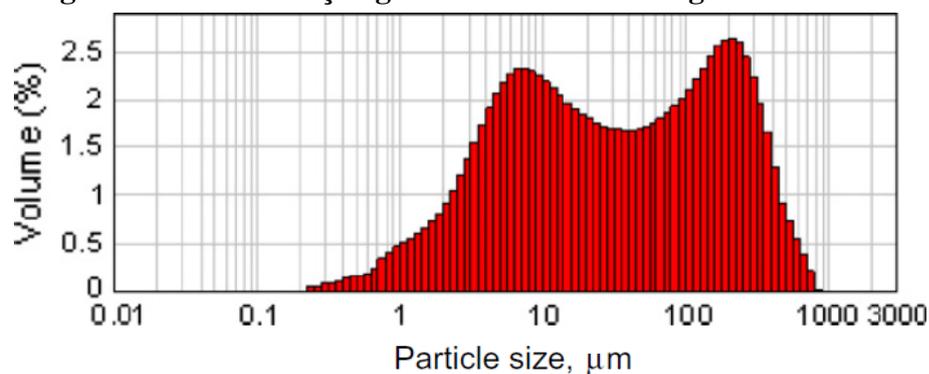
Como pode ser visto na Figura 50, as partículas da amostra comercial são maiores que das amostras recicladas, com 46% das partículas com diâmetro inferior a 0,01 mm, indicando que o processo de moagem do material reciclado foi eficiente. A amostra produzida com menor teor de água (GC1_40%) apresentou a maior finura, com 77% do volume de partículas com diâmetro menor que 0,01 mm, fato corroborado pelo maior valor de BET na Tabela 25. As amostras GC1_50% e GC1_60% apresentaram comportamentos semelhantes com relação à distribuição granulométrica: em torno de 62% de partículas menores que 0,01 mm, porém na amostra GC1_50% houve uma concentração maior de partículas com diâmetro médio de 0,30 mm que a GC1_60%.

Figura 50 – Distribuição granulométrica dos gessos (comercial e reciclados) na forma de hemidrato.



A curva de distribuição granulométrica de um gesso comercial utilizado no trabalho de Lanzón e Garcia-Ruíz (2012) apresentou comportamento semelhante ao gesso comercial utilizado neste trabalho, como mostra a Figura 51.

Figura 51 – Distribuição granulométrica de um gesso comercial.



Fonte: LANZÓN e GARCIA-RUÍZ (2012)

A área superficial específica foi medida pelo método BET (BRUNAUER, STEPHEN; EMMET, P. H.; TELLER, 1938). Os ensaios foram conduzidos em um equipamento Belsorp Max, da marca *Bel Japan*, com base na adsorção de N_2 sobre a superfície sólida da amostra. Antes dos experimentos, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento em um equipamento *Belprep-vacII* (*Bel Japan*), sob um vácuo de 10^{-2} kPa e temperatura de $40\text{ }^\circ\text{C}$ por 16 horas. Essas condições foram determinadas de forma a evitar a desidratação do gesso (MANTELLATO; PALACIOS; FLATT, 2015). Os resultados estão expostos na Tabela 25.

Tabela 25 – Área superficial específica (BET) das amostras de gesso na forma de hemidrato.

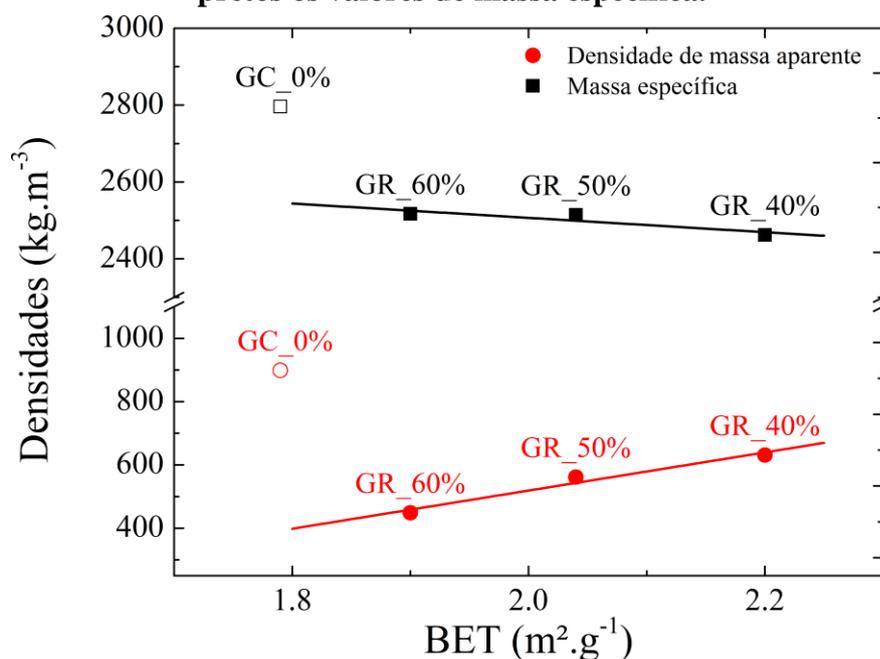
| Material | BET ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) |
|-----------------|--|
| GC_0% | 1,79 |
| GR_40% | 2,20 |
| GR_50% | 2,04 |
| GR_60% | 1,90 |

De maneira geral, observa-se uma tendência de aumento na finura dos gessos após o processo de reciclagem, sendo maior quanto menor o teor de água utilizado na produção da amostra.

Ao se correlacionar a área superficial específica por BET com os valores de densidades (Figura 52), percebe-se uma tendência linear entre os dois fatores para os gessos

reciclados: quanto maior a área superficial específica, maior a densidade de massa aparente (reta vermelha, com $R^2 = 0,94$) e menor a massa específica (reta preta, com $R^2 = 0,64$), sugerindo que a reciclagem causa alguma alteração física no material, como aumento da porosidade.

Figura 52 – Relação entre as densidades e a área superficial específica dos gessos. Os círculos vermelhos indicam os valores de densidade de massa aparente e os quadrados pretos os valores de massa específica.



3.5.4 Módulo de finura

O ensaio para determinação do módulo de finura foi realizado de acordo com a norma NBR 12127 (ABNT, 1991b), conforme descrito no apêndice A.1 Granulometria do pó. Os resultados estão apresentados a seguir (Tabela 26).

Tabela 26 – Módulo de finura dos gessos.

| Amostra | GC_0% | GR_40% | GR_50% | GR_60% |
|------------------|-------|--------|--------|--------|
| Módulo de finura | 1,11 | 2,64 | 2,66 | 2,68 |

Esta norma classifica como gesso grosso para revestimento aquele que apresenta módulo de finura maior que 1,10. Sendo assim, tanto o gesso de construção quanto os gessos reciclados podem ser classificados como gessos grossos para revestimento.

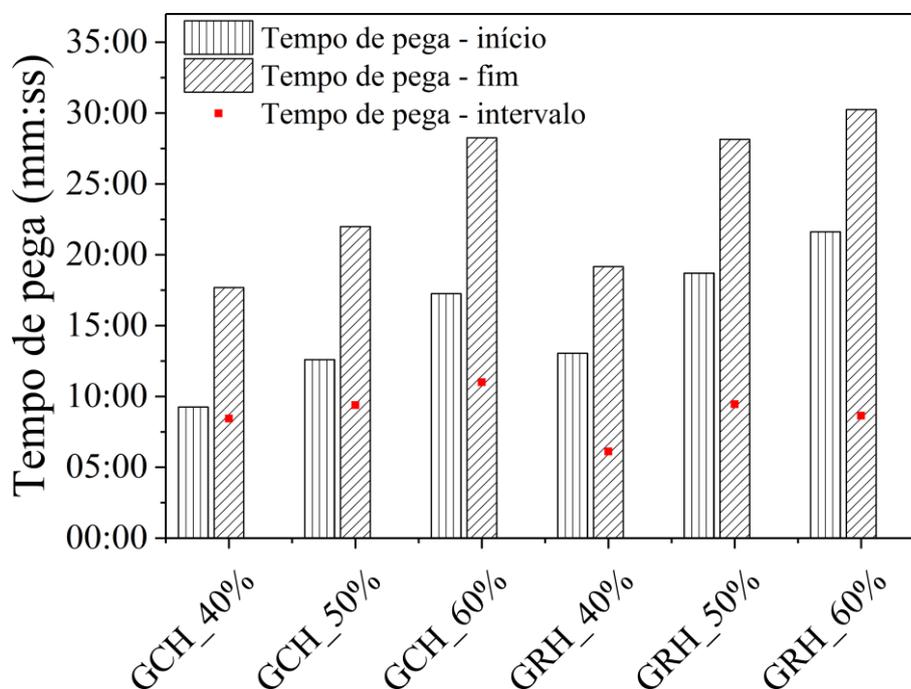
Porém, ao contrário do que foi observado nos ensaios de BET, os gessos reciclados

apresentaram-se mais grossos que o comercial, uma vez que o módulo de finura aumentou para estas amostras. Como no ensaio por BET a amostra é recoberta por moléculas de nitrogênio e toda a área superficial das partículas é medida, independente do formato dos grãos, ele se torna mais confiável que o ensaio de módulo de finura, que é feito apenas a partir de dados de peneiramento, não se considerando o formato das partículas, optou-se por utilizar apenas o BET para a análise da finura deste ponto em diante.

3.5.5 Tempo de pega

A determinação do tempo de pega dos gessos em estudo foi realizada de acordo com a norma NBR 12128 (ABNT, 1991a), como mostra o apêndice B.3 Tempo de pega, para as amostras de gessos comercial (GCH_40%, GCH_50% e GCH_60%) e recicladas (GRH_40%, GRH_50% e GRH_60%) na forma de pasta. Os resultados, em minutos e segundos (mm:ss) estão apresentados na Figura 53.

Figura 53 – Tempos de pega (inicial, final e intervalo) das pastas de gesso comercial e reciclado.



Comparando os valores obtidos com os parâmetros definidos pela norma (ABNT, 1994), nenhuma das amostras se classifica nem como gesso para revestimento (início > 10 min e fim > 45 min) e nem como gesso para fundição (início entre 4 min e 10 min e fim entre 20 min e 45 min).

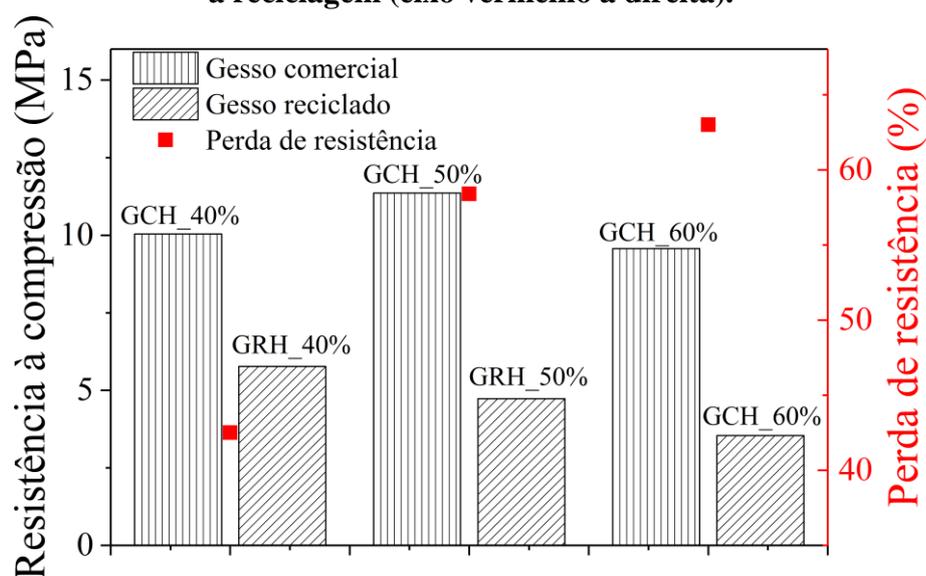
Observa-se que tanto o tempo de início quanto o de fim de pega, bem como o intervalo entre eles, aumentam com o acréscimo de água na mistura, pois quanto mais água, mais lentamente ocorrem as reações de hidratação, como preconizado na literatura e relatado por Lewry e Williamson (1994a). Entretanto, o intervalo entre início e fim de pega diminuiu para os gessos reciclados GRH_40% e GRH_60%, mas manteve-se constante para o GRH_50%.

Uma pasta de gesso de construção preparada com relação água/gesso de 0,52 por Camarini e Milito (2011), apresentou tempos de início e de fim de pega iguais a 8 e 18 minutos respectivamente, valores estes semelhantes aos apresentados pelo gesso estudado.

3.5.6 Resistência à compressão

A resistência à compressão dos gessos em estudo foi determinada de acordo com a norma NBR 12129 (ABNT, 1991c), como descrito no apêndice C.1 Resistência à compressão. Os corpos-de-prova cúbicos, três exemplares para cada gesso, com 50 mm de aresta, foram moldados com pastas de gesso preparadas com relação água/gesso de 40%, 50% e 60%. Os resultados médios das três repetições estão apresentados na Figura 54.

Figura 54 – Resistência à compressão dos gessos: as barras com listras verticais representam os resultados dos gessos comerciais, as barras com listras diagonais os resultados dos reciclados e os quadrados vermelhos indicam a perda de resistência após a reciclagem (eixo vermelho à direita).



O gesso comercial apresentou resistência à compressão acima do valor mínimo

especificado na norma (8,40 MPa) para todos os teores de água utilizados. Embora fosse esperado que a resistência à compressão diminuísse com o aumento do teor de água, a pasta preparada com 50% de água (GCH_50%) apresentou o maior valor dentre as amostras analisadas. Isso pode ser explicado tanto pelo maior teor de dihidrato presente, verificado pelas técnicas de caracterização já discutidas, como pela viscosidade da pasta, que permitiu um melhor preenchimento da forma. A amostra GCH_40% era menos fluida, dificultando a moldagem do corpo de prova, gerando defeitos que reduziram a resistência à compressão do material.

Após a reciclagem, o material apresentou redução na resistência à compressão para todas as amostras, variando linearmente com o teor de água da pasta: 42,5% para a amostra GRH_40%, 58,4% para a amostra GRH_50% e 63,0% para a amostra GRH_60%. Um dos motivos para a redução da resistência à compressão pode ser a dificuldade de moldagem dos corpos de prova, visto que as pastas produzidas com o gesso reciclado se apresentavam menos fluidas que o gesso comercial.

3.6 Conclusões parciais

As técnicas de caracterização da composição química dos gessos por TG e AQF por DRXP se mostraram adequadas, embora a preparação da amostra por peneiramento tenha causado geração de novas fases e segregação de materiais mais duros, como no caso da dolomita presente nas amostras. Optou-se, então, por não realizar o peneiramento das amostras dos capítulos subsequentes.

A DRXP mostrou-se uma ferramenta poderosa na identificação dos compostos presentes nas amostras de gesso e na determinação das frações em massa dos materiais, o que não é possível obter apenas com a TG, já que apenas pela DRXP foi possível identificar a alteração estrutural da fase bassanita, que passou de grupo espacial *C2* para grupo espacial *I2*. A TG, no entanto, é importante para a identificação das temperaturas de decomposição dos componentes do gesso, o que auxilia na definição da temperatura de calcinação.

Os resultados de AQF determinados pelos refinamentos de Rietveld se mostraram coerentes com aqueles obtidos pelas perdas de massa analisados nos ensaios de TG para o gesso comercial e para as amostras hidratadas, especialmente nas fases gipsita e dolomita. Os gessos calcinados apresentaram diferentes quantidades de hemidrato para cada técnica. A quantidade de bassanita, o principal composto de gesso comercial, não se alterou após a reciclagem, justificando sua viabilidade. Um dado inesperado foi a alta concentração de impurezas no gesso

comercial adquirido, em torno de 20% de dolomita, o que pode influenciar na reciclagem.

A composição química dos gessos reciclados não mostrou influência significativa do teor de água utilizado na produção do resíduo.

Os ensaios de DSC não se apresentaram como uma ferramenta poderosa na caracterização da microestrutura dos gessos, uma vez que a limitação de temperatura do equipamento não permite visualizar o evento relacionado à decomposição da dolomita, em torno de 700 °C, e, portanto, não será realizado nos próximos capítulos.

O processo de reciclagem adotado se mostrou adequado, uma vez que as amostras foram calcinadas e a granulometria das amostras recicladas se manteve praticamente constante, além de gerar um material mais fino que o gesso comercial de origem.

Os resultados de densidade de massa aparente, massa específica e área superficial específica sofreram influência da reciclagem. A densidade de massa aparente aumentou com o aumento da finura e a massa específica reduziu, porém em proporções diferentes, já que o maior impacto se deu sobre a densidade de massa aparente, sugerindo que o processo de reciclagem adotado alterou características físicas do gesso. A amostra que sofreu menor impacto nessas três propriedades foi a GR_60%.

Com relação aos tempos de pega, embora o intervalo tenha sofrido pequena redução após o processo de reciclagem, tanto o início quanto o fim de pega se estenderam para todas as amostras.

4. AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DO GESSO DE CONSTRUÇÃO RECICLADO

Uma vez definidos os principais parâmetros para a caracterização e avaliação do gesso nas formas de hemidrato comercial, dihidrato e reciclado, torna-se possível aplicar os conceitos para a avaliação das propriedades de um gesso residual proveniente do descarte de obra.

Este capítulo tem como objetivo avaliar as propriedades físicas e mecânicas de um resíduo de gesso de construção reciclado, obtido em uma obra residencial, comparando os resultados com o gesso comercial (o mesmo que foi utilizado no capítulo 3) e uma mistura dos dois materiais em partes iguais em massa. Vale ressaltar que não se teve acesso ao gesso comercial que deu origem ao resíduo de gesso hidratado coletado.

Para o estudo da microestrutura dos materiais foram utilizadas as técnicas de análise termogravimétrica e análise termogravimétrica diferencial (TG/DTG) e análise quantitativa de fases (AQF) a partir da aplicação do método de refinamento de Rietveld a dados de difração de raios X por policristais (DRXP).

A caracterização macroestrutural concentrou-se em avaliar as propriedades físicas e mecânicas dos gessos em pós, em pastas e endurecidos. Para tanto, estudou-se a densidade de massa aparente, a massa específica, a distribuição granulométrica, a área superficial específica (BET), o tempo de pega e a resistência à compressão das amostras em questão.

4.1 Material

Os resíduos de gesso foram coletados em uma construção de obra civil em execução na cidade de São Caetano do Sul (Grande São Paulo, Brasil), sendo este material usado frequentemente como revestimento interno de blocos de concreto e cerâmicos. O material já hidratado e endurecido havia sido descartado e estava armazenado ao ar livre e exposto às condições atmosféricas antes da coleta.

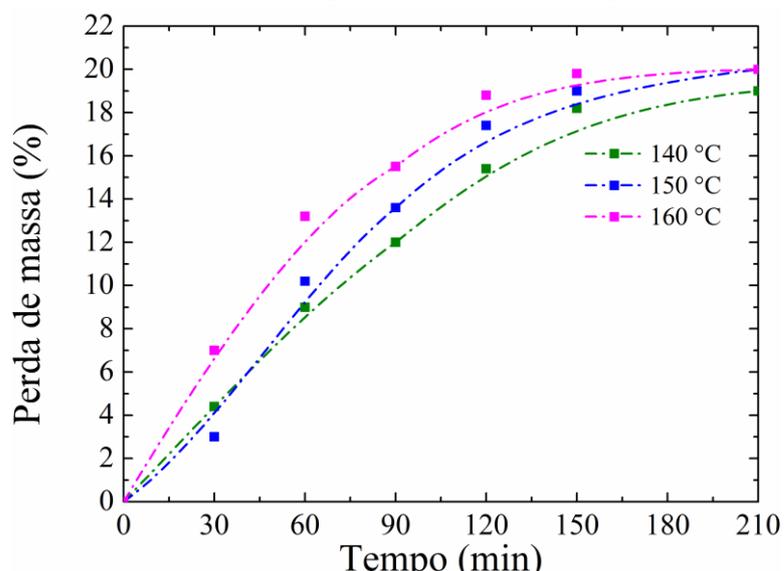
As amostras estudadas neste capítulo se dividem em três grupos: o primeiro é um gesso comercial (denominado GC, que já havia sido utilizado nos estudos do capítulo 3), o segundo é o gesso reciclado (GR) obtido da calcinação dos resíduos coletados e o terceiro consiste de uma mistura formada com gesso comercial e reciclado, numa proporção de 50% em massa (GC/GR). Todas as amostras também foram analisadas na forma hidratada (GC_H, GR_H e GC/GR_H), cuja produção foi realizada de acordo com o procedimento descrito no

item 3.1, bem como o resíduo na forma como foi coletado, ou seja, antes da calcinação (Res). Os outros materiais usados neste experimento foram água potável e um aditivo retardador de pega (citrato de sódio).

O resíduo de gesso foi submetido a um processo de reciclagem em laboratório similar ao utilizado na produção das amostras descritas no capítulo 3, que está explicado em detalhes no item 3.1. Inicialmente, o material foi moído e armazenado em sacos plásticos fechados de forma a minimizar a absorção da umidade do ar.

Em estudo investigativo, avaliou-se inicialmente o comportamento de 50 g do resíduo em relação à perda de massa em função do tempo nas temperaturas de 140, 150 e 160 °C por até 210 minutos, uma vez que o material foi obtido após a hidratação em obra e não se conhecia o teor de água utilizado na mistura. A perda de massa máxima foi de 20% e o menor tempo foi obtido para a temperatura de 160 °C, conforme ilustrado na Figura 55. O restante do resíduo coletado e moído (Res) foi então distribuído em bandejas de alumínio, formando uma camada de no máximo 1 cm, e submetido à temperatura de 160 °C até que se atingisse a perda de massa de 20%, dando origem à amostra GR.

Figura 55 – Perda de massa do resíduo de gesso (Res) em função do tempo para diferentes temperaturas de calcinação.



4.2 Difração de raios X por policristais (DRXP) e refinamento de Rietveld

As amostras de gesso comercial (GC), reciclado (GR) e a mistura (GC/GR) foram estudadas nas suas formas seca (hemidrato) e hidratada (dihidrato – GC_H, GR_H e GC/GR_H). O resíduo de gesso também foi analisado "como recebido" (Res). Todas as

amostras foram trituradas manualmente em um almofariz de ágata para a obtenção de um pó fino. Os dados de difração de raios X por policristais foram coletados seguindo o mesmo procedimento descrito no item 3.3.

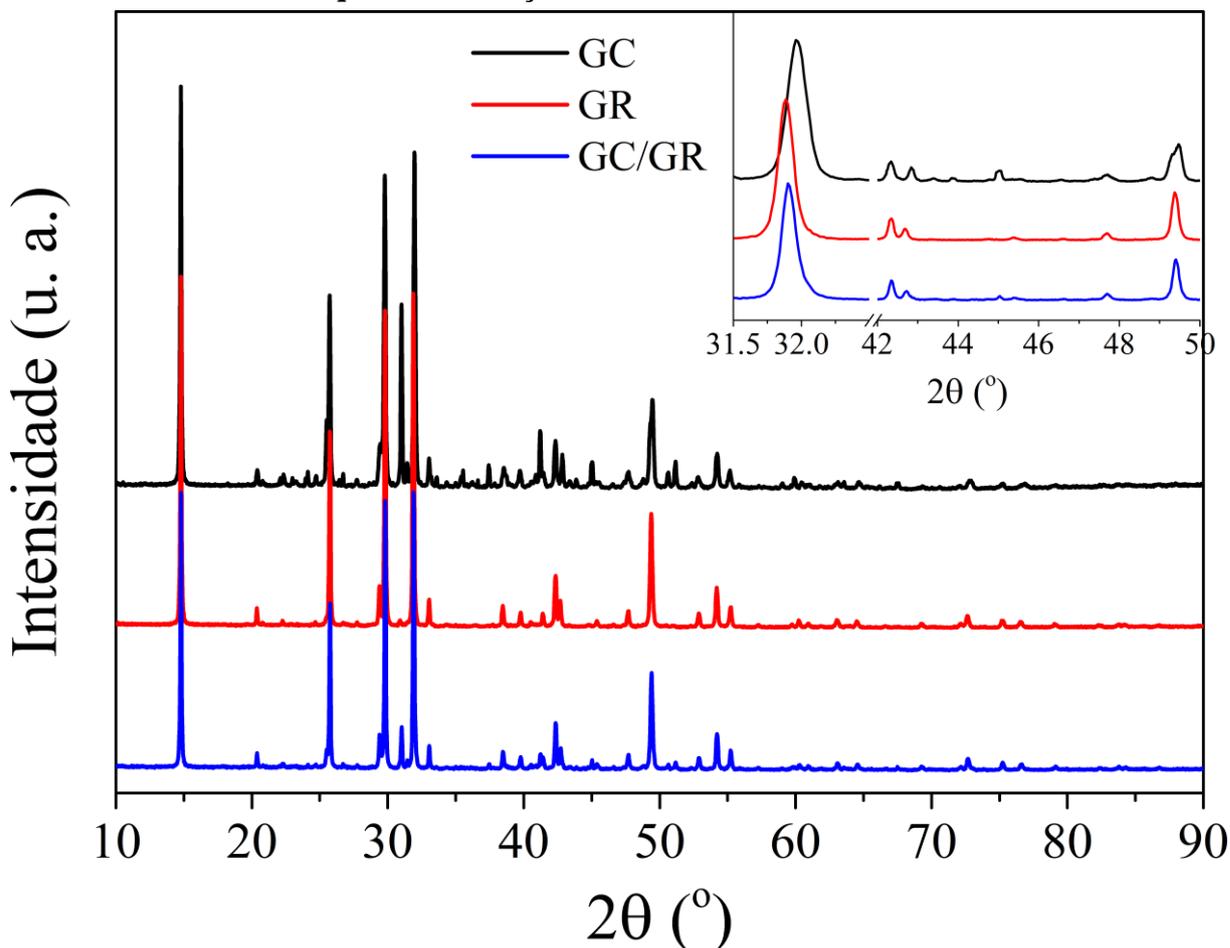
Os dados obtidos por DRXP foram utilizados para a realização de refinamentos de Rietveld. Inicialmente, fez-se uma análise qualitativa de fases para identificar os compostos presentes nas amostras estudadas, da mesma forma como realizado no capítulo 3. Um resumo dos arquivos usados nos refinamentos encontra-se na Tabela 27.

Tabela 27 – Informações das fichas catalográficas utilizadas nos refinamentos de Rietveld obtidas do COD e do ICSD.

| Nome da fase (fórmula química) | Nº COD | Nº ICSD |
|---|--|--------------------------------|
| Gipsita (CaSO ₄ ·2H ₂ O) | 9013164 (COMODI et al., 2008) | - |
| Bassanita (CaSO ₄ ·0,5H ₂ O) | 2105042 (SCHMIDT et al., 2011) 9012211 (BEZOU et al., 1995) | - |
| Anidrita (CaSO ₄) | - | 28546 (HÖHNE, 1963) |
| Dolomita (MgCaC ₂ O ₆) | 9003508 (ANTAO et al., 2004) | - |
| Calcita (CaCO ₃) | 9015460 (ANTAO; HASSAN, 2010) | - |
| Quartzo (SiO ₂) | - | 174 (LE PAGE; DONNAY, 1976) |
| Olivina (Mg ₂ O ₄ Si) | 9006398 (MULLER-SOMMER et al., 1997) | - |

A partir de uma análise visual dos padrões de difração (Figura 56), é possível observar algumas diferenças entre o gesso comercial (GC) e o gesso reciclado (GR). Com relação à fase bassanita, notam-se as seguintes diferenças: (i) o deslocamento para ângulos mais baixos do pico localizado entre 31,5° e 32,5° (2θ), (ii) a aproximação dos picos na região de 42,5° (2θ) e (iii) uma “divisão” no pico próximo a 49,5° (2θ) para a amostra comercial (GC), bem como outros picos de difração que não são observados na amostra reciclada (GR), da mesma forma que as amostras comercial (GC_0%_MP) e recicladas (GR_40%_MP, GR_50%_MP e GR_60%_MP) se comportaram no capítulo 3.

Figura 56 – Comparação dos padrões DRXP das amostras GC, GR e GC/GR. No destaque as diferenças estruturais entre as amostras.



Para a determinação das frações em massa dos compostos foi realizada a análise quantitativa de fases – AQP – (BISH; HOWARD, 1988) com base nos refinamentos de Rietveld (1967, 1969), que foram feitos com o auxílio do software *Topas-Academic* v.5 (COELHO et al., 2011). Os gráficos finais para todas as amostras, com as frações em massa e seus respectivos erros entre parênteses, estão apresentados da Figura 57 até a Figura 63.

De modo a obter um refinamento adequado, foi adotado um critério para a verificação do impacto de alguns parâmetros de correção (orientação preferencial dos cristalitos (JARVINEN, 1993) ou microdeformação isotrópica, por exemplo) nos fatores R_{wp} , χ^2 e R_{Bragg} das fases majoritárias. Durante os refinamentos – foram refinados os parâmetros de cela unitária, zero do difratômetro, radiação de fundo (*background*) com 8 termos, correção da absorção devido à utilização das folhas de acetato-celulose e fator de escala para todas as fases presentes nas amostras – foi observado que a bassanita apresenta microdeformação isotrópica e orientação preferencial dos cristalitos, sendo este último fator modelado com uma função de harmônicos esféricos de 4 termos. A bassanita também foi corrigida com uma macro de

anisotropia da forma dos picos de difração baseada no modelo de Le Bail e Jouanneaux (1997). As coordenadas fracionárias de todos os átomos foram mantidas fixas, exceto para a fase bassanita do gesso reciclado (GR). Na Tabela 28 é apresentado um resumo do impacto desses fatores no refinamento. Vale reforçar que os valores apresentados foram obtidos com a sobreposição dos efeitos, ou seja, é o resultado das correções ocorrendo conjuntamente.

Para o refinamento da amostra de gesso comercial (GC) foi utilizada a ficha 2105042 para a fase bassanita ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), com os critérios estabelecidos acima. Já no refinamento da amostra reciclada (GR) utilizou-se a ficha 9012211 ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$), de acordo com a discussão realizada no capítulo 3, e no refinamento da mistura de gessos (GC/GR) foram utilizadas as duas fichas (2105042 e 9012211), uma vez que as duas fases estão presentes. Para que fosse obtido um bom refinamento da amostra reciclada (GR), utilizou-se, além das correções de microdeformação isotrópica, orientação preferencial e anisotropia da forma dos picos, uma macro implementada no *Topas-Academic* em que os átomos de hidrogênio foram “amarrados” aos átomos de oxigênio e refinou-se toda a estrutura cristalina (exceto os átomos que apresentam posições especiais). Já a amostra GC/GR, que possui 50% em massa de gesso comercial e gesso reciclado, apresentou bom ajuste do refinamento ao se utilizar os valores refinados das coordenadas fracionárias dos átomos para a ficha 9012211, além de se considerar a presença das duas fases de bassanita neste refinamento.

Tabela 28 – Impacto nos parâmetros R_{wp} , χ^2 e R_{Bragg} utilizando diferentes estratégias de refinamento dos gessos.

| Material | Macro/Correção | R_{wp} | χ^2 | R_{Bragg} |
|--------------------------------|--|----------|----------|-------------|
| GC (Bassanita – 2105042) | Nenhuma | 13,369% | 1,895 | 4,791% |
| | <i>Microdeformação isotrópica</i> | 12,288% | 1,742 | 4,329% |
| | + <i>Orientação preferencial</i> | 11,770% | 1,670 | 2,996% |
| | + <i>Anisotropia</i> | 10,970% | 1,550 | 2,466% |
| GR (Bassanita – 9012211) | Nenhuma | 19,312% | 2,034 | 10,777% |
| | <i>Microdeformação isotrópica</i> | 18,330% | 1,930 | 10,253% |
| | + <i>Orientação preferencial</i> | 15,963% | 1,683 | 8,427% |
| | + <i>Anisotropia</i> | 15,878% | 1,675 | 8,459% |
| | + <i>Refinamento da estrutura cristalina</i> | 9,611% | 1,018 | 1,183% |
| GC/GR (Bassanita – 9012211) | Nenhuma | 11,844% | 1,203 | 3,710% |
| | <i>Microdeformação isotrópica</i> | 11,433% | 1,162 | 3,406% |
| | + <i>Orientação preferencial</i> | 11,115% | 1,130 | 2,156% |
| | + <i>Anisotropia</i> | 10,729% | 1,092 | 2,041% |
| GC/GR (Bassanita – 2105042) | Nenhuma | 10,729% | 1,092 | 2,039% |
| | <i>Microdeformação isotrópica</i> | 10,497% | 1,069 | 2,066% |
| | + <i>Orientação preferencial</i> | 10,461% | 1,066 | 1,706% |
| | + <i>Anisotropia</i> | 10,385% | 1,059 | 1,783% |
| GC_H (Gipsita – 9013164) | Nenhuma | 14,392% | 2,038 | 5,144% |
| | <i>Microdeformação isotrópica</i> | 10,521% | 1,490 | 4,570% |
| | + <i>Orientação preferencial</i> | 10,081% | 1,428 | 2,057% |
| GR_H (Gipsita – 9013164) | Nenhuma | 13,957% | 2,132 | 7,328% |
| | <i>Microdeformação isotrópica</i> | 10,616% | 1,622 | 6,893% |
| | + <i>Orientação preferencial</i> | 8,453% | 1,292 | 1,971% |
| GC/GR_H (Gipsita – 9013164) | Nenhuma | 13,192% | 2,405 | 4,231% |
| | <i>Microdeformação isotrópica</i> | 9,737% | 1,775 | 3,914% |
| | + <i>Orientação preferencial</i> | 9,310% | 1,698 | 2,040 |
| Res (Gipsita – 9013164) | Nenhuma | 16,351% | 2,045 | 8,883% |
| | <i>Microdeformação isotrópica</i> | 11,801% | 1,476 | 8,277% |
| | + <i>Orientação preferencial</i> | 8,957% | 1,121 | 2,000% |

Embora a correção de anisotropia da amostra GC/GR tenha gerado um leve aumento no valor de R_{Bragg} da fase Bassanita – 2105042, houve uma melhora geral tanto visualmente quanto dos índices R_{wp} e χ^2 do refinamento.

A fase dolomita também mostrou um melhor ajuste quando a correção de orientação preferencial (4 termos) foi utilizada nas amostras a base do gesso comercial (GC e GC_H).

Figura 57 – Resultados de DRXP, refinamentos de Rietveld e análise quantitativa de fases das amostras. Os círculos abertos representam os dados observados, a linha vermelha representa o padrão calculado e a linha azul é a diferença entre os dados calculados e observados. As barras verticais representam as posições dos picos de cada fase presente na amostra GC.

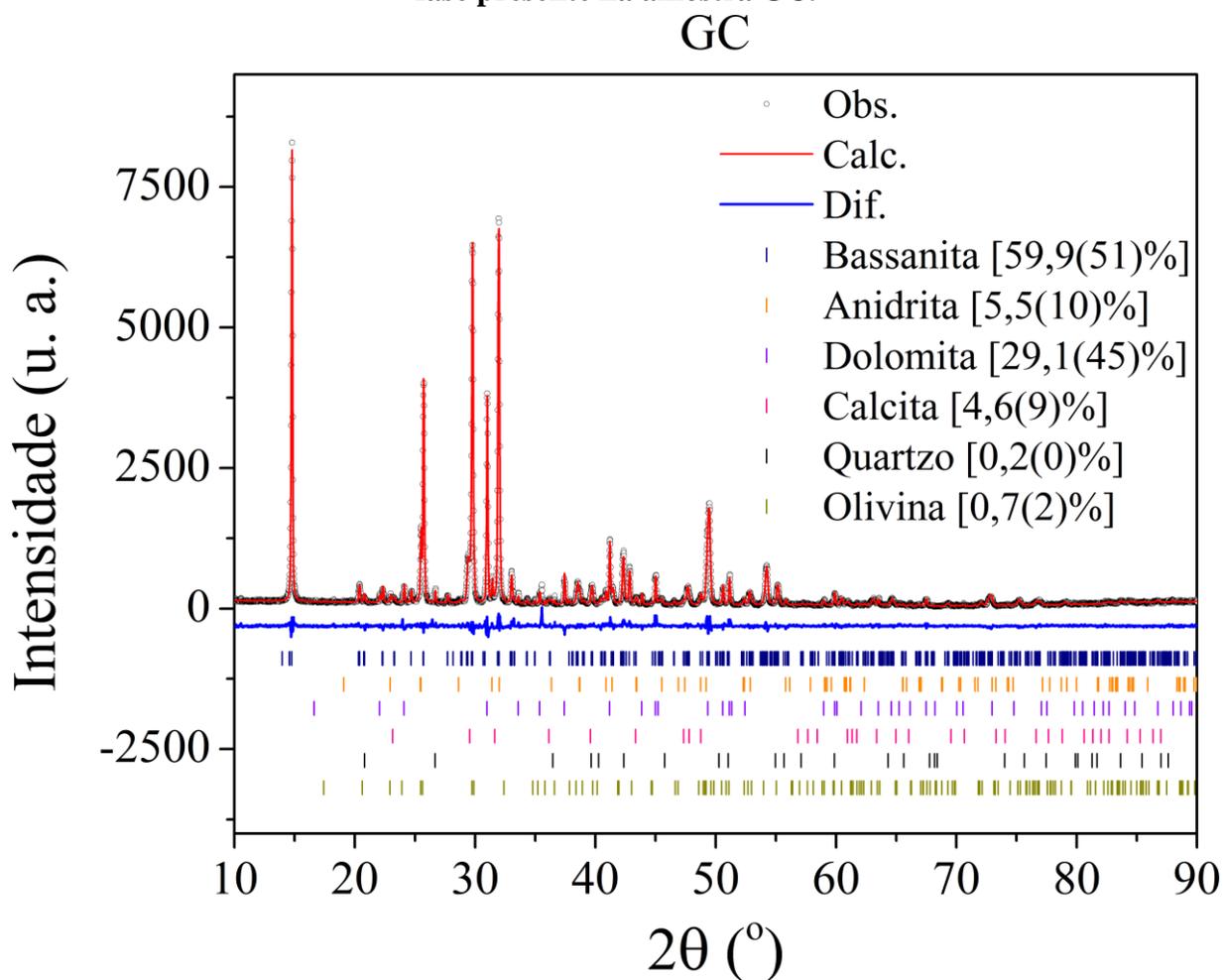


Figura 58 – Resultados de DRXP, refinamentos de Rietveld e análise quantitativa de fases das amostras. Os círculos abertos representam os dados observados, a linha vermelha representa o padrão calculado e a linha azul é a diferença entre os dados calculados e observados. As barras verticais representam as posições dos picos de cada fase presente na amostra GR.

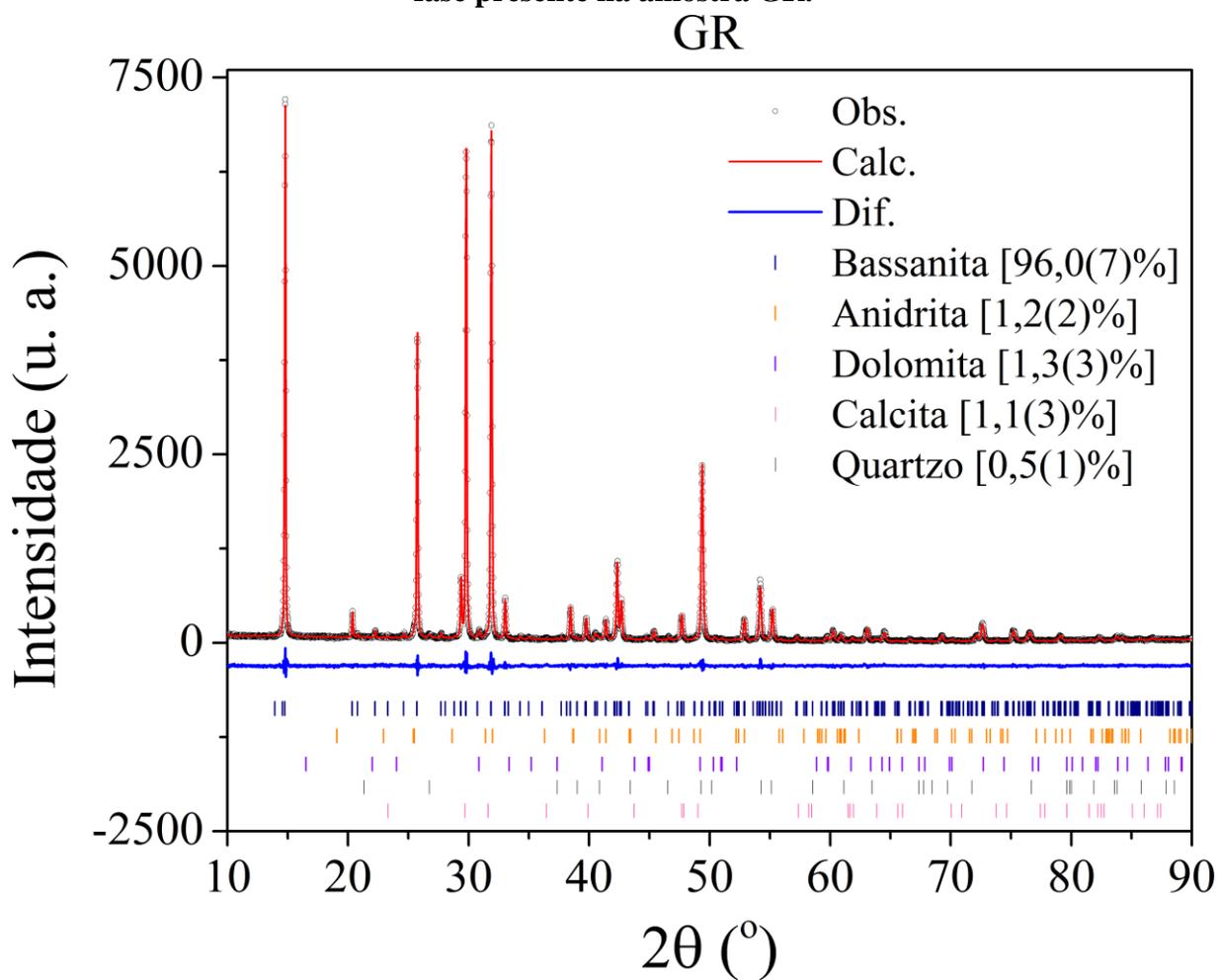


Figura 59 – Resultados de DRXP, refinamentos de Rietveld e análise quantitativa de fases das amostras. Os círculos abertos representam os dados observados, a linha vermelha representa o padrão calculado e a linha azul é a diferença entre os dados calculados e observados. As barras verticais representam as posições dos picos de cada fase presente na amostra GC/GR.

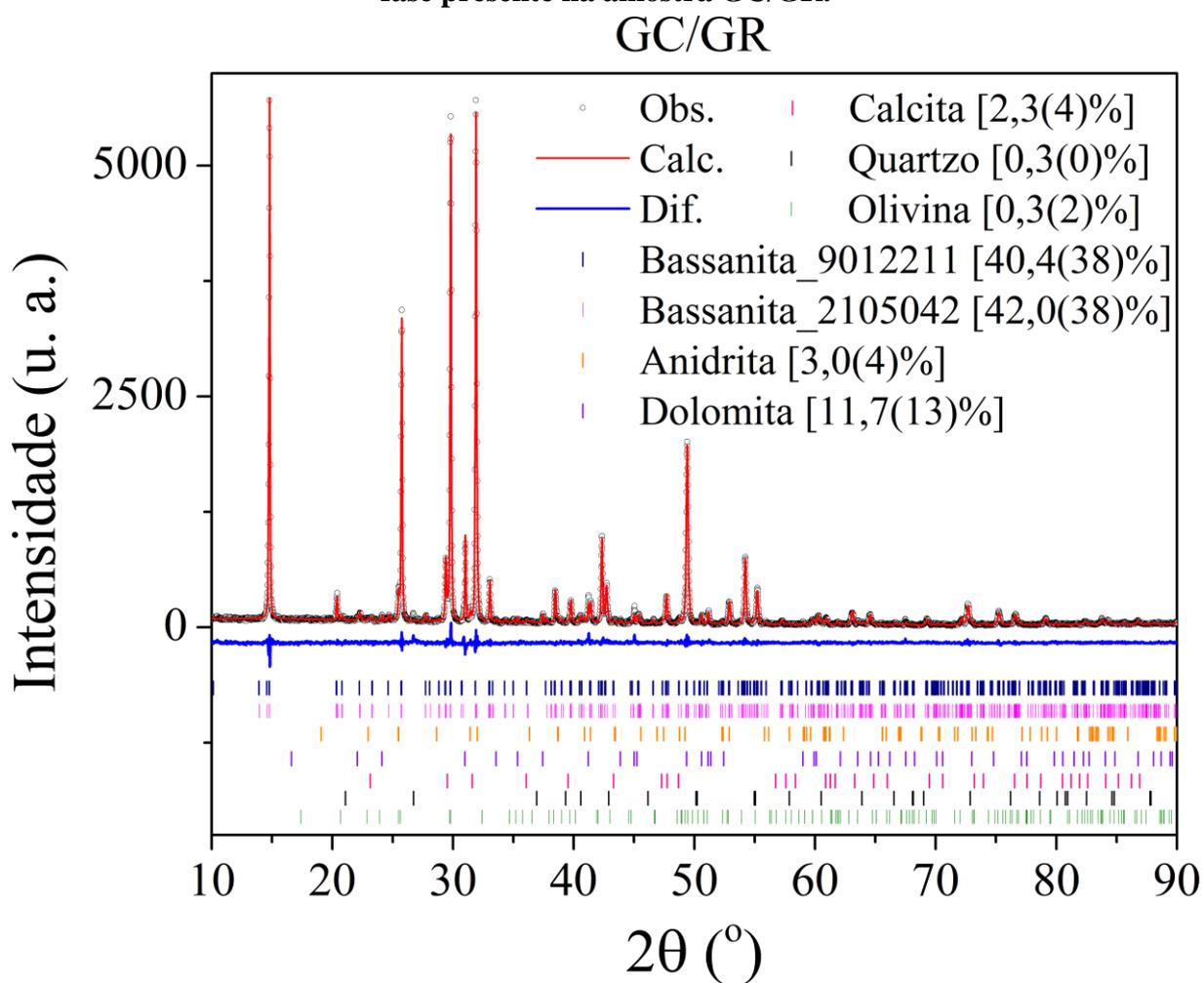


Figura 60 – Resultados de DRXP, refinamentos de Rietveld e análise quantitativa de fases das amostras. Os círculos abertos representam os dados observados, a linha vermelha representa o padrão calculado e a linha azul é a diferença entre os dados calculados e observados. As barras verticais representam as posições dos picos de cada fase presente na amostra GC_H.

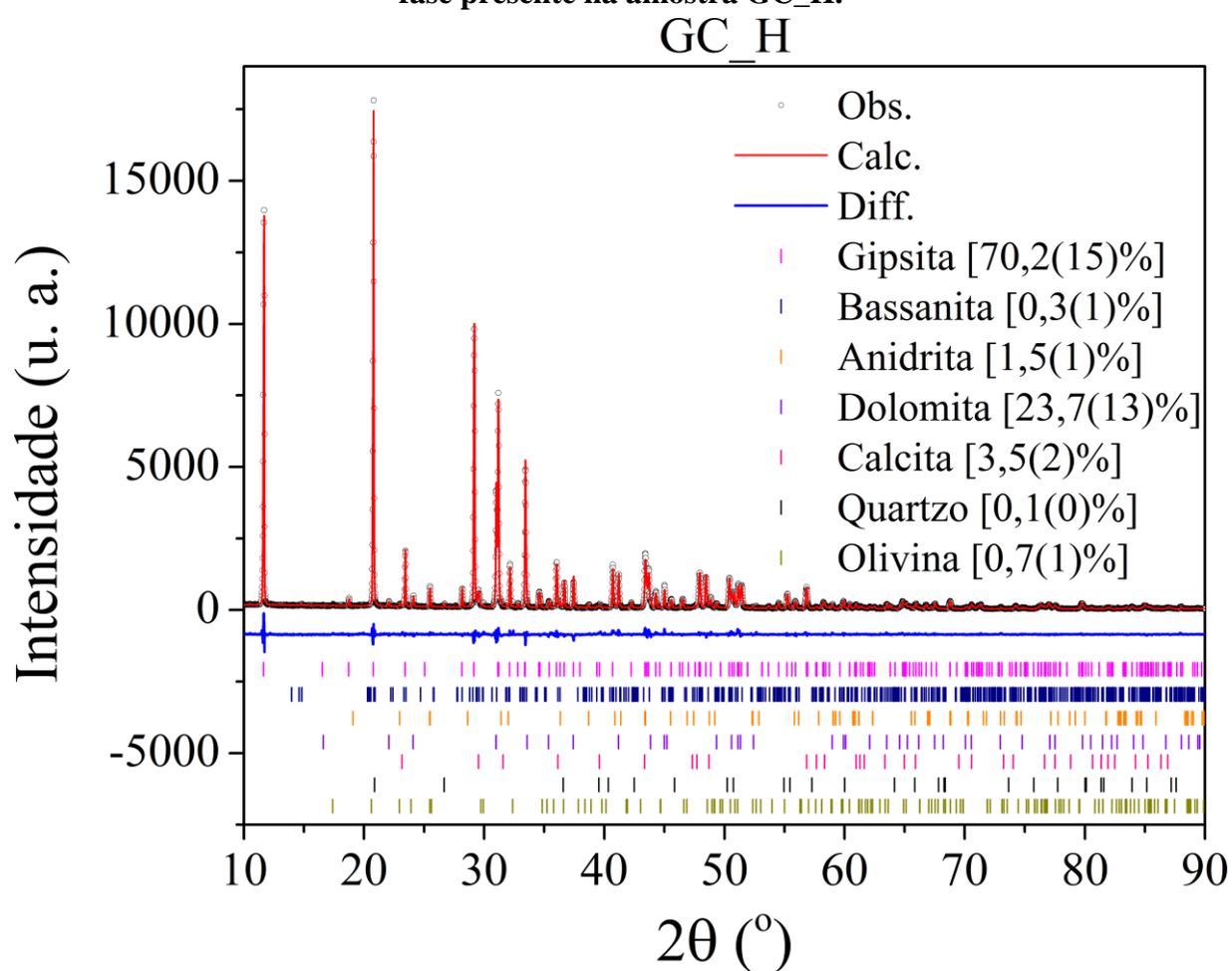


Figura 61 – Resultados de DRXP, refinamentos de Rietveld e análise quantitativa de fases das amostras. Os círculos abertos representam os dados observados, a linha vermelha representa o padrão calculado e a linha azul é a diferença entre os dados calculados e observados. As barras verticais representam as posições dos picos de cada fase presente na amostra GR_H.

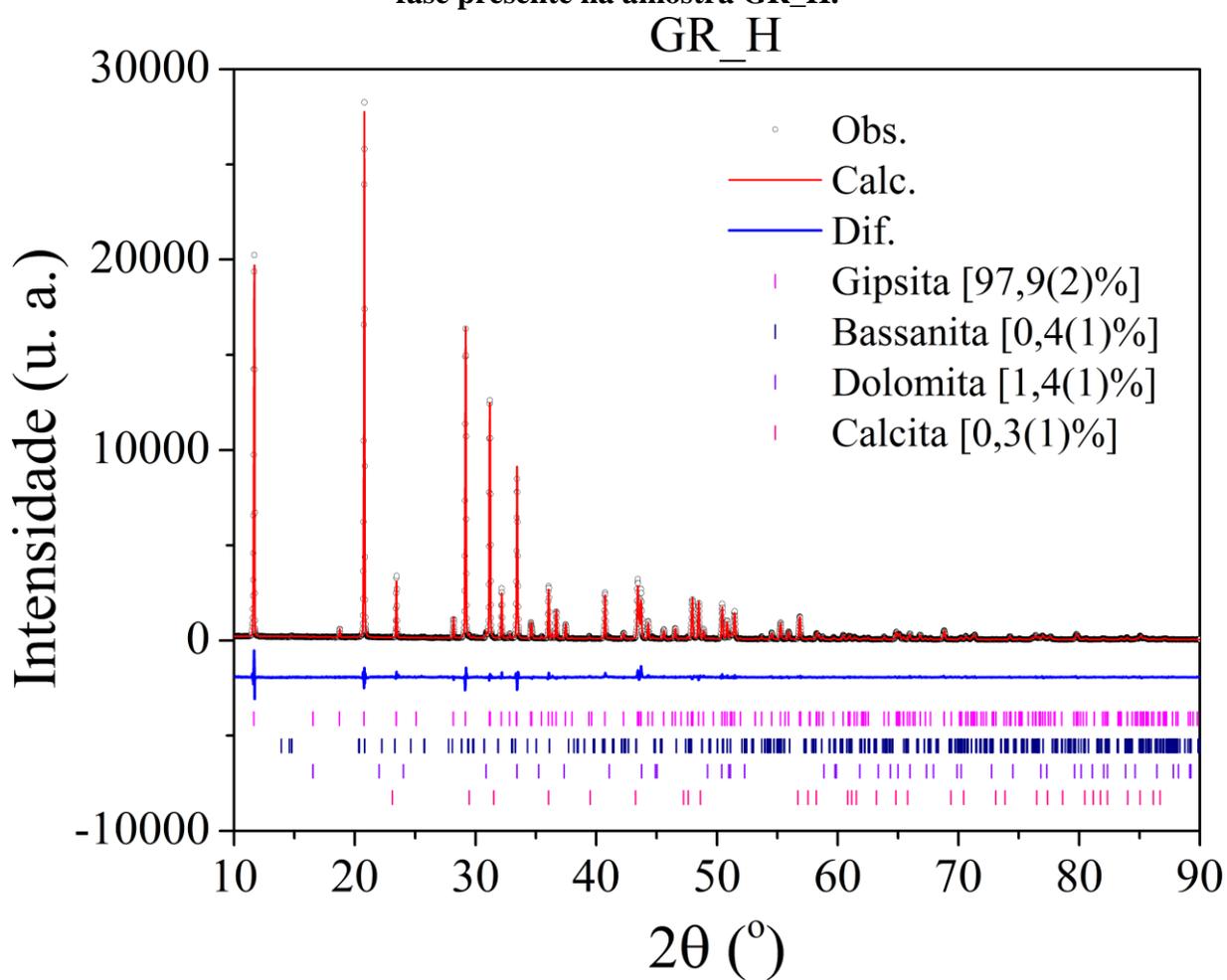


Figura 62 – Resultados de DRXP, refinamentos de Rietveld e análise quantitativa de fases das amostras. Os círculos abertos representam os dados observados, a linha vermelha representa o padrão calculado e a linha azul é a diferença entre os dados calculados e observados. As barras verticais representam as posições dos picos de cada fase presente na amostra GC/GR_H.

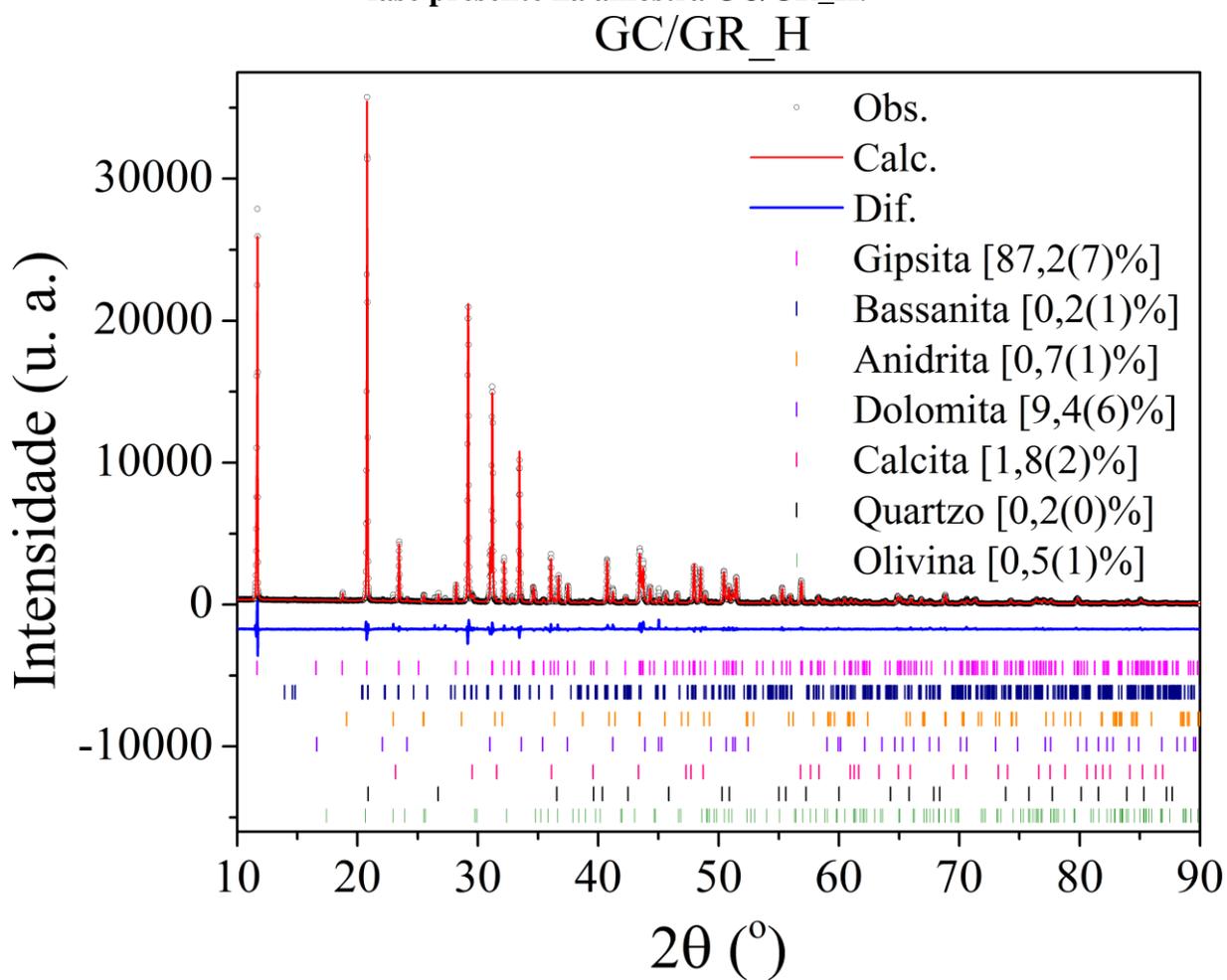
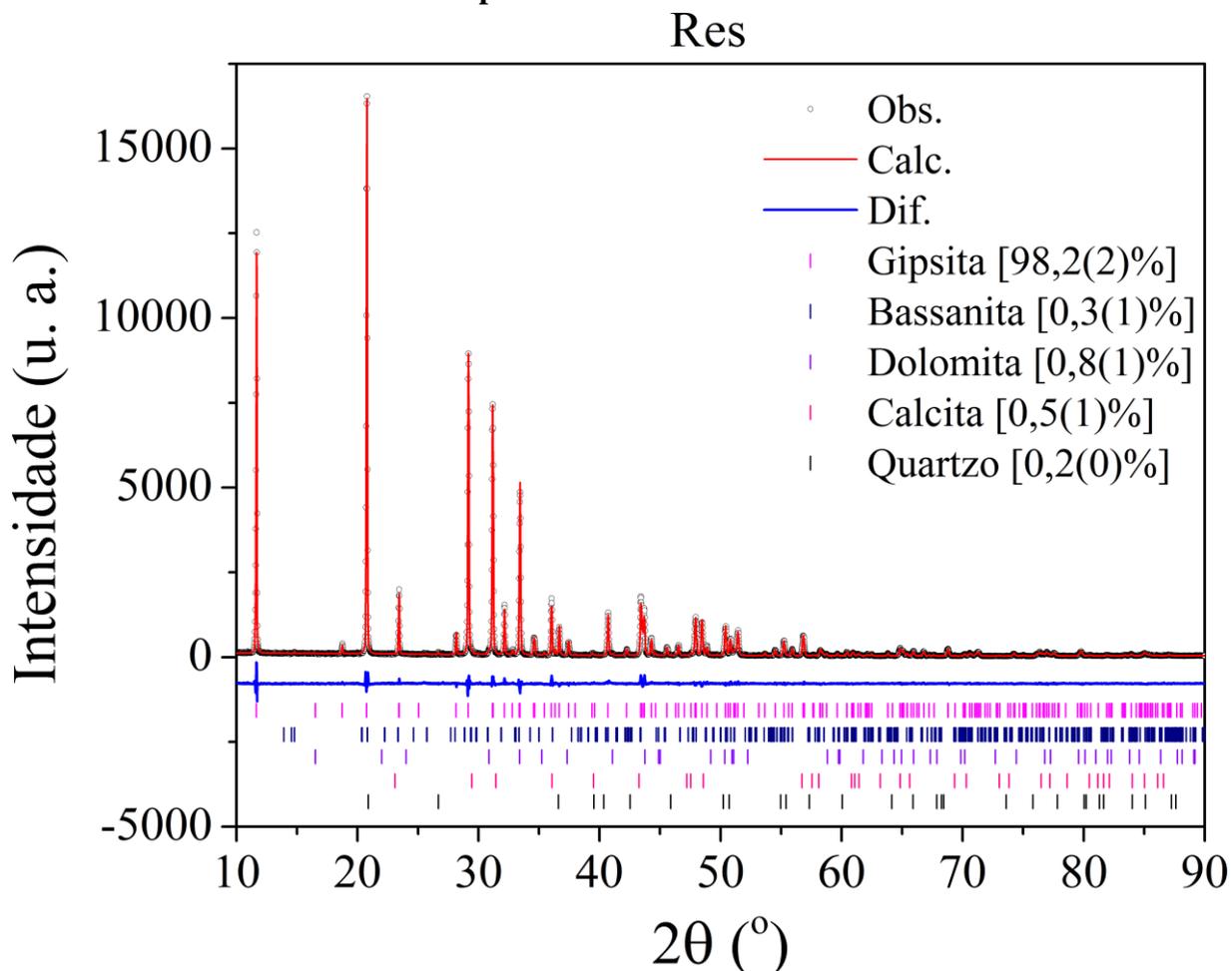


Figura 63 – Resultados de DRXP, refinamentos de Rietveld e análise quantitativa de fases das amostras. Os círculos abertos representam os dados observados, a linha vermelha representa o padrão calculado e a linha azul é a diferença entre os dados calculados e observados. As barras verticais representam as posições dos picos de cada fase presente na amostra Res.



Era esperado que o gesso comercial (GC) apresentasse principalmente compostos à base de sulfato (bassanita e anidrita). Porém, foi identificada uma grande quantidade de impurezas, indicando que o material é de baixa qualidade. A análise quantitativa de fases (AQF) apresentada na Figura 57 mostra um teor de sulfatos de apenas 65,4% em massa (soma das fases bassanita e anidrita) enquanto 34,6% são impurezas (dolomita, calcita, quartzo e olivina, que é um grupo de minerais de silicato de magnésio e silicato de ferro).

Sendo assim, as amostras originadas do gesso comercial (GC e GC_H) também apresentam altos níveis de impurezas. As fases minoritárias – compreendidas por quartzo e olivina – são apenas impurezas encontradas nas fases carbonato (dolomita e calcita), pois são minerais acessórios dessas rochas. Entretanto, o resíduo (Res), o gesso reciclado (GR) e o gesso reciclado hidratado (GR_H) contêm mais do que 96% de compostos à base de sulfato,

implicando em sua alta qualidade, mesmo após o processo de reciclagem.

Os padrões de DRXP do resíduo (Res) e do gesso reciclado hidratado (GR_H) são muito parecidos, bem como os teores de seus componentes, indicando que o processo de reciclagem não gerou diferenças significativas entre os materiais, exceto pela formação de uma baixa quantidade de anidrita (0,7%) gerada provavelmente durante o processo de calcinação.

4.3 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

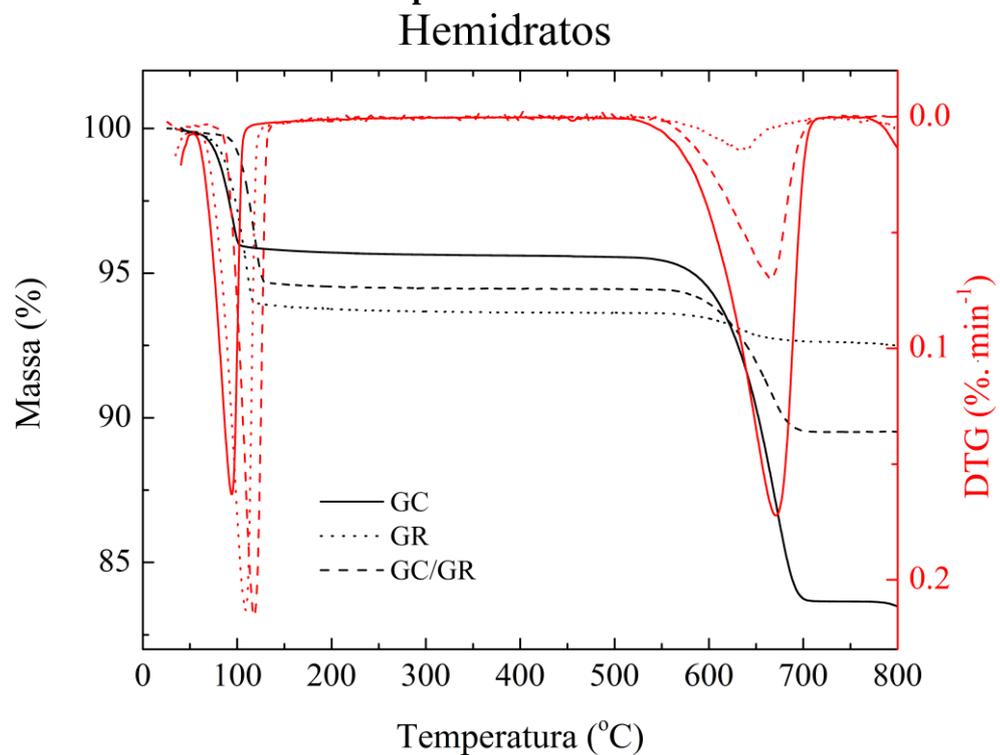
As análises de termogravimetria e termogravimetria diferencial (TG/DTG) foram realizadas em um equipamento da marca *TA Instruments*, modelo Q500, da temperatura ambiente até 800 °C, em cadinho de platina aberto, sob taxa de aquecimento de 5 °C·min⁻¹ em atmosfera inerte de N₂ (60 mL·min⁻¹). As amostras foram preparadas da mesma forma como a descrita nos ensaios de DRXP e as massas utilizadas estão exibidas na Tabela 29.

Tabela 29 – Massas das amostras nos ensaios de TG.

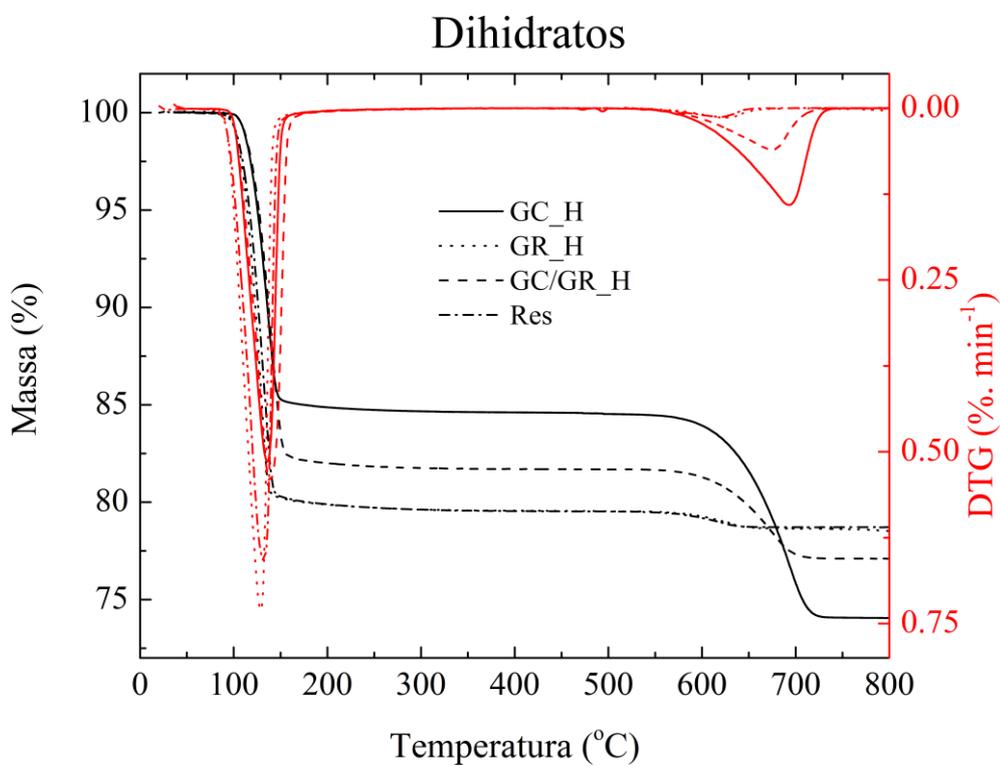
| Material | Massa (mg) |
|-----------------|-------------------|
| GC | 18,63 |
| GR | 18,07 |
| GC/GR | 19,08 |
| GC_H | 22,07 |
| GR_H | 15,07 |
| GC/GR_H | 25,89 |
| Res | 17,96 |

A Figura 64 apresenta as curvas resultantes dos ensaios de TG, bem como sua derivada, para todas as amostras e na Tabela 30 encontram-se os teores de cada componente presente nos materiais. As comparações são realizadas entre as amostras de mesmo tipo: GC / GC/GR / GR (hemidratos) e GC_H / GC/GR_H / GR_H / Res (dihidratos) e para as duas metodologias (TG e AQF).

Figura 64 – Curvas TG e suas derivadas (DTG) dos a) hemidratos e b) dihidratos. As linhas pretas representam a porcentagem de massa e as linhas vermelhas suas derivadas de primeira ordem.



(a)



(b)

Como pode ser observado na Figura 64 a, as curvas TG para os gessos comercial (GC) e reciclado (GR) apresentam algumas diferenças. A primeira perda de massa observada para o GC (4,15% a 95,32 °C) é menor que a do GR (6,06% a 19,47 °C), indicando um menor conteúdo de hemidrato no gesso comercial. A mistura (GC/GR) apresentou um comportamento intermediário, com perda de massa de 5,2% a 117,5 °C. O segundo evento mostra uma grande diferença na perda de massa (11,89% para o GC e 1,0% para o GR) assim como na temperatura de decomposição dos carbonatos (671,27 °C para o GC e 636,91 °C para o GR).

Como mostrado na Figura 64 b, a amostra de gesso comercial hidratada (GC_H) apresenta a menor perda de massa no primeiro evento (15,32% a 135,74 °C). As perdas de massa tanto do resíduo (Res) quanto do gesso reciclado hidratado (GR_H) são muito semelhantes – 20,36% a 131,70 °C e 20,46% a 128,67 °C, respectivamente – indicando não haver alteração na composição devido ao processo de reciclagem, da mesma forma como observado nos ensaios de DRXP. O primeiro evento de perda de massa da mistura (GC/GR_H), como era esperado, apresentou comportamento intermediário, com perda de massa de 18,23% a 139,80 °C. O segundo evento mostrou o mesmo comportamento dos produtos à base de carbonato das amostras de hemidrato: uma grande diferença nas perdas de massa entre as amostras comercial e reciclada hidratadas (10,44% para o GC_H, 0,79% para o GR_H e 0,88% para o Res) e temperaturas de decomposição (693,50 °C para o GC_H, 619,74 °C para o GR_H e 626,81 °C para o Res). A mistura (GC/GR_H) apresentou comportamento intermediário, com perda de massa de 4,59% a 675,50 °C.

De acordo com a metodologia proposta por Dweck e Lasota (1998), os teores dos compostos do gesso podem ser obtidos pela perda de massa registrada nos ensaios de TG. O teor de hemidrato pode ser calculado como $\Delta M_1/0,062$ e o teor de dihidrato como $\Delta M_1/0,2093$. Como os ensaios foram realizados em cadinho aberto, não é possível verificar a presença de hemidrato e dihidrato numa mesma amostra, então foi adotada a existência apenas de hemidrato nas amostras secas e dihidrato nas amostras hidratadas. A perda de massa do segundo pico está associada à decomposição dos produtos à base de carbonato. Assim como no capítulo 3, admite-se a presença apenas de dolomita, cujo teor pode ser calculado como $\Delta M_2/0,477$. A porcentagem em massa de cada componente está apresentada na Tabela 30, bem como uma comparação com os resultados de AQF obtidos a partir dos refinamentos de Rietveld.

Tabela 30 – Perdas de massa, temperatura dos eventos e teores dos compostos das amostras determinados por TG e AQF.

| | Material | GC | GR | GC/GR | GC_H | GR_H | GC/GR_H | Res |
|--|--|--------------------------------------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|
| TG | ΔM_1 (%) | 4,15 | 6,06 | 5,32 | 15,32 | 20,46 | 18,23 | 20,36 |
| | T ₁ (°C) | 95,32 | 109,47 | 117,55 | 135,74 | 128,67 | 139,80 | 131,70 |
| | ΔM_2 (%) | 11,89 | 0,95 | 4,93 | 10,44 | 0,88 | 4,59 | 0,79 |
| | T ₂ (°C) | 671,27 | 636,91 | 665,21 | 693,50 | 626,81 | 675,50 | 619,74 |
| | CaSO ₄ ·2H ₂ O | - | - | - | 73,2 | 97,8 | 87,1 | 97,3 |
| | CaSO ₄ ·0,5H ₂ O | 66,9 | 97,7- | 85,8 | - | - | - | - |
| | MgCaC ₂ O ₆ | 24,9 | 2,0 | 10,3 | 21,9 | 1,9 | 9,6 | 1,7 |
| | Outros | 8,1 | 0,3 | 3,9 | 4,9 | 0,4 | 3,3 | 1,1 |
| | Impurezas | 33,1 | 2,3 | 14,2 | 26,8 | 2,2 | 12,9 | 2,7 |
| | AQF | CaSO ₄ ·2H ₂ O | - | - | - | 70,2 | 97,9 | 87,2 |
| CaSO ₄ ·0,5H ₂ O | | 59,9 | 96,0 | 82,4 | 0,3 | 0,4 | 0,2 | 0,3 |
| CaSO ₄ | | 5,5 | 1,2 | 3,0 | 1,5 | - | 0,7 | - |
| Sulfatos | | 65,4 | 97,2 | 85,4 | 72,0 | 98,3 | 88,1 | 98,5 |
| MgCaC ₂ O ₆ | | 29,1 | 1,3 | 11,7 | 23,7 | 1,4 | 9,4 | 0,8 |
| CaCO ₃ | | 4,6 | 1,1 | 2,3 | 3,5(2) | 0,3 | 1,8 | 0,5 |
| Carbonatos | | 33,7 | 2,4 | 14,0 | 27,2 | 1,7 | 11,2 | 1,3 |
| Outros | | 0,9 | 0,4 | 0,6 | 0,8 | 0,0 | 0,7 | 0,2 |
| Impurezas | | 34,6 | 2,8 | 14,6 | 28,0 | 1,7 | 11,9 | 1,5 |

O teor de hemidrato obtido pelas análises de TG é muito diferente entre as amostras de gesso comercial (GC – 66,9%) e gesso reciclado (GR – 97,7%), uma vez que a primeira apresenta uma grande quantidade de carbonatos e outros materiais, totalizando 33,1% de impurezas, enquanto a segunda apenas 2,3%. O teor de hemidrato da mistura (GC/GR) é de 85,8%, valor intermediário entre as outras duas, como era esperado. O resíduo apresentou uma temperatura de decomposição similar e a mesma constituição antes (Res) e depois da reciclagem e re-hidratação (GR_H) – mais do que 97% de diidrato e menos que 3% de impurezas. O gesso comercial hidratado (GC_H) também apresentou um alto teor de impurezas (26,8%) e a mistura hidratada (GC/GR_H) um teor intermediário de 12,9%.

O comportamento dos gessos frente à composição se mostrou semelhante para as duas técnicas: o gesso comercial e sua amostra hidratada (GC e GC_H) apresentaram alto teor de impurezas (34,6% e 28,0%), o resíduo de gesso e a amostra reciclada e hidratada (Res e GR_H) apresentaram composições praticamente idênticas, o gesso reciclado (GR) contém apenas 2,8% de impurezas e as misturas seca e hidratada (GC/GR e GC/GR_H) se comportaram de maneira intermediária entre as amostras que as originaram.

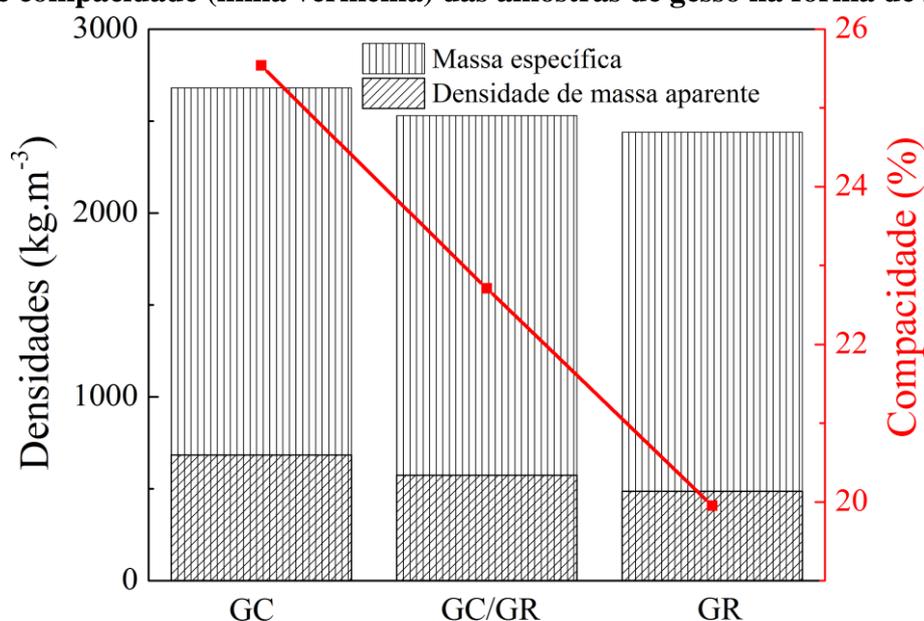
A composição das amostras é muito semelhante para as duas metodologias de

determinação (TG e AQP), uma vez que os teores de sulfatos e impurezas determinados pelas duas técnicas são bastante semelhantes, mas a análise quantitativa de fases traz como resultado uma composição mais detalhada dos materiais, onde podem ser vistos outros compostos a base de sulfato, como anidrita, que não foi detectada nos ensaios de TG e tem impacto no gesso comercial, e a presença de duas formas de carbonato (dolomita e calcita), não detectadas nos experimentos de TG, talvez por conta da limitação da temperatura no equipamento, já que a calcita apresenta alteração de fase (CaCO_3 para CaO) a $850\text{ }^\circ\text{C}$ (SILVA et al., 2016). As diferenças nos teores de dihidrato e hemidrato na amostra comercial podem ser explicadas pela hidratação da anidrita.

4.4 Densidade de massa aparente, massa específica e módulo de finura

A densidade de massa aparente dos gessos na forma de hemidrato foi determinada de acordo com a NBR 12127 (ABNT, 1991b), conforme descrito no apêndice A.3 Densidade de massa aparente e o ensaio para determinação da massa específica dos mesmos materiais foi realizado de acordo com a NBR NM 23 (ABNT, 2000). Os resultados médios de três determinações, bem como da compacidade – relação entre a densidade de massa aparente e massa específica – são mostrados na Figura 65.

Figura 65 – Densidade de massa aparente (listras diagonais), massa específica (listras verticais) e compacidade (linha vermelha) das amostras de gesso na forma de hemidrato.



Como pode ser observado, o gesso reciclado (GR) é 9% mais leve e 22% menos

compacto do que o material comercial (GC). Entretanto, nenhuma das amostras atende às especificações de massa unitária ($>700 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) da norma brasileira NBR 13207 (ABNT, 1994). A redução no valor de massa específica pode ser explicado pelo menor teor de carbonato da amostra reciclada, uma vez que a massa específica do hemidrato¹³ é em torno de $2630 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ e da dolomita¹⁴ $2860 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

4.5 Distribuição granulométrica e área superficial específica (BET)

A distribuição granulométrica das partículas foi obtida seguindo o mesmo procedimento utilizado no item 3.5.3.

Como pode ser visto na Figura 66, as partículas da amostra GR são menores do que as da amostra GC – fato corroborado pelo maior valor de BET da amostra reciclada, mostrado na Tabela 31– indicando que o processo de moagem do material reciclado foi eficiente, o que pode ser notado pela semelhança com o comportamento de uma amostra de gesso do tipo hemidrato- β do trabalho de Yu e Brouwers (2011). A mistura (GC/GR) apresentou um comportamento intermediário entre a amostra comercial (GC) e a reciclada (GR) com relação à distribuição granulométrica e a área superficial específica.

1. ¹³ <http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics1217.htm>

2. ¹⁴ <http://www.handbookofmineralogy.com/pdfs/dolomite.pdf>

Figura 66 – Distribuição granulométrica dos gessos na forma de hemidrato.

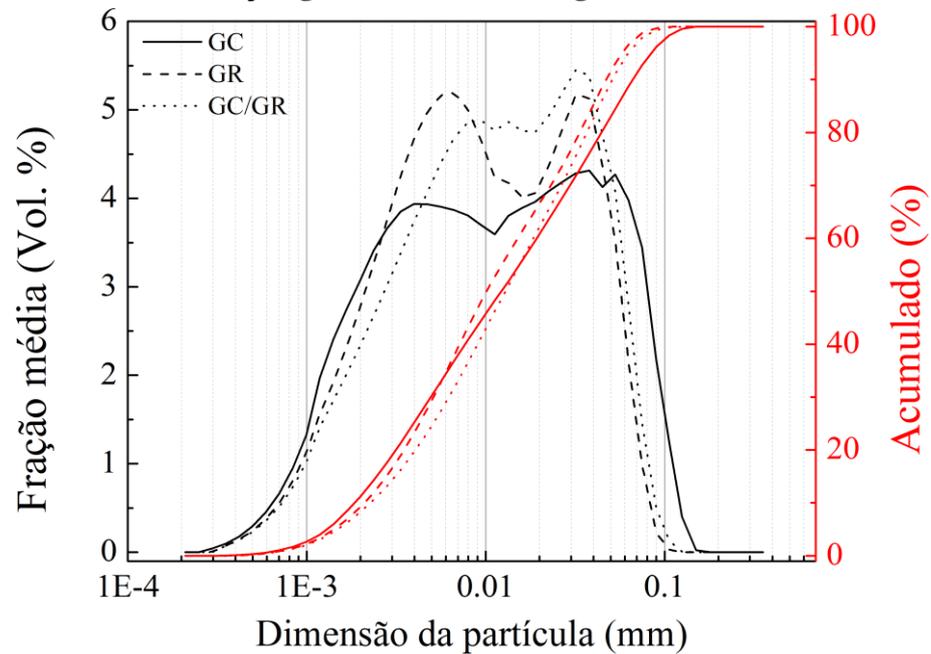
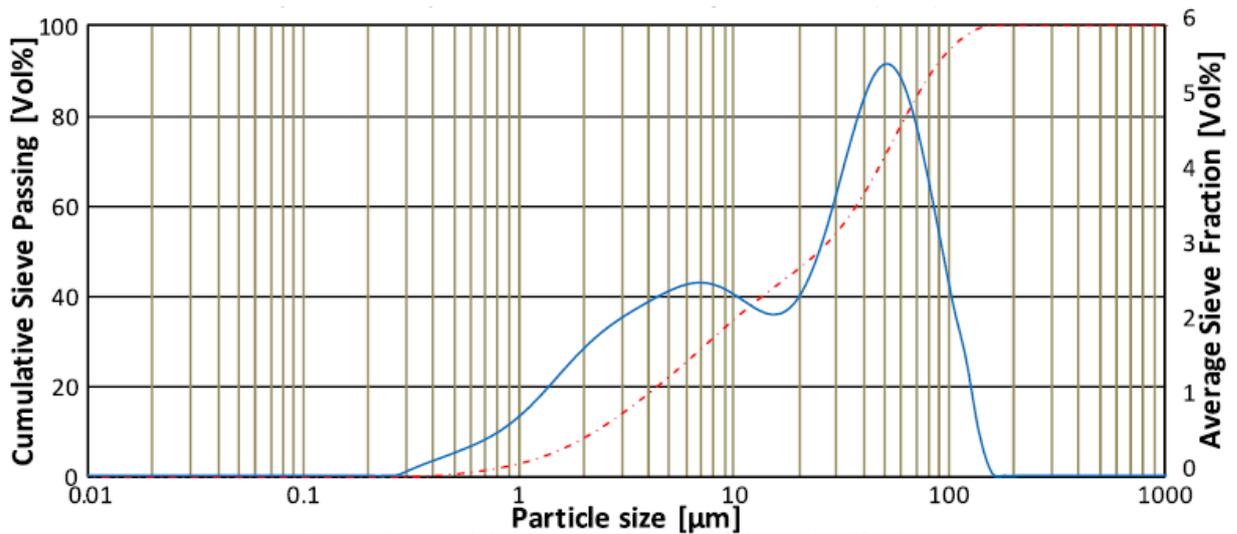


Figura 67 – Distribuição granulométrica de um gesso na forma de hemidrato- β .



Fonte: YU; BROUWERS (2011).

Os ensaios para determinação da área superficial específica pelo método BET (BRUNAUER, STEPHEN; EMMET, P. H.; TELLER, 1938) foram conduzidos seguindo o mesmo procedimento adotado no item 3.5.3.

Tabela 31 – Área superficial específica (BET) das amostras de gesso na forma de hemidrato.

| Material | BET (m².g⁻¹) |
|-----------------|---|
| GC | 1,79 |
| GR | 2,09 |
| GC/GR | 1,89 |

Assim como ocorreu para as outras propriedades, a amostra GC/GR apresentou comportamento intermediário entre as amostras reciclada e hidratada em relação à área superficial específica.

4.6 Relação água/gesso para pasta de consistência normal e tempo de pega

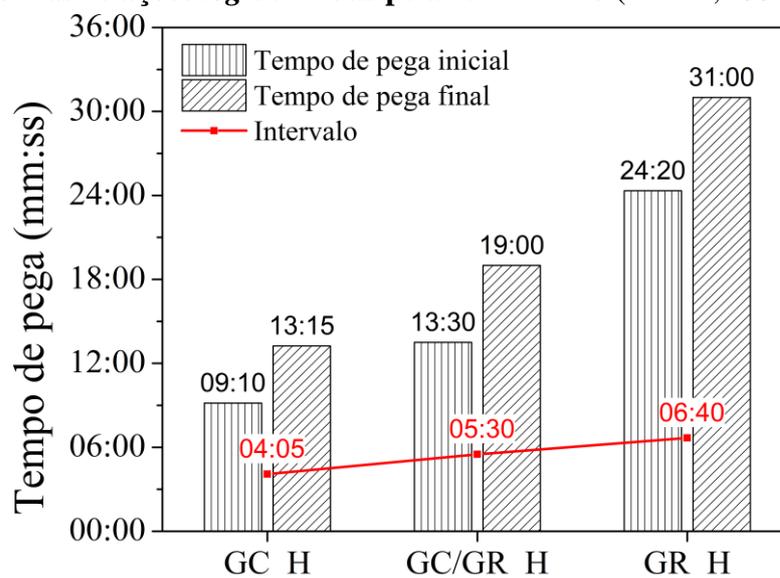
A consistência normal da pasta de gesso, assim como o tempo de pega, foram determinados de acordo com a norma NBR 12128 (ABNT, 1991a), como mostram os apêndices B.1 Consistência normal da pasta – Aparelho de Vicat modificado e B.3 Tempo de pega, e os resultados estão exibidos na Tabela 32 (água para pasta de consistência normal – a/g) e na Figura 68 (tempo de pega). As relações a/g aqui obtidas foram utilizadas nos ensaios de tempo de pega e resistência à compressão.

Tabela 32 – Relação água/gesso para pasta de consistência normal.

| Amostra | a/g (%) |
|----------------|-----------------------------|
| GC_H | 35 |
| GR_H | 55 |
| GC/GR_H | 45 |

A relação água/gesso (a/g) é inversamente proporcional à compacidade e diretamente proporcional ao módulo de finura e à área superficial específica, o que explica a menor relação a/g para a amostra GC e a maior relação a/g para a amostra GR. Porém, considerando os teores de hemidrato presentes nas amostras, os reais valores de relação água/hemidrato apresentam variação muito pequena entre as amostras, sendo iguais a 60,7% para a amostra GC_H, 55,6% para GR_H e 51,0% para a GC/GR_H, ao contrário do que ocorre ao se considerar o material como um todo (de 35 a 55%).

Figura 68 – Tempos de pega (inicial, final e intervalo) das pastas de gesso preparadas com as relações a/g definidas pela NBR 12128 (ABNT, 1991a).



Os tempos de pega (inicial e final) do gesso reciclado hidratado (GR_H) são cerca de 3,5 vezes maiores que o do material comercial, assim como o intervalo. A mistura (GC/GR_H) apresentou valores médios entre as amostras de gesso comercial e reciclado. Pode-se notar que o tempo de pega aumenta com a relação a/g , como já era esperado: quanto maior a quantidade de água na mistura, mais longo é o tempo de reação. Além disso, o gesso comercial (GC_H) tem uma grande quantidade de materiais inertes, o que contribui para acelerar as reações de hidratação devido aos sítios de nucleação criados pela dolomita, reduzindo o tempo de início de pega.

Neste caso, o gesso reciclado (GR_H), devido ao seu maior tempo de pega, pode ser considerado um material que não contribuiria para a geração de resíduo, uma vez que não endurece rapidamente. Já o gesso comercial, por seu reduzido tempo de pega, seria contraindicado para esta aplicação. Entretanto, nenhuma das amostras estudadas está de acordo com as normas brasileiras (ABNT, 1994) no que diz respeito aos tempos de início (> 10 min) e fim de pega (> 45 min).

4.7 Resistência à compressão

A resistência à compressão das pastas de gesso produzidas com o teor de água encontrado no ensaio de consistência normal foi determinada de acordo com a NBR 12129 (ABNT, 1991c), como descrito no apêndice C.1 Resistência à compressão. Os resultados estão expostos na Tabela 33. Nota-se que apenas o gesso comercial (GC_H) não atingiu o valor mínimo

de 8,40 MPa exigido na norma NBR 13207 (ABNT, 1994).

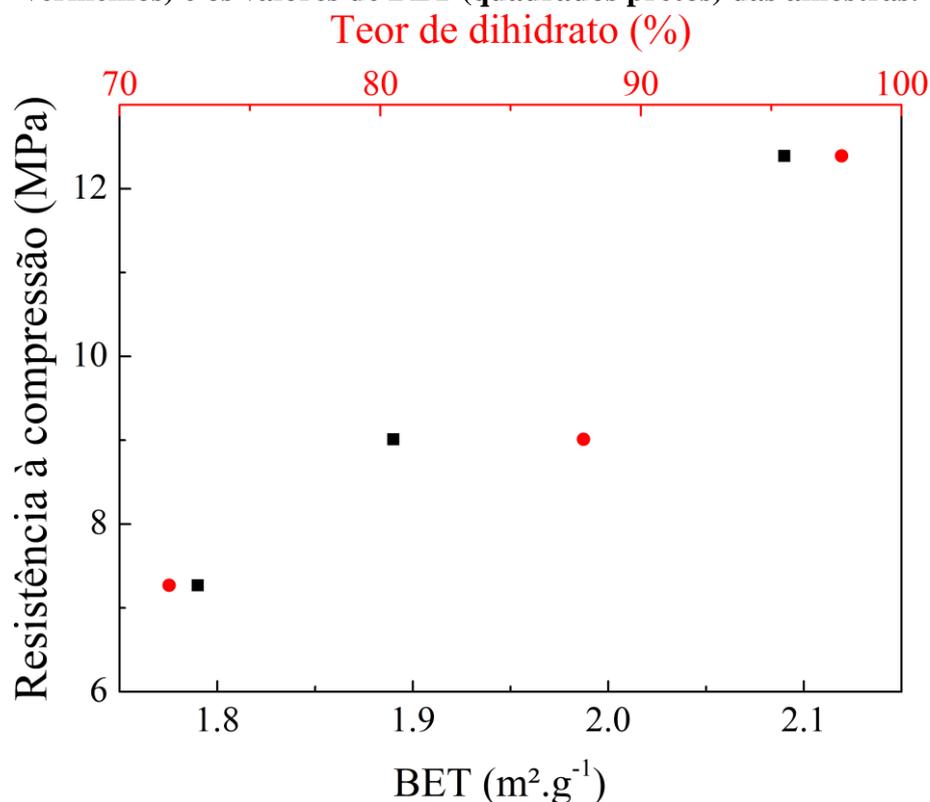
Tabela 33 – Resistência à compressão dos gessos.

| Material | Resistência à compressão (MPa) |
|----------|--------------------------------|
| GC_H | 7,27 |
| GC/GR_H | 9,01 |
| GR_H | 12,39 |

Embora sua relação a/g seja a maior, o gesso reciclado (GR_H) apresentou uma resistência à compressão 70% maior que o gesso comercial (GC_H) e para a mistura de gessos (GC/GR_H) o resultado é praticamente a média dos valores das amostras puras.

A Figura 69 apresenta as relações da resistência à compressão com o teor de dihidrato e com a área superficial específica (BET): quanto maior o teor de dihidrato e maior a área superficial específica, maior a resistência à compressão.

Figura 69 – Relação entre a resistência à compressão e o teor de dihidrato (círculos vermelhos) e os valores de BET (quadrados pretos) das amostras.



4.8 Conclusões parciais

Todos os testes realizados com o resíduo de gesso coletado em construções indicam

que sua reutilização parece ser possível em obras de construção civil. Embora nenhum dos gessos tenha atendido a todas as normas avaliadas, o gesso comercial apresentou o pior desempenho frente às normas brasileiras. O gesso reciclado mostrou melhores resultados quando comparado com o comercial em termos de tempo de pega e resistência à compressão, o que pode estar associado ao maior teor de impurezas presentes na amostra comercial.

As partículas do material reciclado são menores do que do gesso comercial, o que foi confirmado pelos ensaios distribuição granulométrica e área superficial específica.

A análise quantitativa de fases realizada com o auxílio do método de Rietveld – utilizando dados de DRXP – bem como a TG mostraram-se novamente técnicas adequadas para a determinação da composição química dos gessos, embora tenham sido observadas poucas diferenças entre eles. No entanto, tanto o resíduo de gesso como o resíduo reciclado e hidratado mostraram o mesmo comportamento em ambas as análises, indicando que processo de reciclagem não gerou diferenças entre eles quanto à composição química e frações em massa dos compostos.

As análises de DRXP permitiram verificar que a amostra comercial e a amostra reciclada apresentam diferentes tipos de bassanita em sua composição no que se refere ao grupo espacial da fase. No entanto, após a hidratação, a gipsita formada era igual independentemente do tipo de bassanita da qual se originou.

Os resultados deste capítulo mostram que a reciclagem dos resíduos de gesso estudados é viável.

5. AVALIAÇÃO DO EFEITO DO PROCESSO DE RECICLAGEM NA MICROESTRUTURA E NAS PROPRIEDADES DE GESSOS COMERCIAIS

As técnicas para caracterização microestrutural do gesso em suas diversas formas (hemidrato e dihidrato) já foram bem estabelecidas nos capítulos anteriores. O objetivo deste capítulo é avaliar o efeito do processo de reciclagem na microestrutura e nas propriedades físicas e mecânicas de 4 gessos comerciais disponíveis no mercado de São Paulo.

Para o estudo da microestrutura dos materiais foram utilizadas as técnicas de análise termogravimétrica e análise termogravimétrica diferencial (TG/DTG), análise quantitativa de fases (AQF) a partir da aplicação do método de refinamento de Rietveld a dados de difração de raios X por policristais (DRXP) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Para a caracterização macroestrutural concentrou-se em avaliar as propriedades físicas e mecânicas dos gessos em pó, em pasta e endurecido. Para tanto, estudou-se a densidade de massa aparente, a massa específica, a distribuição granulométrica, a área superficial específica (BET), a microporosidade, a consistência da pasta, a cinética de temperatura, o tempo de pega e a resistência à compressão das amostras em questão. Realizou-se, também, o refinamento sequencial e o refinamento paramétrico de Rietveld com dados de DRXP em função do tempo obtidos de um monitoramento *in-situ* da hidratação das amostras comerciais e recicladas.

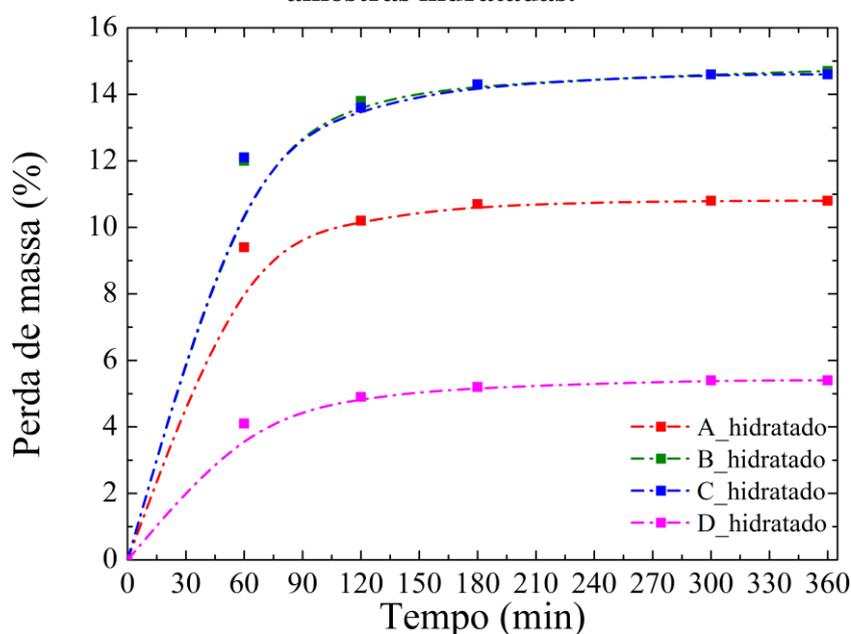
5.1 Material

Foram adquiridos no mercado de construção de São Paulo 4 amostras de gesso comercial de fabricantes diferentes, aqui chamados A, B, C e D, que foram denominadas A_comercial (gesso utilizado nos capítulos 3 e 4), B_comercial, C_comercial e D_comercial. Os gessos foram hidratados com relação a/g igual a 60% de acordo com o procedimento de norma descrito no item 3.1 para ensaios de estado fresco e resistência à compressão, bem como para a produção do resíduo, e as amostras foram denominadas A_hidratado, B_hidratado, C_hidratado e D_hidratado. Optou-se por utilizar a mesma quantidade de água em todas as amostras para padronizar a relação a/g .

Para a produção das amostras recicladas, os gessos hidratados foram submetidos a um processo de reciclagem em laboratório similar ao utilizado na produção das amostras do capítulo 3, que está explicado em detalhes no item 3.1. Inicialmente o material foi moído em moinho de martelos e armazenado em sacos plásticos fechados de forma a minimizar a absorção

da umidade do ar e então 1,5 kg de cada material foi distribuído em bandejas de alumínio em camadas de 1 a 1,5 cm de espessura e levado à estufa a temperatura média de 160 °C até constância de massa, dando origem às amostras A_reciclado, B_reciclado, C_reciclado e D_reciclado. As amostras recicladas foram novamente hidratadas com 60% de água (A_reciclado_hidratado, B_reciclado_hidratado, C_reciclado_hidratado e D_reciclado_hidratado) para avaliação da microestrutura e das propriedades físicas e mecânicas. As curvas de calcinação dos gessos em estufa estão exibidas na Figura 70. As curvas das amostras B e C estão praticamente sobrepostas, pois apresentaram comportamento semelhante durante a calcinação.

Figura 70 – Perda de massa em função do tempo obtida durante a calcinação das amostras hidratadas.



Pelo gráfico da Figura 70 é possível observar que o tempo necessário para a estabilização da perda de massa de todas as amostras durante a calcinação foi a partir de 300 min e as perdas de massa foram iguais a 11% para a amostra A, 15% para as amostras B e C e 5% para a amostra D.

5.2 Difração de raios X por policristais (DRXP) e refinamento de Rietveld

Para os ensaios de DRXP, pequenas alíquotas (aproximadamente 10 g) de todas as amostras de gesso nas condições comercial, reciclado, hidratado e reciclado e hidratado foram trituradas manualmente em almofariz de ágata com pistilo para a obtenção de um pó fino. Os

dados de difração de raios X por policristais foram coletados seguindo o procedimento adotado nos capítulos 3 e 4. A partir dos dados obtidos por DRXP foi realizada uma análise qualitativa das fases de modo a identificar os compostos presentes nas amostras estudadas, assim como nos capítulos 3 e 4, e na sequência realizou-se uma análise quantitativa de fases (BISH; HOWARD, 1988) com o auxílio do método de refinamento de Rietveld. Um resumo dos arquivos usados nos refinamentos encontra-se na Tabela 34.

Tabela 34 – Informações das fichas catalográficas utilizadas nos refinamentos de Rietveld obtidas do COD e do ICSD.

| Nome da fase (fórmula química) | Grupo espacial/ Sistema cristalino | Parâmetros de rede | N° COD | N° ICSD |
|---|--|--|--|-----------------------------------|
| Gipsita (CaSO ₄ ·2H ₂ O) | <i>C2/c</i> / Monoclínico | a = 6,277 Å b = 15,181 Å c = 5,672 Å β = 114,11° V = 493,34 Å ³ | 9013164 (COMODI et al., 2008) | - |
| Bassanita (CaSO ₄ ·0,5H ₂ O) | <i>C2</i> / Monoclínico | a = 17,5180(8) Å b = 6,92910(10) Å c = 12,0344(2) Å β = 133,655(4)° V = 1056,89 Å ³ | 2105042 (SCHMIDT et al., 2011) | - |
| | <i>I2</i> / Monoclínico | a = 12,0317 Å b = 6,9269 Å c = 12,6712 Å β = 90,27° V = 1056,04 Å ³ | 9012209 (BEZOU et al., 1995) | - |
| | <i>I2</i> / Monoclínico | a = 11,9845(4) Å b = 6,9292(2) Å c = 12,7505(3) Å β = 90° V = 1058,84 Å ³ | 9012211 (BEZOU et al., 1995) | - |
| | <i>Bbmm</i> / Ortorrômbico | a = 6,23 Å b = 6,98 Å c = 6,97 Å V = 303,09 Å ³ | - | 28546 (HÖHNE, 1963) |
| Dolomita (MgCaC ₂ O ₆) | <i>R$\bar{3}c$</i> / Hexagonal | a = 4,8072 Å b = 4,8072 Å c = 16,0048 Å V = 320,31 Å ³ | 9003508 (ANTAO et al., 2004) | - |
| Calcita (CaCO ₃) | <i>R$\bar{3}c$</i> / Hexagonal | a = 4,9742 Å b = 4,9742 Å c = 17,4676 Å V = 374,29 Å ³ | 9015460 (ANTAO; HASSAN, 2010) | - |
| Quartzo (SiO ₂) | <i>P3₁21</i> / Hexagonal | a = 4,9134 Å b = 4,9134 Å c = 5,4052 Å V = 113,01 Å ³ | - | 174 (LE PAGE; DONNAY, 1976) |
| Olivina (Mg ₂ O ₄ Si) | <i>Pbnm</i> / Ortorrômbico | a = 4,7536 Å b = 10,2066 Å c = 5,9845 Å V = 290,36 Å ³ | 9006398 (MULLER- SOMMER et al., 1997) | - |

Uma comparação visual entre as amostras comerciais e recicladas e entre as hidratadas e recicladas e hidratadas está ilustrada a seguir (Figura 71 a Figura 74). No destaque de algumas figuras estão exibidas as alterações estruturais que ocorrem na fase majoritária de alguns tipos de gesso após o processo de reciclagem.

Figura 71 – Comparação dos padrões DRXP entre as amostras a) A_comercial e A_reciclado e b) A_hidratado e A_reciclado_hidratado. No destaque as diferenças estruturais para a fase majoritária (bassanita).

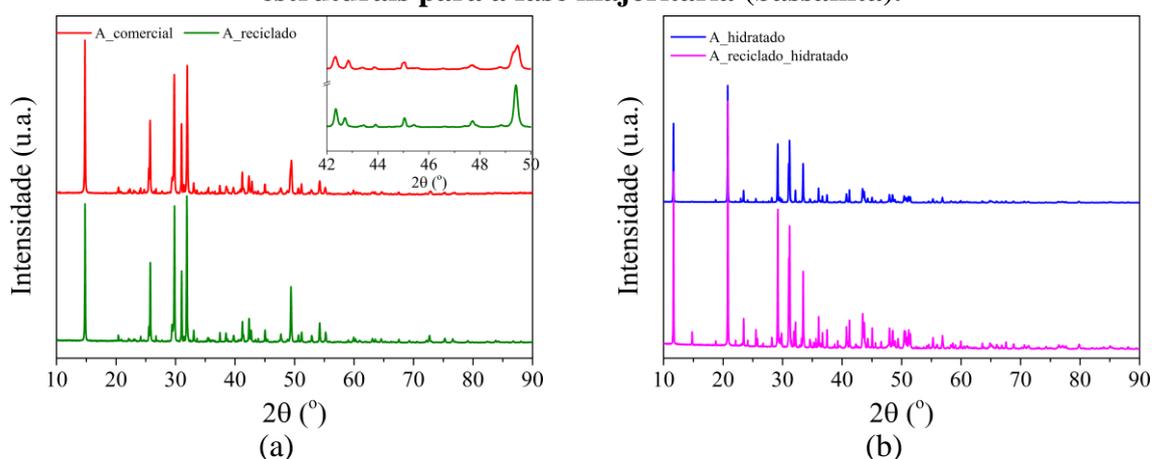


Figura 72 – Comparação dos padrões DRXP entre as amostras a) B_comercial e B_reciclado e b) B_hidratado e B_reciclado_hidratado. No destaque as diferenças estruturais para a fase majoritária (bassanita).

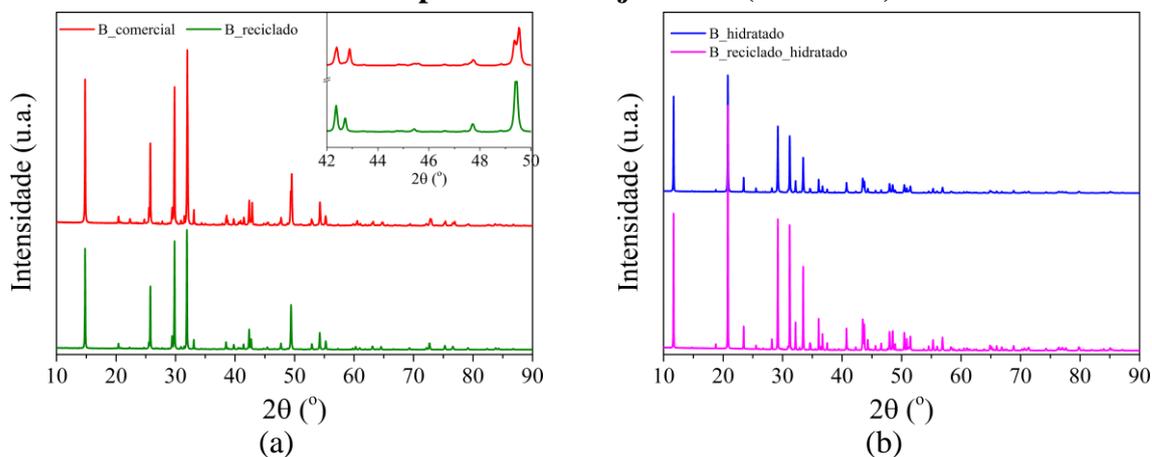


Figura 73 – Comparação dos padrões DRXP entre as amostras a) C_comercial e C_reciclado e b) C_hidratado e C_reciclado_hidratado. No destaque a semelhança estrutural para a fase majoritária (bassanita).

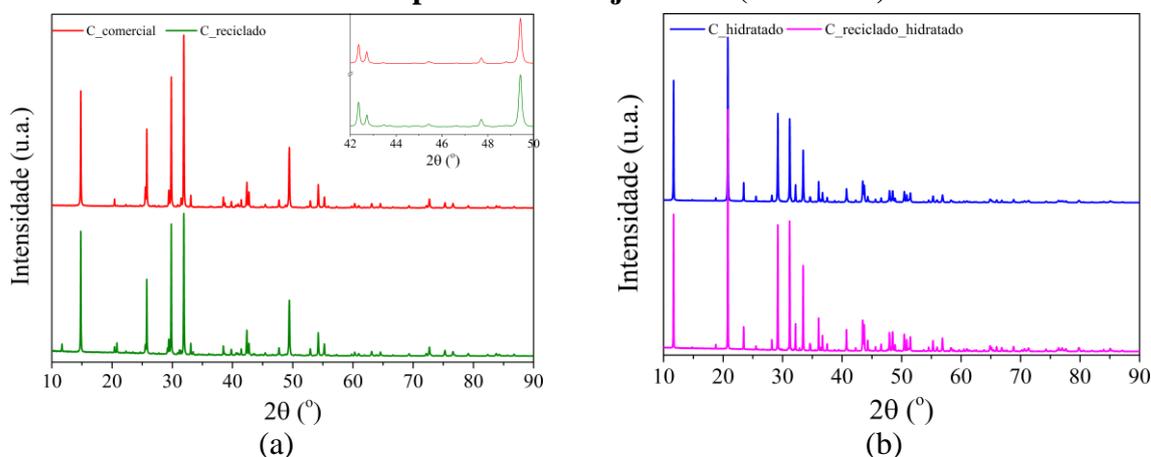
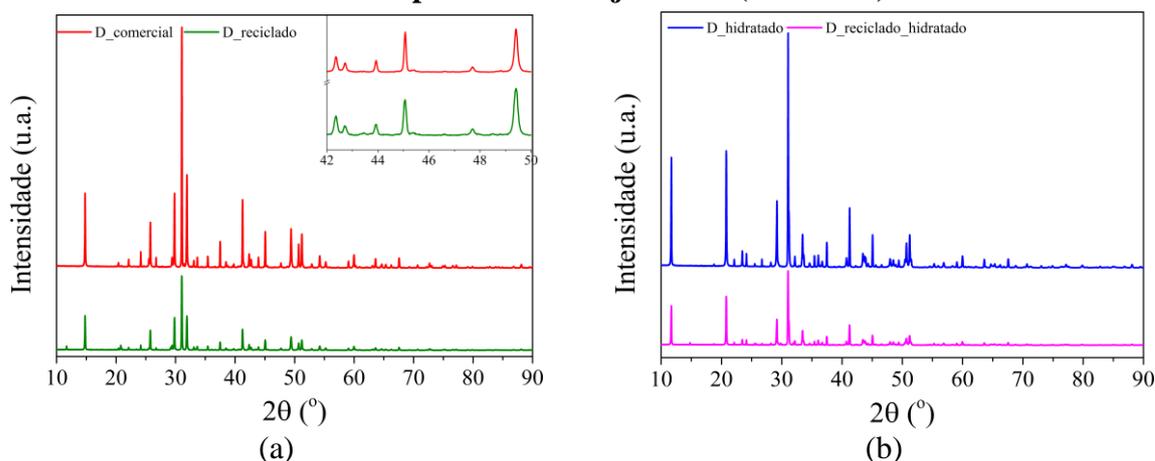


Figura 74 – Comparação dos padrões DRXP entre as amostras a) D_comercial e D_reciclado e b) D_hidratado e D_reciclado_hidratado. No destaque a semelhança estrutural para a fase majoritária (bassanita).



Observa-se na Figura 71 a e na Figura 72 a que a fase bassanita das amostras A e B são diferentes antes e após o processo de reciclagem, o que fica claro para os picos entre 42° e 50° (2θ), levando à escolha de diferentes fichas catalográficas no refinamento desses materiais: 2105042 (monoclínico – grupo espacial *C2*) para a amostra A_comercial, 9012209 (monoclínico – grupo espacial *I2*) para a amostra B_comercial e 9012211 (monoclínico – grupo espacial *I2*) para as amostras A_reciclado e B_reciclado. Observa-se que os picos entre 42° e 43° (2θ) se deslocam para a esquerda e ficam mais unidos após a reciclagem e também que existe uma “divisão” no pico próximo a $49,5^\circ$ (2θ) para essas amostras comerciais, que se torna um pico único nas amostras recicladas, indicando claramente que são estruturas cristalinas diferentes, assim como ocorreu para as amostras comercial e recicladas do capítulo 3. Isso sugere que, como os gessos foram submetidos ao mesmo processo de reciclagem, a fase

bassanita formada nesse processo é a mesma para todas as amostras, independente da forma como o gesso comercial foi processado durante sua obtenção a partir da gipsita natural.

Uma análise visual da Figura 71 b e da Figura 72 b permite observar uma grande semelhança entre as amostras hidratada e reciclada e hidratada para os gessos A e B, sem nenhuma alteração estrutural significativa da fase majoritária gipsita, mostrando que o tipo de bassanita não tem impacto na formação da gipsita quando da mistura com água, como foi observado para as amostras do capítulo 4.

Observa-se no gráfico da Figura 73 a que o processo de reciclagem não altera a estrutura da fase bassanita do gesso C. A maior diferença entre as amostras C_comercial e C_reciclado se deve à presença de gipsita nesta última, que pode ser vista no pico próximo a 12° (2θ). Na Figura 73 b estão mostrados os gráficos das amostras C_hidratado e C_reciclado_hidratado e não se observa nenhuma diferença significativa entre elas.

O gesso D não apresentou nenhuma diferença estrutural entre as amostras D_comercial e D_reciclado, como pode ser observado na Figura 74 a. A principal diferença entre as amostras é a presença de gipsita na amostra reciclada, que pode ser notada nos picos em torno de $20,8^\circ$ e $29,2^\circ$ (2θ), sugerindo que a calcinação não foi completa. As amostras hidratadas do gesso D (D_hidratado e D_reciclado_hidratado) também não apresentaram alteração em sua estrutura, porém a amostra D_reciclado_hidratado contém uma pequena parcela de bassanita que não foi identificada na amostra D_hidratado (picos $14,8^\circ$ e $25,8^\circ$).

Para a realização dos refinamentos de Rietveld foi utilizado o software *Topas-Academic* v.5 (COELHO et al., 2011). Com base nos dados do refinamento foi realizada a análise quantitativa de fases (AQF), e os resultados, incluindo os erros que aparecem entre parênteses, estão ilustrados nos gráficos de Rietveld da Figura 76 até a Figura 91.

De modo a obter um refinamento adequado, foi adotado um critério para a verificação do impacto de alguns parâmetros de correção, como orientação preferencial dos cristalitos (JARVINEN, 1993) ou microdeformação isotrópica, por exemplo, nos fatores R_{wp} , χ^2 e R_{Bragg} das fases majoritárias presentes no material. Em todos os refinamentos foram refinados os parâmetros de cela unitária, a radiação de fundo (*background*) com 8 termos, o erro zero, a correção da absorção tanto da amostra quanto aquela relacionada à utilização das folhas de acetato-celulose e o fator de escala para todas as fases presentes nas amostras e foi observado que algumas fases apresentam microdeformação isotrópica e orientação preferencial dos cristalitos, sendo este último fator modelado com uma função de harmônicos esféricos de 4 termos. A bassanita também foi corrigida com uma macro de anisotropia da forma dos picos

de difração baseada no modelo de Le Bail e Jouanneaux (1997). As coordenadas fracionárias de todos os átomos foram mantidas fixas, com exceção da fase bassanita das amostras recicladas provenientes dos gessos comerciais A e B e das amostras C e D, tanto comerciais quanto recicladas, uma vez que para estes materiais utilizou-se a ficha 9012211 da bassanita, que, assim como para as amostras do capítulo 3, mostrou melhor ajuste quando esse procedimento foi adotado.

Para o refinamento da amostra A_comercial foi utilizada a ficha 2105042 para a fase bassanita, juntamente com os critérios estabelecidos acima. No caso da amostra B_comercial, a ficha da fase bassanita que apresentou melhor ajuste durante o refinamento foi a de número 9012209. Já no refinamento de todas as outras amostras na forma de hemidrato utilizou-se a ficha 9012211 de acordo com a discussão realizada na seção 3.3. Para se obter refinamentos adequados das amostras em que se utilizou a ficha 9012211 para a fase bassanita, utilizou-se, além das correções de microdeformação isotrópica, orientação preferencial e anisotropia da forma dos picos, uma macro implementada no *Topas-Academic* em que os átomos de hidrogênio foram “amarrados” aos átomos de oxigênio e refinou-se toda a estrutura cristalina (exceto os átomos que apresentam posições especiais). Um resumo do impacto desses fatores nos refinamentos está apresentado da Tabela 35 até a Tabela 38, assim como os valores refinados de parâmetros de rede, das fases bassanita e gipsita das amostras. Vale reforçar que os valores apresentados foram obtidos com a sobreposição dos efeitos, ou seja, é o resultado das correções ocorrendo simultânea e conjuntamente.

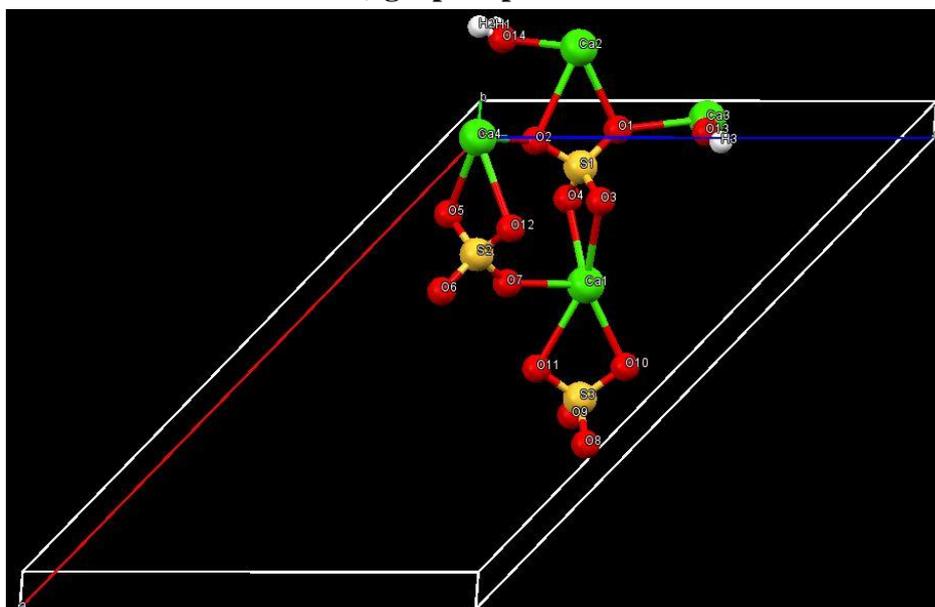
Tabela 35 – Impacto nos parâmetros R_{wp} , χ^2 e R_{Bragg} utilizando diferentes estratégias de refinamento para a amostra A.

| Amostra | Fase | Macro/Correção | R_{wp} | χ^2 | R_{Bragg} | Parâmetros de rede refinados |
|-----------------------|----------------------|-----------------------------------|----------|----------|-------------|--|
| A_comercial | Bassanita 2105042 | Nenhuma | 13,369% | 1,895 | 4,791% | a = 17,488(2) Å b = 6,931(1) Å c = 12,004(1) Å β = 133,63(0)° |
| | | <i>Microdeformação isotrópica</i> | 12,288% | 1,742 | 4,329% | |
| | | + <i>Orientação preferencial</i> | 11,770% | 1,670 | 2,996% | |
| | | + <i>Anisotropia</i> | 10,908% | 1,550 | 2,644% | |
| | Dolomita 9003508 | Nenhuma | 10,908% | 1,550 | 11,666% | - |
| | | <i>Orientação preferencial</i> | 10,078% | 1,432 | 5,964% | |
| A_reciclado | Bassanita 9012211 | Nenhuma | 18,406% | 2,252 | 13,641% | a = 11,987(1) Å b = 6,928(0) Å c = 12,708(1) Å β = 89,94(1)° |
| | | <i>Microdeformação isotrópica</i> | 16,518% | 2,022 | 9,415% | |
| | | + <i>Orientação preferencial</i> | 15,114% | 1,851 | 6,700% | |
| | | + <i>Anisotropia</i> | 14,889% | 1,826 | 7,184% | |
| | Dolomita 9003508 | Nenhuma | 11,034% | 1,359 | 12,268% | - |
| | | <i>Orientação preferencial</i> | 10,443% | 1,287 | 5,831% | |
| A_hidratado | Gipsita 9013164 | Nenhuma | 18,673% | 2,653 | 13,307% | a = 6,271(0) Å b = 15,189(1) Å c = 5,669(0) Å β = 114,09(0)° |
| | | <i>Microdeformação isotrópica</i> | 16,170% | 2,298 | 22,892% | |
| | | + <i>Orientação preferencial</i> | 11,431% | 1,626 | 2,483% | |
| | | + <i>Anisotropia</i> | 11,095% | 1,580 | 2,377% | |
| | Dolomita 9003508 | Nenhuma | 11,095% | 1,580 | 11,961% | - |
| | | <i>Orientação preferencial</i> | 10,294% | 1,467 | 5,480% | |
| A_reciclado_hidratado | Gipsita 9013164 | Nenhuma | 13,721% | 3,121 | 7,609% | a = 6,273(0) Å b = 15,189(1) Å c = 5,669(0) Å β = 114,10(0)° |
| | | <i>Microdeformação isotrópica</i> | 12,191% | 2,774 | 7,411% | |
| | | + <i>Orientação preferencial</i> | 10,739% | 2,445 | 2,005% | |
| | | + <i>Anisotropia</i> | 10,526% | 2,399 | 1,985% | |
| | Dolomita 9003508 | Nenhuma | 10,526% | 2,399 | 15,301% | - |
| | | <i>Orientação preferencial</i> | 9,561% | 2,180 | 7,990% | |

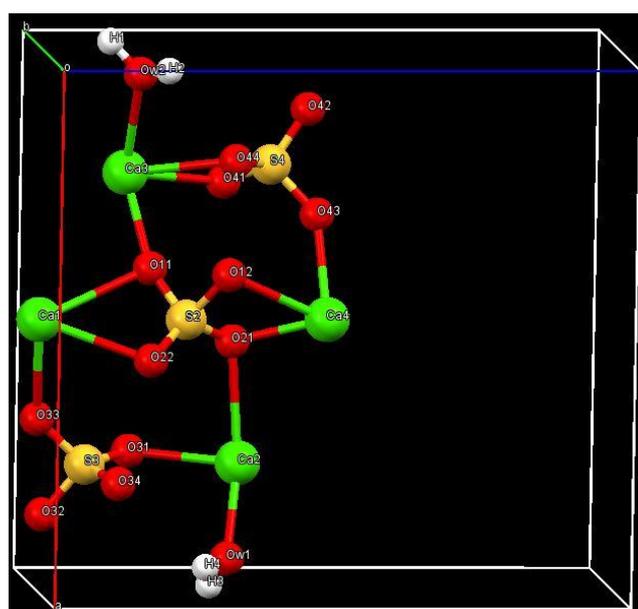
A partir da análise dos valores de R_{Bragg} da Tabela 35, observa-se que as fases

bassanita, gipsita e dolomita apresentam forte orientação preferencial dos cristalitos, uma vez que em praticamente todas as amostras houve uma redução significativa do parâmetro em questão após a utilização da correção *Orientação preferencial*. Nota-se também, que, apesar de as amostras A_comercial e A_reciclado apresentarem bassanitas com grupos espaciais diferentes ($C2$ monoclinico e $I2$ monoclinico, respectivamente), como exibido na Figura 75, a gipsita formada após a hidratação dessas amostras é a mesma ($I2$ monoclinico).

Figura 75 – Representação das celas unitárias da bassanita: a) grupo espacial $C2$ monoclinico e b) grupo espacial $I2$ monoclinico.



(a)



(b)

Figura 76 – Gráficos de Rietveld e análise quantitativa de fases da amostra A_comercial. Os círculos abertos representam os dados observados, a linha vermelha representa os valores calculados e a linha azul é a diferença entre os dados calculados e observados. As barras verticais representam as posições dos picos de cada fase.

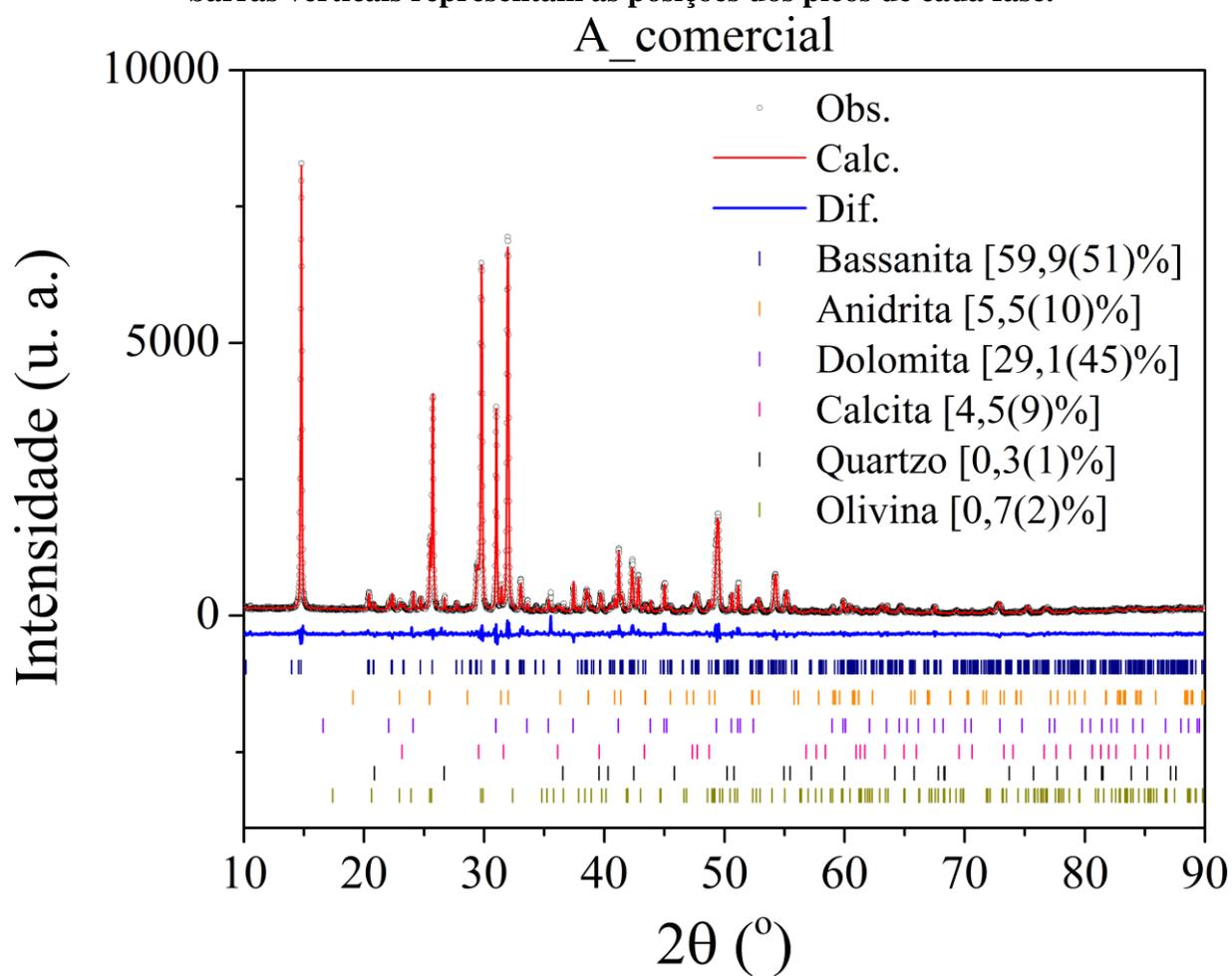


Figura 77 – Gráficos de Rietveld e análise quantitativa de fases da amostra A_reciclado.

Os círculos abertos representam os dados observados, a linha vermelha representa os valores calculados e a linha azul é a diferença entre os dados calculados e observados. As barras verticais representam as posições dos picos de cada fase.

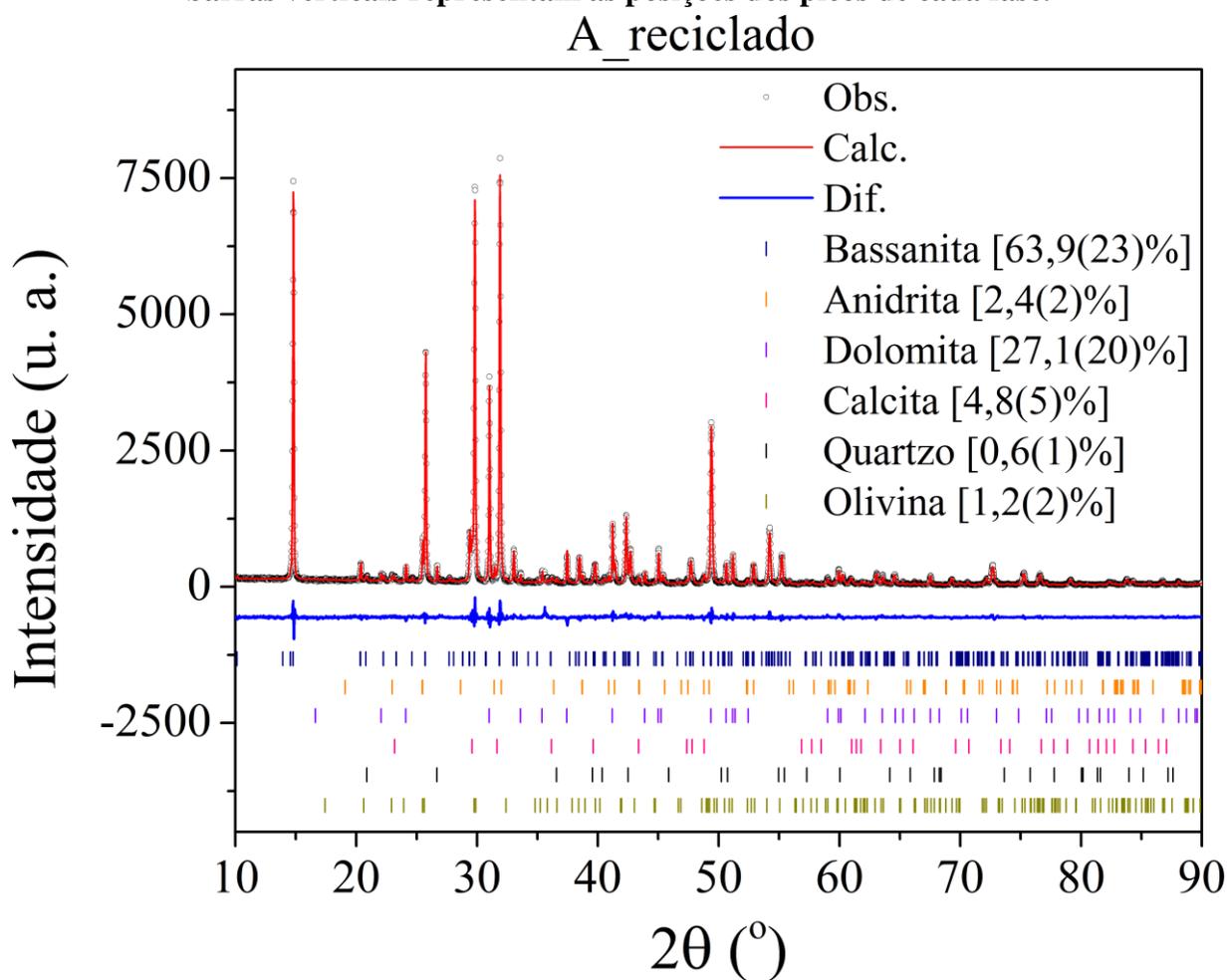


Figura 78 – Gráficos de Rietveld e análise quantitativa de fases da amostra A_hidratado.

Os círculos abertos representam os dados observados, a linha vermelha representa os valores calculados e a linha azul é a diferença entre os dados calculados e observados. As barras verticais representam as posições dos picos de cada fase.

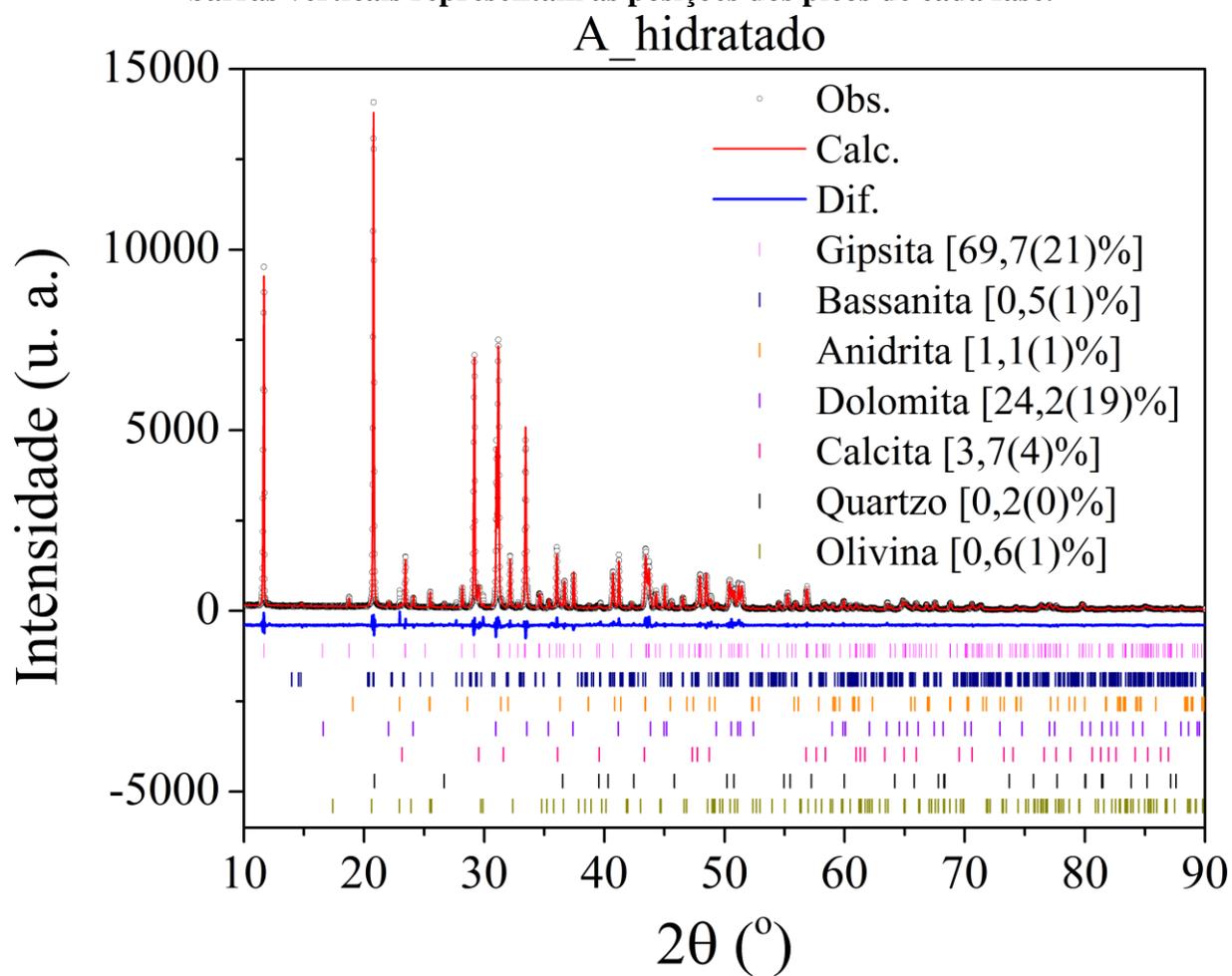


Figura 79 – Gráficos de Rietveld e análise quantitativa de fases da amostra A_reciclado_hidratado. Os círculos abertos representam os dados observados, a linha vermelha representa os valores calculados e a linha azul é a diferença entre os dados calculados e observados. As barras verticais representam as posições dos picos de cada fase.

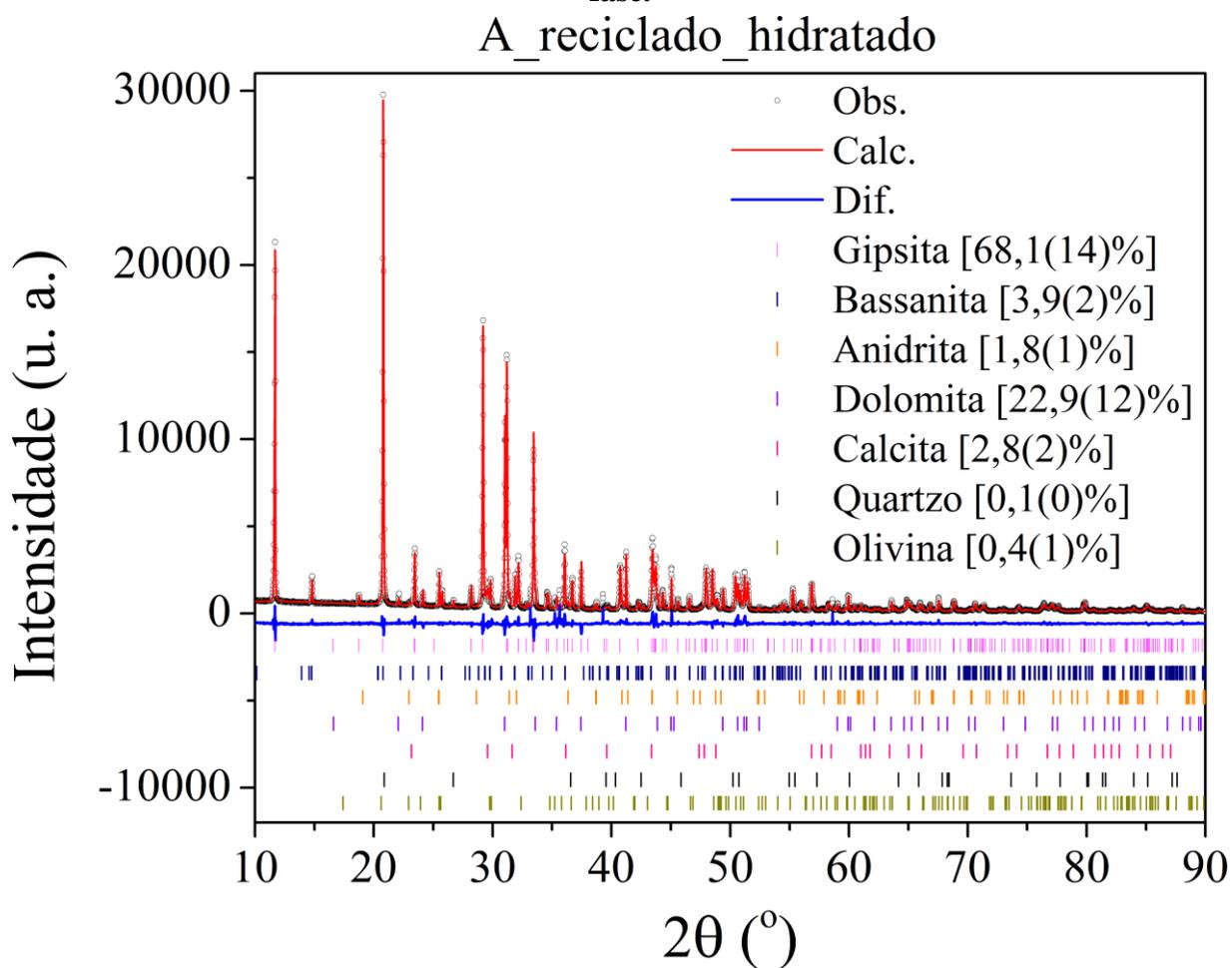


Tabela 36 – Impacto nos parâmetros R_{wp} , χ^2 e R_{Bragg} utilizando diferentes estratégias de refinamento para a amostra B.

| Amostra | Fase | Macro/Correção | R_{wp} | χ^2 | R_{Bragg} | Parâmetros de rede refinados |
|---------------------------|----------------------|--|----------|----------|-------------|---|
| B_comercial | Bassanita 9012209 | Nenhuma | 14,386% | 3,780 | 12,160% | a = 12,005(1) Å b = 6,915(0) Å c = 12,648(0) Å $\beta = 90,22(0)^\circ$ |
| | | <i>Microdeformação isotrópica</i> | 14,012% | 3,295 | 12,056% | |
| | | + <i>Orientação preferencial</i> | 8,929% | 2,099 | 4,398% | |
| | | + <i>Anisotropia</i> | 8,176% | 1,924 | 3,923% | |
| B_reciclado | Bassanita 9012211 | Nenhuma | 17,074% | 3,036 | 10,601% | a = 17,488(2) Å b = 6,931(1) Å c = 12,004(1) Å $\beta = 133,63(0)^\circ$ |
| | | <i>Microdeformação isotrópica</i> | 16,320% | 2,903 | 10,188% | |
| | | + <i>Orientação preferencial</i> | 14,563% | 2,592 | 8,164% | |
| | | + <i>Anisotropia</i> | 14,451% | 2,575 | 8,222% | |
| | | + <i>Refinamento da estrutura cristalina</i> | 7,892% | 1,413 | 1,484% | |
| B_hidratado | Gipsita 9013164 | Nenhuma | 12,964% | 2,929 | 6,214% | a = 6,272(0) Å b = 15,181(1) Å c = 5,667(0) Å $\beta = 114,09(0)^\circ$ |
| | | <i>Microdeformação isotrópica</i> | 9,274% | 2,096 | 6,096% | |
| | | + <i>Orientação preferencial</i> | 7,318% | 1,655 | 1,915% | |
| | | + <i>Anisotropia</i> | 7,052% | 1,597 | 1,824% | |
| B_reciclado_ hidratado | Gipsita 9013164 | Nenhuma | 15,646% | 4,376 | 13,394% | a = 6,273(0) Å b = 15,179(0) Å c = 5,667(0) Å $\beta = 114,09(1)^\circ$ |
| | | <i>Microdeformação isotrópica</i> | 14,272% | 3,992 | 12,928% | |
| | | + <i>Orientação preferencial</i> | 7,741% | 2,167 | 2,027% | |
| | | + <i>Anisotropia</i> | 7,236% | 2,028 | 2,125% | |

Assim como ocorre para o gesso A, as fases bassanita e gipsita das amostras provenientes do gesso B também apresentam forte influência da orientação preferencial, como pode ser observado pela redução nos valores de R_{Bragg} da Tabela 36 após a introdução da macro/correção *Orientação preferencial*. Apesar de os refinamento das amostras B_comercial e B_reciclado terem sido realizados com fichas de bassanita diferentes (9012209 e 9012211, respectivamente), a gipsita formada após a hidratação dessas amostras é a mesma (9013164). Como o teor de dolomita do gesso B é muito baixo, esta fase não sofreu correções durante o refinamento.

Figura 80 – Gráficos de Rietveld e análise quantitativa de fases da amostra B_comercial.

Os círculos abertos representam os dados observados, a linha vermelha representa os valores calculados e a linha azul é a diferença entre os dados calculados e observados. As barras verticais representam as posições dos picos de cada fase.

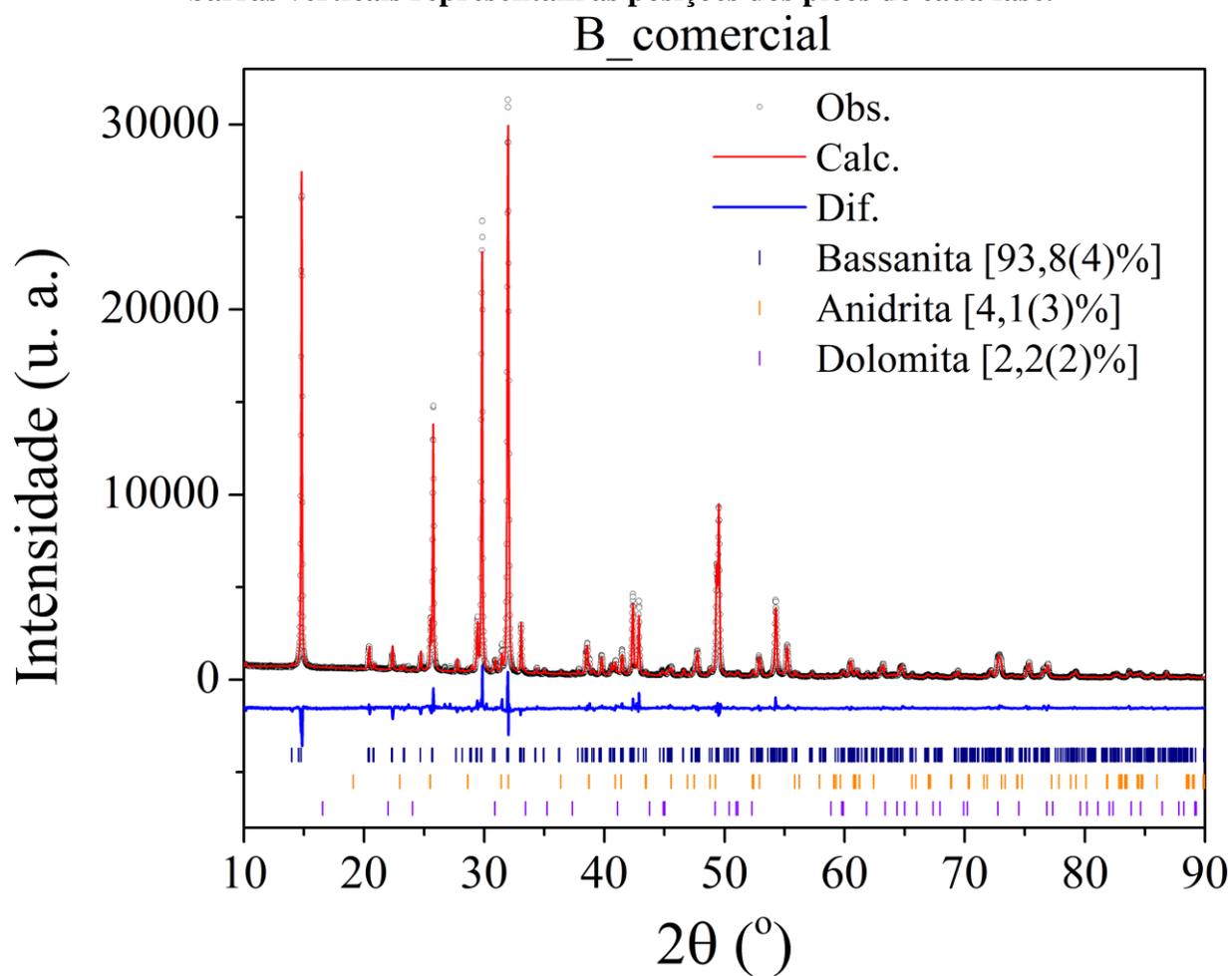


Figura 81 – Gráficos de Rietveld e análise quantitativa de fases da amostra B_reciclado.

Os círculos abertos representam os dados observados, a linha vermelha representa os valores calculados e a linha azul é a diferença entre os dados calculados e observados. As barras verticais representam as posições dos picos de cada fase.

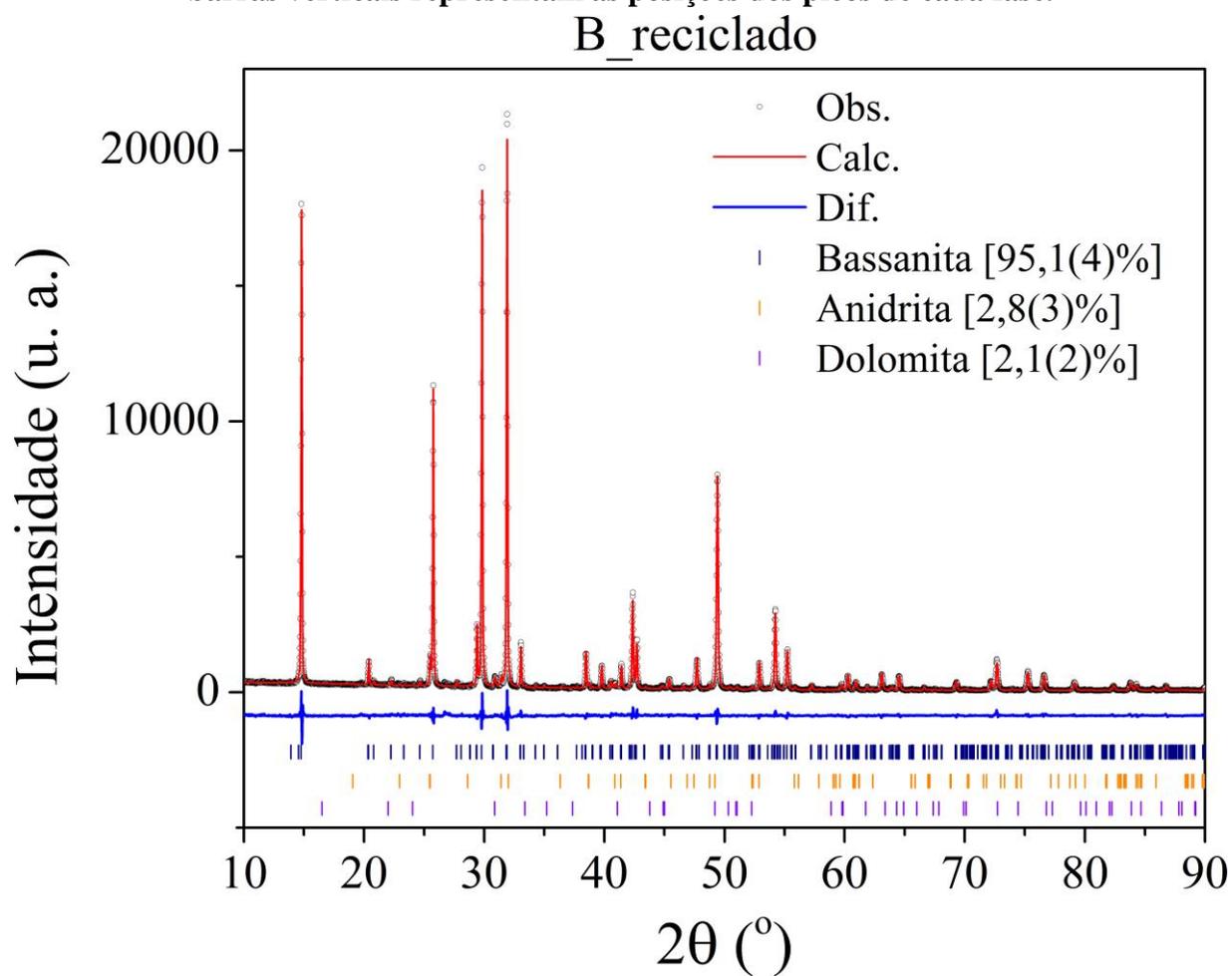


Figura 82 – Gráficos de Rietveld e análise quantitativa de fases da amostra B_hidratado.

Os círculos abertos representam os dados observados, a linha vermelha representa os valores calculados e a linha azul é a diferença entre os dados calculados e observados. As barras verticais representam as posições dos picos de cada fase.

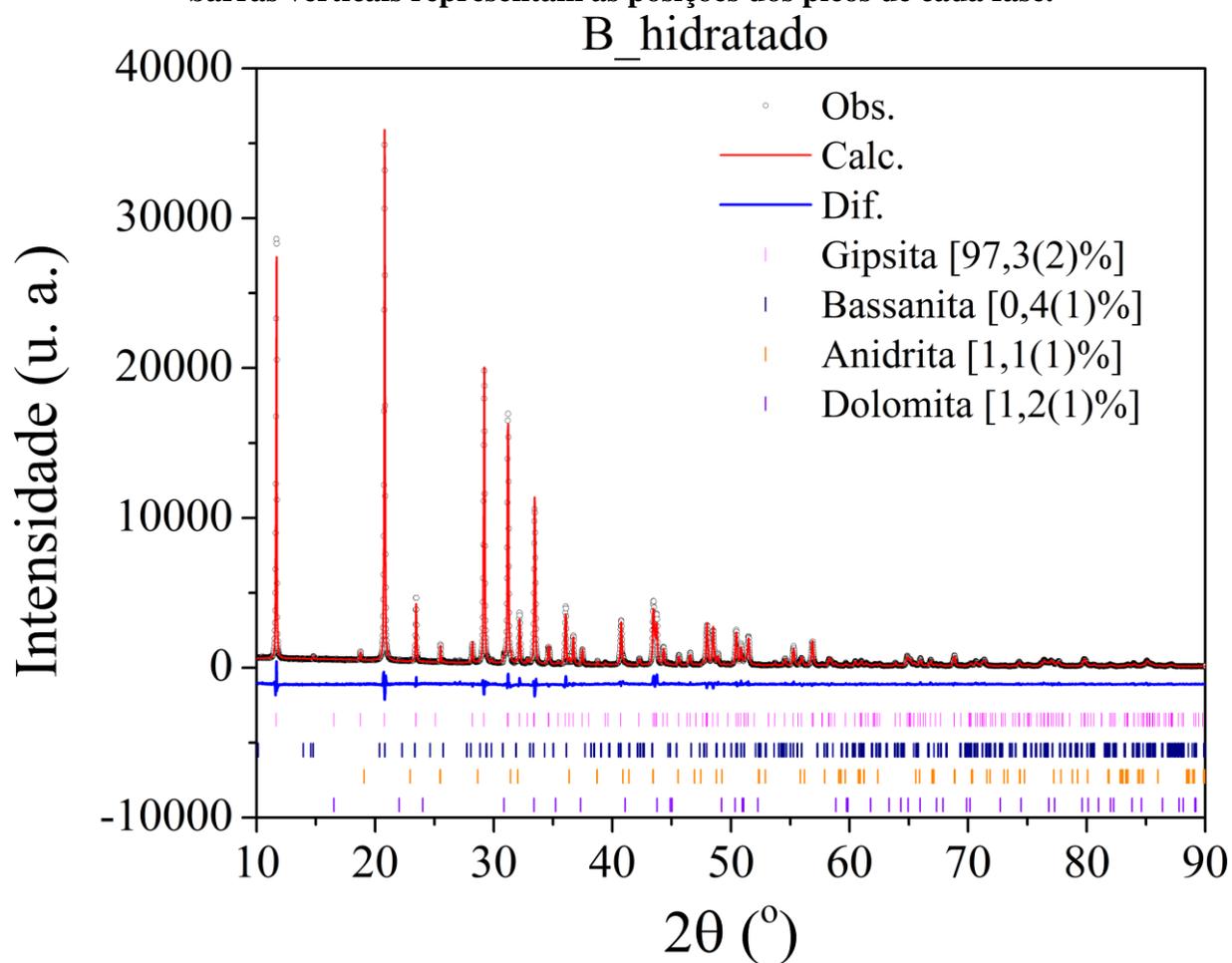


Figura 83 – Gráficos de Rietveld e análise quantitativa de fases da amostra B_reciclado_hidratado. Os círculos abertos representam os dados observados, a linha vermelha representa os valores calculados e a linha azul é a diferença entre os dados calculados e observados. As barras verticais representam as posições dos picos de cada fase.

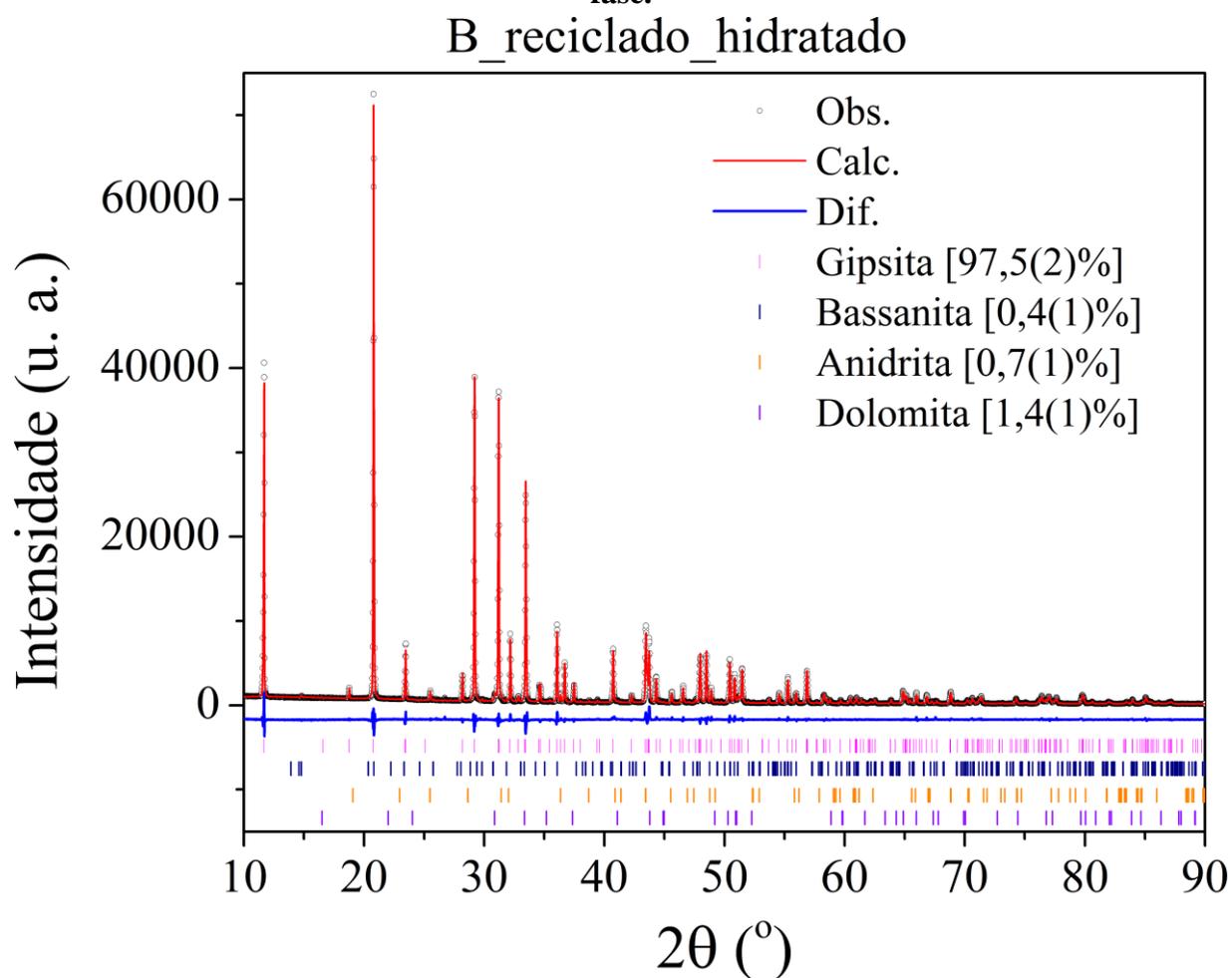


Tabela 37 – Impacto nos parâmetros R_{wp} , χ^2 e R_{Bragg} utilizando diferentes estratégias de refinamento para a amostra C.

| Amostra | Fase | Macro/Correção | R_{wp} | χ^2 | R_{Bragg} | Parâmetros de rede refinados |
|-----------------------|----------------------|--|----------|----------|-------------|---|
| C_comercial | Bassanita 9012211 | Nenhuma | 16,813% | 3,217 | 11,672% | a = 11,996(1) Å b = 6,915(0) Å c = 12,707(0) Å β = 90,02(0)° |
| | | <i>Microdeformação isotrópica</i> | 16,466% | 3,151 | 11,466% | |
| | | + <i>Orientação preferencial</i> | 13,604% | 2,605 | 7,678% | |
| | | + <i>Anisotropia</i> | 13,468% | 2,582 | 7,765% | |
| | | + <i>Refinamento da estrutura cristalina</i> | 7,112% | 1,370 | 1,252% | |
| C_reciclado | Bassanita 9012211 | Nenhuma | 9,438% | 1,971 | 4,876% | a = 11,988(0) Å b = 6,921(0) Å c = 12,709(0) Å β = 90,05(0)° |
| | | <i>Microdeformação isotrópica</i> | 8,794% | 1,837 | 4,729% | |
| | | + <i>Orientação preferencial</i> | 8,182% | 1,710 | 1,820% | |
| | | + <i>Anisotropia</i> | 7,581% | 1,587 | 1,850% | |
| | | + <i>Refinamento da estrutura cristalina</i> | 6,954% | 1,462 | 1,756% | |
| C_hidratado | Gipsita 9013164 | Nenhuma | 14,612% | 4,020 | 9,528% | a = 6,271(0) Å b = 15,184(1) Å c = 5,669(0) Å β = 114,08(0)° |
| | | <i>Microdeformação isotrópica</i> | 12,344% | 3,369 | 9,301% | |
| | | + <i>Orientação preferencial</i> | 7,383% | 1,943 | 1,889% | |
| | | + <i>Anisotropia</i> | 7,079% | 1,951 | 1,886% | |
| C_reciclado_hidratado | Gipsita 9013164 | Nenhuma | 15,911% | 4,830 | 14,504% | a = 6,272(0) Å b = 15,185(0) Å c = 5,669(0) Å β = 114,08(0)° |
| | | <i>Microdeformação isotrópica</i> | 14,480% | 4,397 | 14,145% | |
| | | + <i>Orientação preferencial</i> | 7,317% | 2,223 | 2,167% | |
| | | + <i>Anisotropia</i> | 6,941% | 2,112 | 2,056% | |

Como o gesso C não apresentou alteração estrutural da fase bassanita, utilizou-se a mesma ficha catalográfica (9012211) nos refinamentos das amostras C_comercial e C_reciclado. A fase gipsita (9013164) formada após a hidratação das amostras comercial e reciclada foi novamente igual às dos gessos A e B, mesmo tendo como base bassanitas diferentes, sugerindo que a hidratação destes gessos forma sempre o mesmo tipo de dihidrato, não importante qual o hemidrato que lhe deu origem. O comportamento das fases bassanita e gipsita quanto à orientação preferencial continua o mesmo, uma vez que a introdução da macro/correção *Orientação preferencial* leva a uma redução significativa dos valores do parâmetro R_{Bragg} , como pode ser observado na Tabela 37.

Figura 84 – Gráficos de Rietveld e análise quantitativa de fases da amostra C_comercial.

Os círculos abertos representam os dados observados, a linha vermelha representa os valores calculados e a linha azul é a diferença entre os dados calculados e observados. As barras verticais representam as posições dos picos de cada fase.

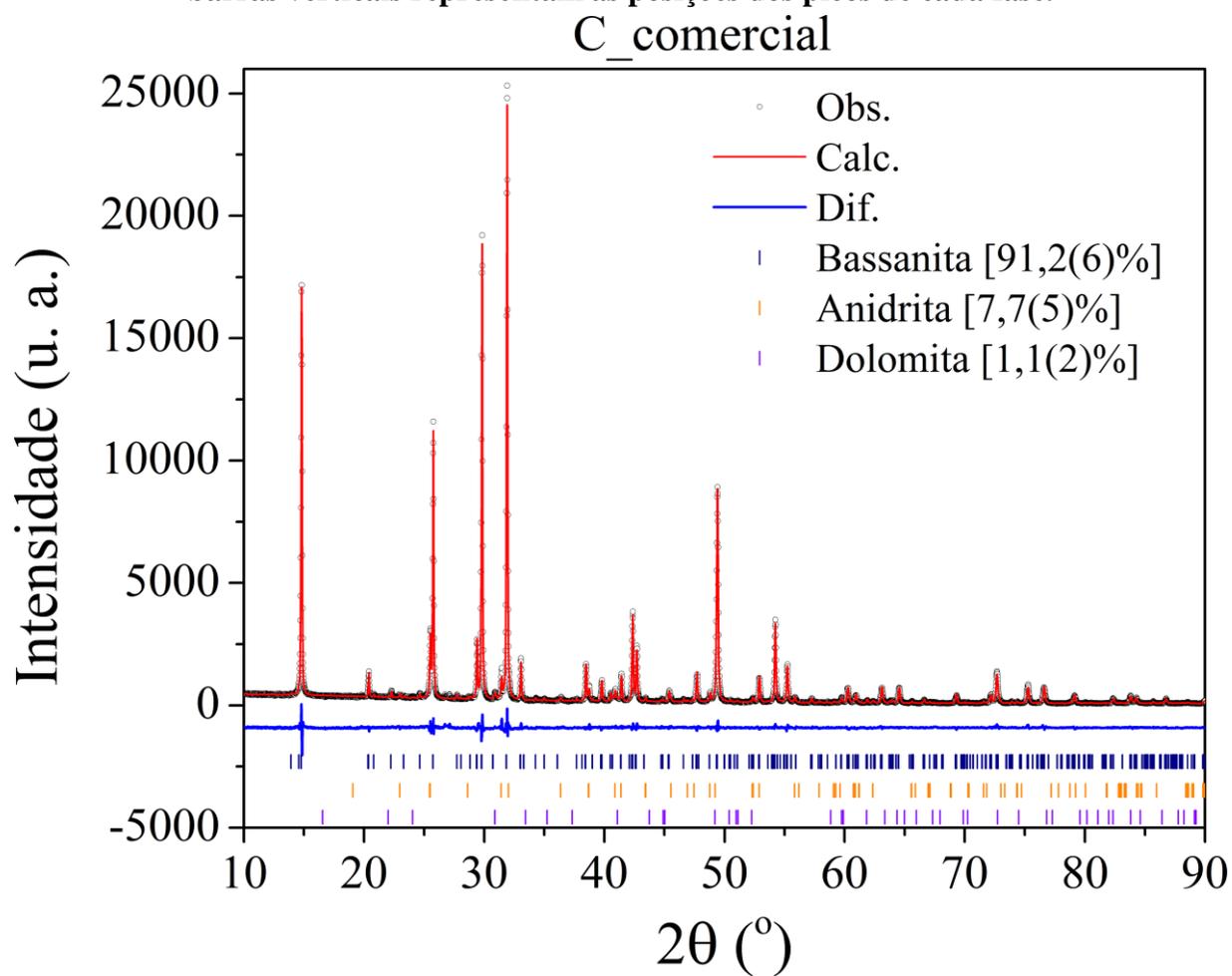


Figura 85 – Gráficos de Rietveld e análise quantitativa de fases da amostra C_reciclado.

Os círculos abertos representam os dados observados, a linha vermelha representa os valores calculados e a linha azul é a diferença entre os dados calculados e observados. As barras verticais representam as posições dos picos de cada fase.

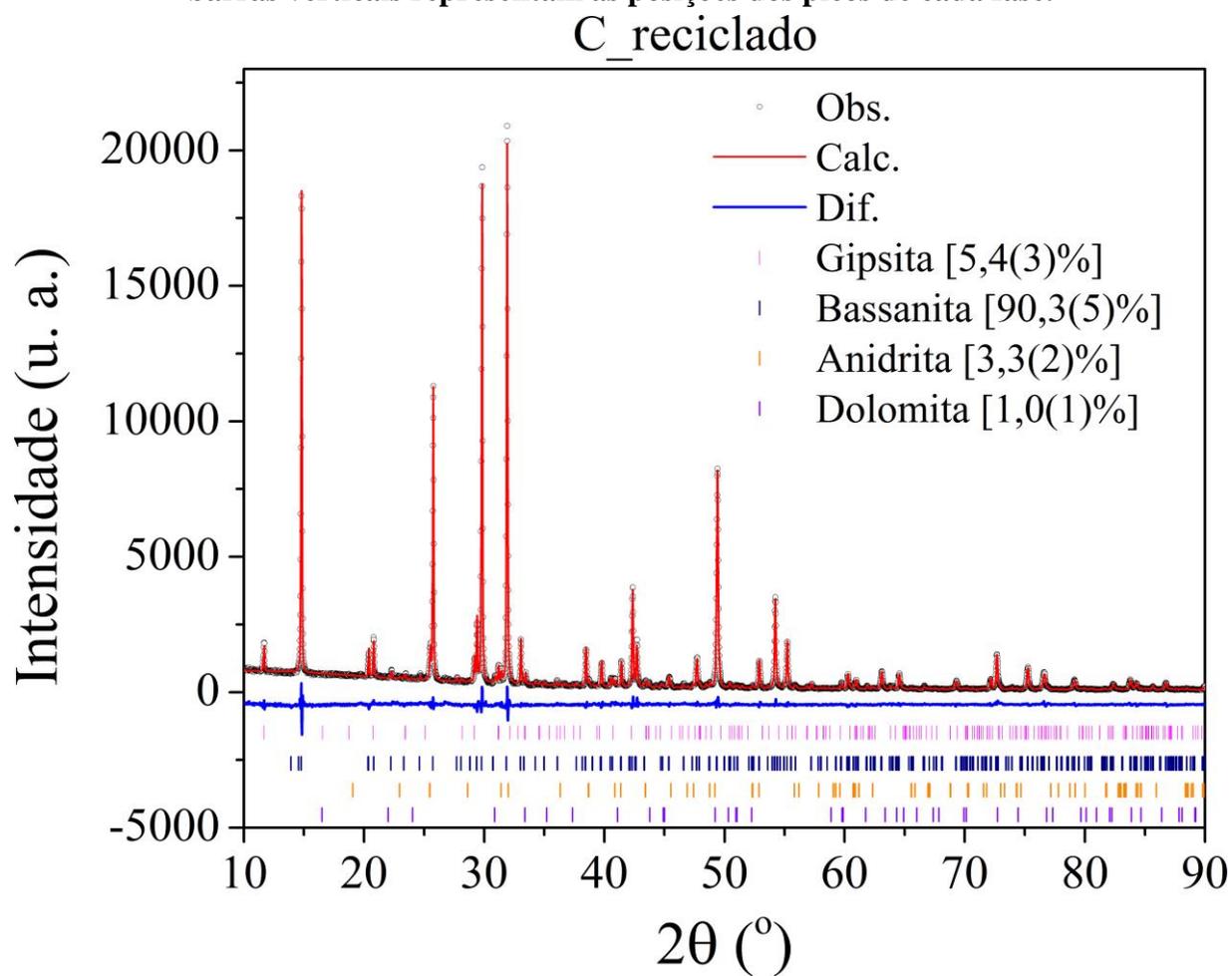


Figura 86 – Gráficos de Rietveld e análise quantitativa de fases da amostra C_hidratado.

Os círculos abertos representam os dados observados, a linha vermelha representa os valores calculados e a linha azul é a diferença entre os dados calculados e observados. As barras verticais representam as posições dos picos de cada fase.

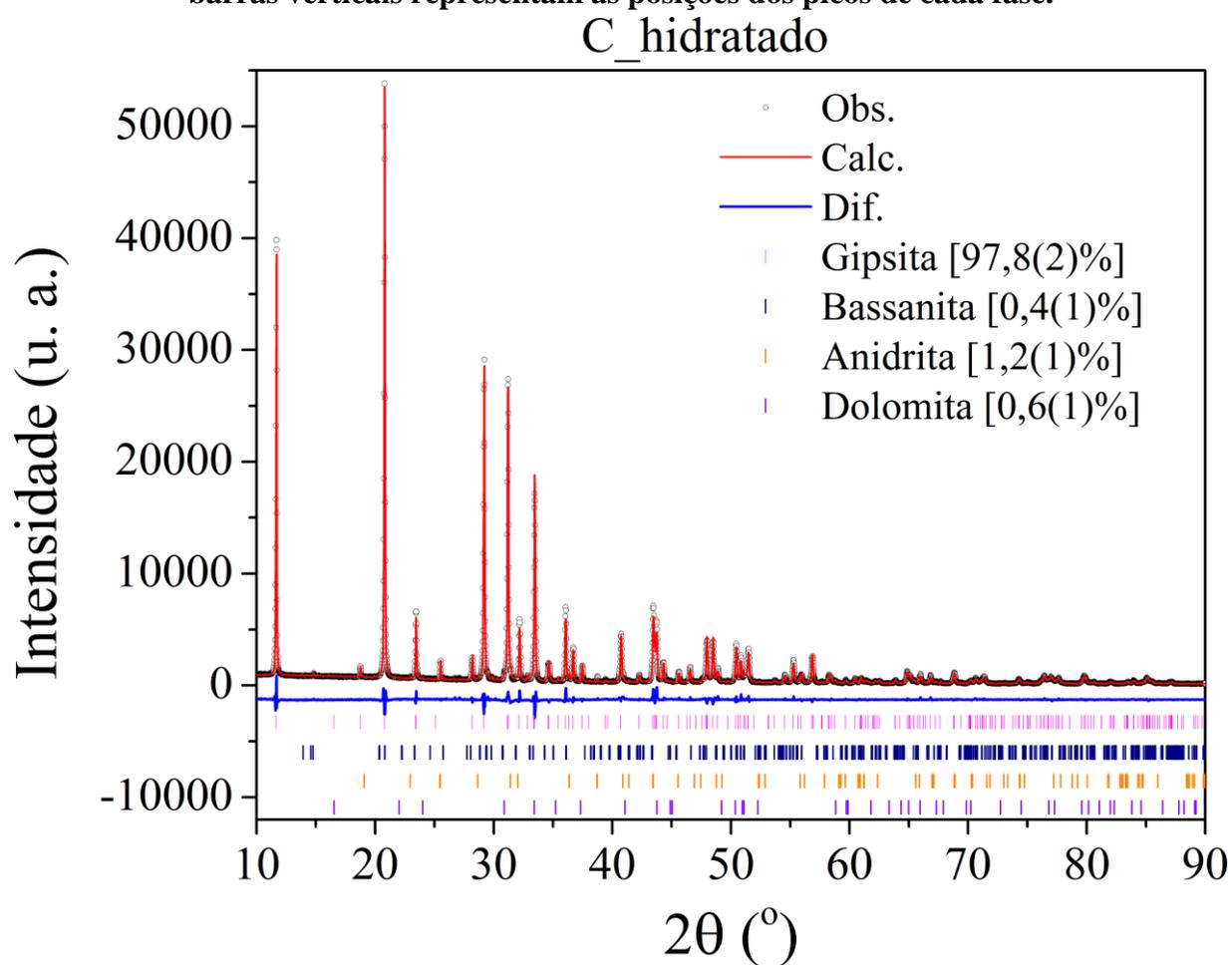


Figura 87 – Gráficos de Rietveld e análise quantitativa de fases da amostra C_reciclado_hidratado. Os círculos abertos representam os dados observados, a linha vermelha representa os valores calculados e a linha azul é a diferença entre os dados calculados e observados. As barras verticais representam as posições dos picos de cada fase.

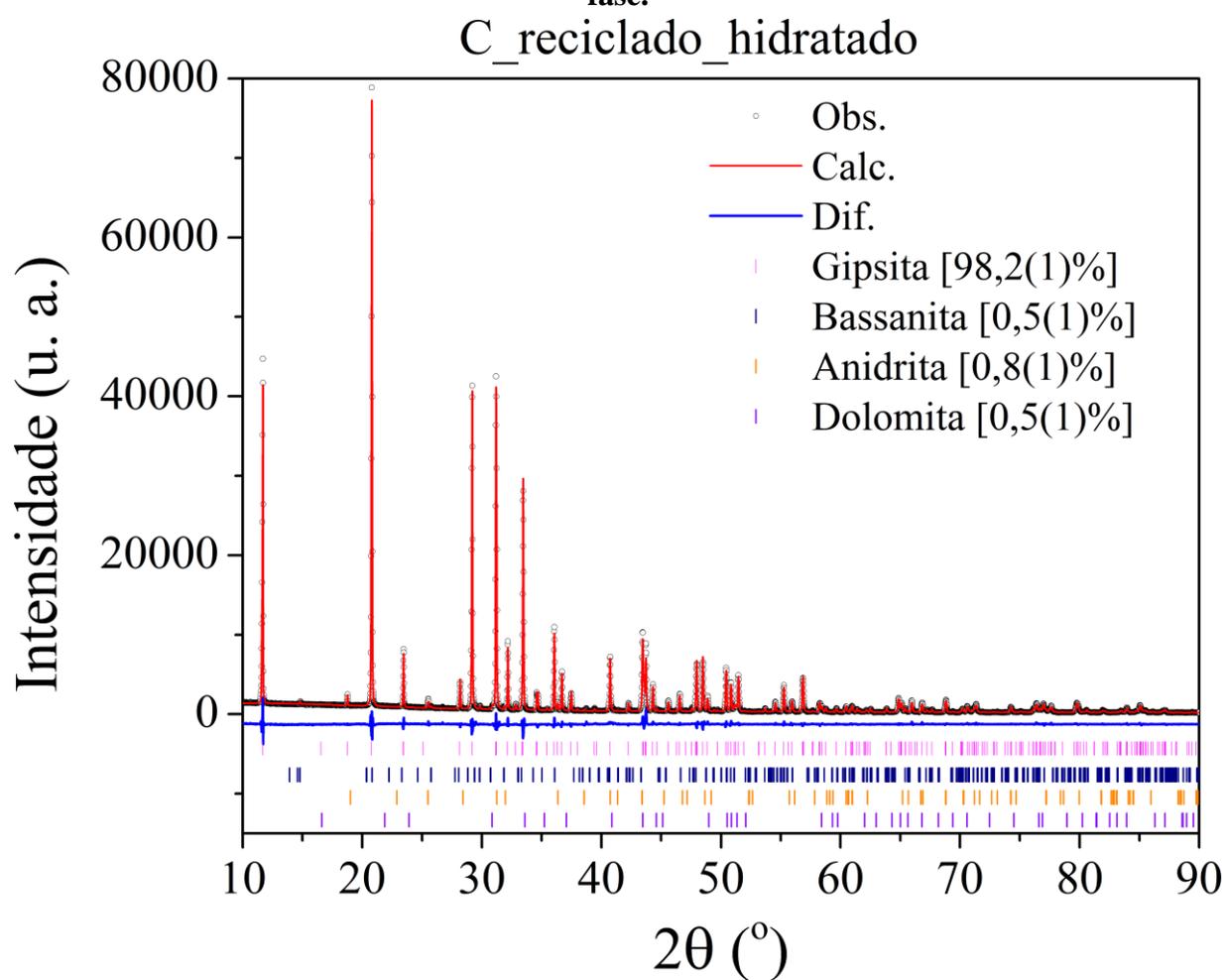


Tabela 38 – Impacto nos parâmetros R_{wp} , χ^2 e R_{Bragg} utilizando diferentes estratégias de refinamento para a amostra D.

| Amostra | Fase | Macro/Correção | R_{wp} | χ^2 | R_{Bragg} | Parâmetros de rede refinados | |
|----------------------------------|-----------------------------------|--|-----------------------------------|----------|-------------|---|---|
| D_comercial | Bassanita 9012211 | Nenhuma | 15,713% | 2,873 | 10,406% | a = 11,977(1) Å b = 6,927(0) Å c = 12,706(0) Å β = 89,99(0)° | |
| | | <i>Microdeformação isotrópica</i> | 15,126% | 2,766 | 9,774% | | |
| | | + <i>Orientação preferencial</i> | 13,981% | 2,558 | 7,454% | | |
| | | + <i>Anisotropia</i> | 13,783% | 2,545 | 7,738% | | |
| | | + <i>Refinamento da estrutura cristalina</i> | 11,191% | 2,060 | 2,227% | | |
| | Dolomita 9003508 | Nenhuma | 11,191% | 2,060 | 10,285% | | |
| | | <i>Microdeformação isotrópica</i> | 9,763% | 1,798 | 6,569% | | |
| | | + <i>Orientação preferencial</i> | 9,509% | 1,751 | 6,633 | | |
| | D_reciclado | Bassanita 9012211 | Nenhuma | 14,549% | 1,707 | 7,837% | a = 11,975(1) Å b = 6,928(1) Å c = 12,707(1) Å β = 90,00(1)° |
| | | | <i>Microdeformação isotrópica</i> | 13,501% | 1,584 | 7,389% | |
| + <i>Orientação preferencial</i> | | | 12,283% | 1,442 | 3,007% | | |
| + <i>Anisotropia</i> | | | 11,988% | 1,409 | 2,827% | | |
| Nenhuma | | | 11,988% | 1,409 | 9,319% | | |
| Dolomita 9003508 | | <i>Microdeformação isotrópica</i> | 11,491% | 1,351 | 9,591% | | |
| | | + <i>Orientação preferencial</i> | 10,484% | 1,233 | 6,135% | | |
| | | Nenhuma | 13,006% | 2,818 | 4,820% | a = 6,272(1) Å b = 15,193(1) Å c = 5,671(0) Å β = 114,08(0)° | |
| Gipsita 9013164 | | <i>Microdeformação isotrópica</i> | 10,277% | 2,227 | 3,607% | | |
| | | + <i>Orientação preferencial</i> | 10,127% | 2,196 | 2,384% | | |
| | + <i>Anisotropia</i> | 9,899% | 2,150 | 2,448% | | | |
| | Nenhuma | 9,899% | 2,150 | 8,660% | | | |
| Dolomita 9003508 | <i>Microdeformação isotrópica</i> | 9,357% | 2,032 | 8,901% | | | |
| | + <i>Orientação preferencial</i> | 8,509% | 1,849 | 6,367% | | | |
| | Gipsita 9013164 | Nenhuma | 14,704% | 1,938 | 7,030% | a = 6,272(0) Å b = 15,185(0) Å c = 5,669(0) Å β = 114,08(0)° | |
| | | <i>Microdeformação isotrópica</i> | 12,651% | 1,668 | 6,755% | | |
| + <i>Orientação preferencial</i> | | 11,727% | 1,547 | 2,601% | | | |
| + <i>Anisotropia</i> | | 11,576% | 1,529 | 2,680% | | | |
| Nenhuma | | 11,576% | 1,529 | 9,627% | | | |
| Dolomita 9003508 | <i>Microdeformação isotrópica</i> | 10,958% | 1,448 | 10,256% | | | |
| | + <i>Orientação preferencial</i> | 9,673% | 1,278 | 6,257% | | | |

O gesso D apresenta o mesmo comportamento do gesso C quanto ao tipo de

bassanita, já que se utilizou a mesma ficha (9012211) no refinamento desta fase para as amostras comercial e reciclada. Porém, para a amostra reciclada foram mantidos os valores refinados das coordenadas fracionárias encontrados no refinamento da amostra D_comercial, já que ao se refinar a estrutura cristalina na amostra D_reciclada gerava-se uma estrutura diferente da que lhe deu origem. Outra semelhança se dá em relação ao tipo de gipsita formada durante a hidratação, com a utilização da ficha número 9013164 para o refinamento. Nota-se, mais uma vez, que os compostos gipsita, bassanita e dolomita apresentam forte orientação preferencial, uma vez que a macro/correção *Orientação preferencial* reduz bastante os valores de R_{Bragg} , como visto nos outros gessos. Neste caso, a microdeformação isotrópica também foi considerada na fase dolomita, uma vez que ela é uma das fases majoritárias em todas as amostras do gesso D.

Figura 88 – Gráficos de Rietveld e análise quantitativa de fases da amostra D_comercial.
Os círculos abertos representam os dados observados, a linha vermelha representa os valores calculados e a linha azul é a diferença entre os dados calculados e observados. As barras verticais representam as posições dos picos de cada fase.

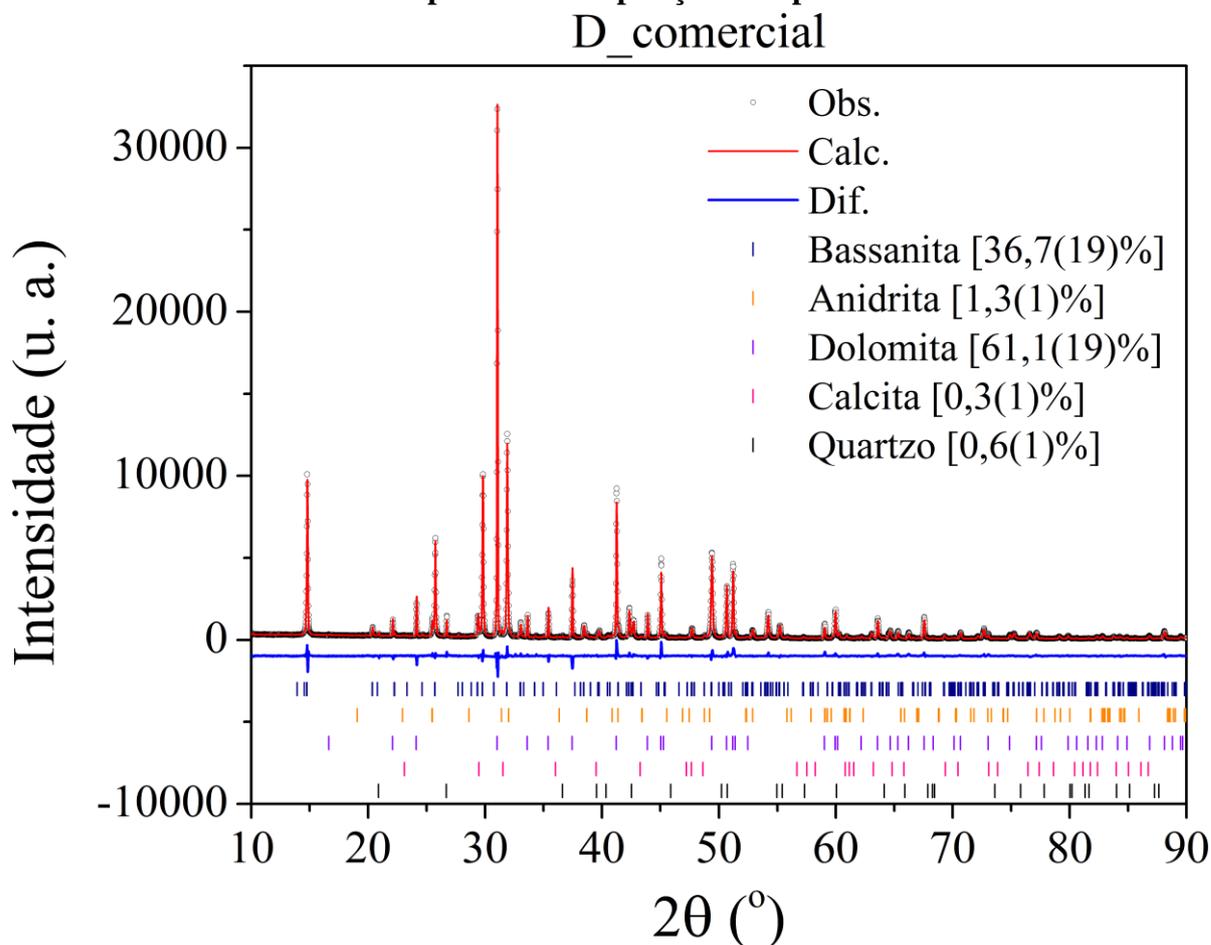


Figura 89 – Gráficos de Rietveld e análise quantitativa de fases da amostra D_reciclado.

Os círculos abertos representam os dados observados, a linha vermelha representa os valores calculados e a linha azul é a diferença entre os dados calculados e observados. As barras verticais representam as posições dos picos de cada fase.

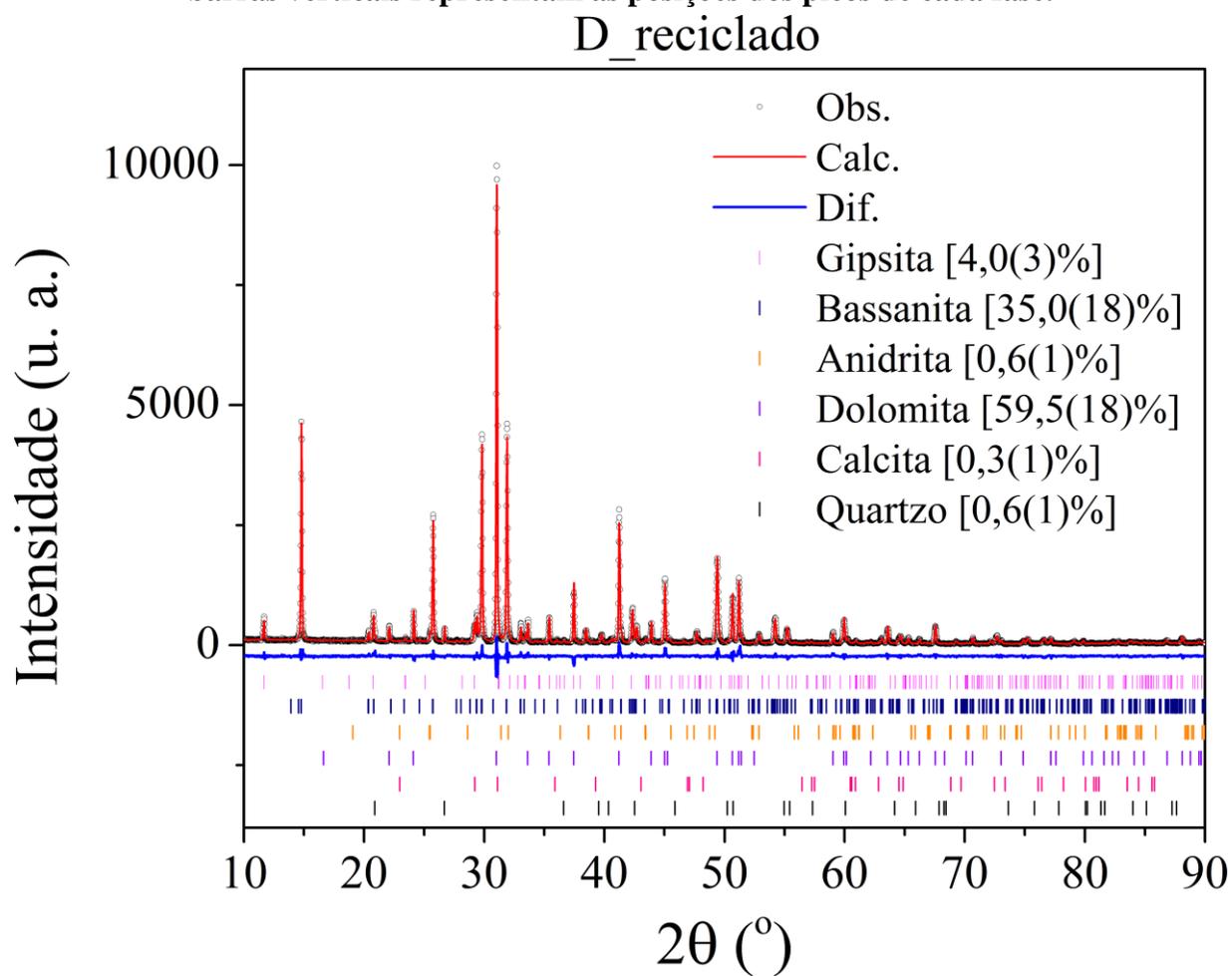


Figura 90 – Gráficos de Rietveld e análise quantitativa de fases da amostra D_hidratado.

Os círculos abertos representam os dados observados, a linha vermelha representa os valores calculados e a linha azul é a diferença entre os dados calculados e observados. As barras verticais representam as posições dos picos de cada fase.

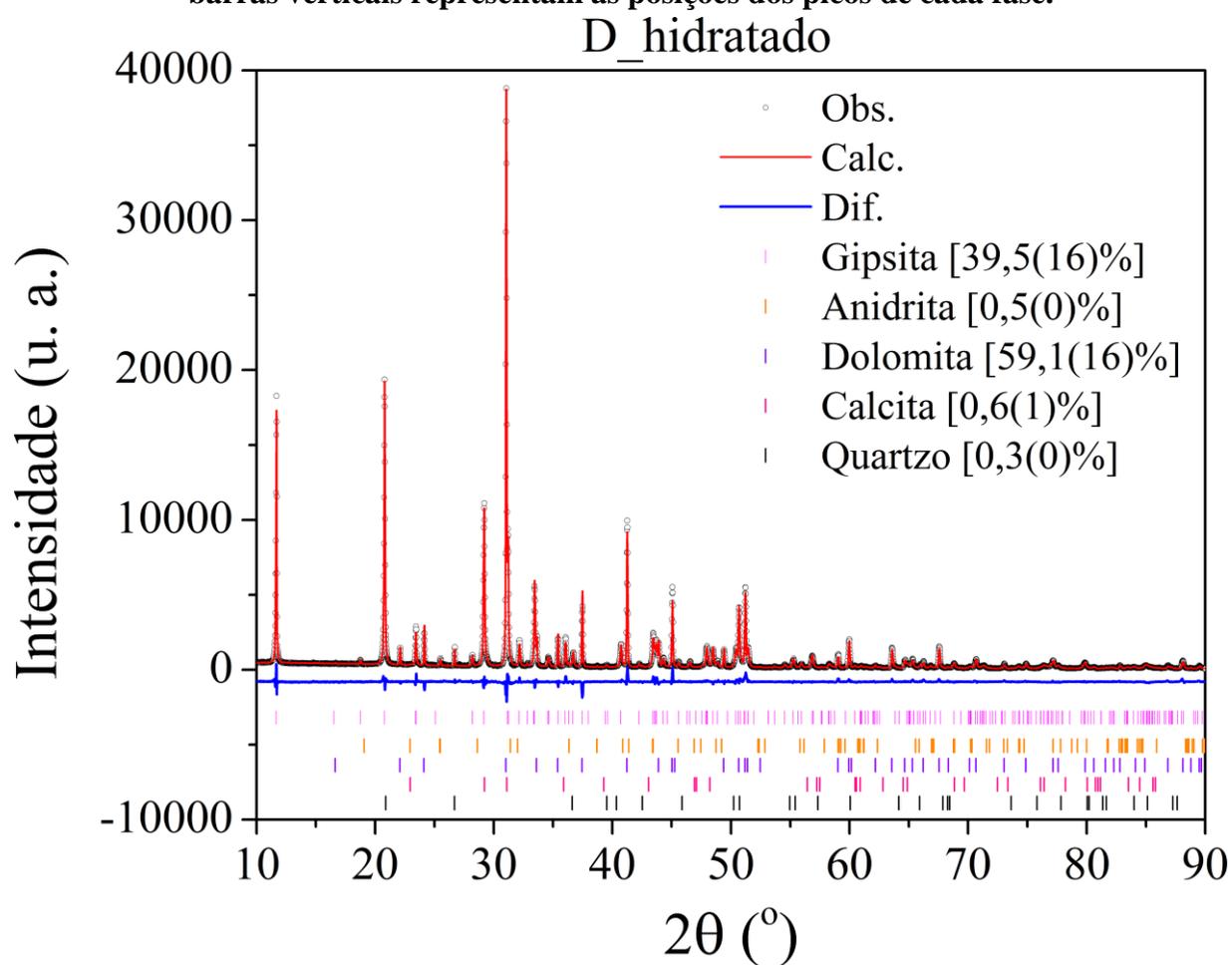
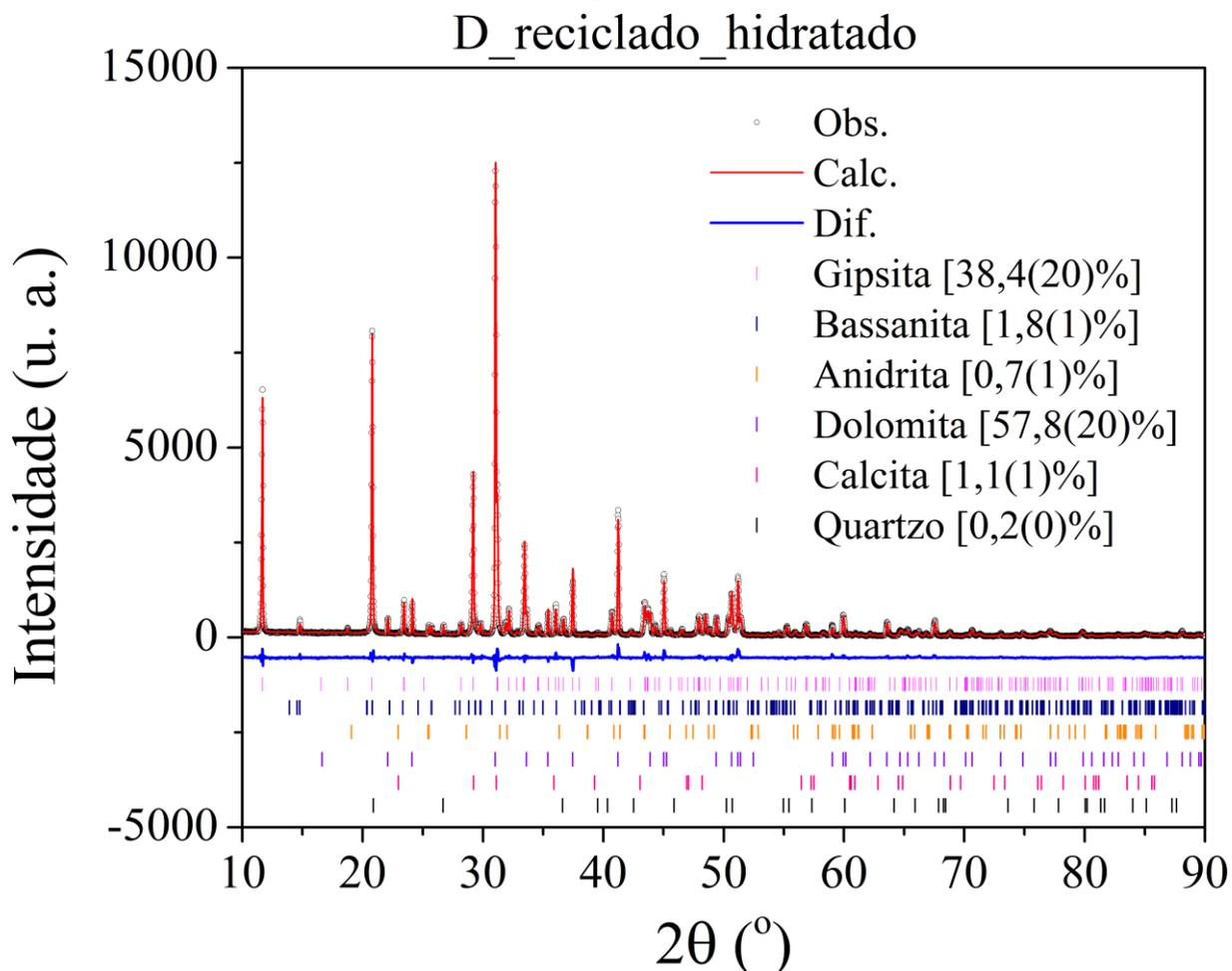


Figura 91 – Gráficos de Rietveld e análise quantitativa de fases da amostra D_reciclado_hidratado. Os círculos abertos representam os dados observados, a linha vermelha representa os valores calculados e a linha azul é a diferença entre os dados calculados e observados. As barras verticais representam as posições dos picos de cada fase.



Pelos gráficos de Rietveld apresentados, percebe-se que as amostras mais puras são as dos gessos B e C, com alto teor de compostos a base de sulfato de cálcio, enquanto os gessos A e D apresentaram alto teor de dolomita e algumas outras fases minoritárias como olivina (gesso A), calcita e quartzo (gessos A e D). No caso da amostra comercial do gesso D, o teor de dolomita supera 60% em massa, representando um material de baixíssima qualidade.

5.3 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

Todas as amostras de gessos foram submetidas a ensaios de análise termogravimétrica conduzidos conforme o procedimento descrito no capítulo 3. A massa de gesso utilizada nos ensaios variou de 17 a 35 mg. As amostras foram preparadas da mesma

forma como a descrita nos ensaios de DRXP.

Da Figura 92 e até a Figura 99 estão apresentadas as curvas resultantes dos ensaios de TG, bem como sua derivada, para todas as amostras: hemidratos comerciais (A_comercial, B_comercial, C_comercial e D_comercial), amostras recicladas (A_reciclado, B_reciclado, C_reciclado e D_reciclado), gessos comerciais hidratados (A_hidratado, B_hidratado, C_hidratado e D_hidratado) e amostras recicladas e hidratadas (A_reciclado_hidratado, B_reciclado_hidratado, C_reciclado_hidratado e D_reciclado_hidratado) e os teores de cada componente presente nos materiais para as duas metodologias (TG e AQF) estão apresentados na Tabela 36 e na Tabela 37.

Figura 92 – Curvas TG e suas derivadas (DTG) das amostras A_comercial e A_reciclado.

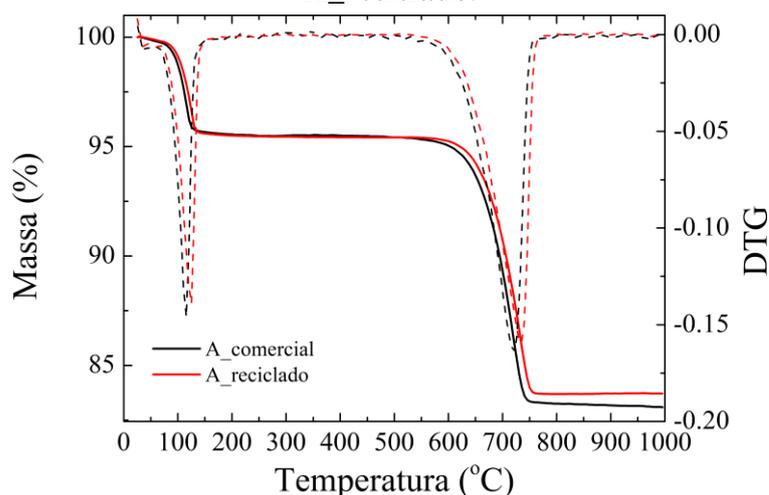


Figura 93 – Curvas TG e suas derivadas (DTG) das amostras B_comercial e B_reciclado.

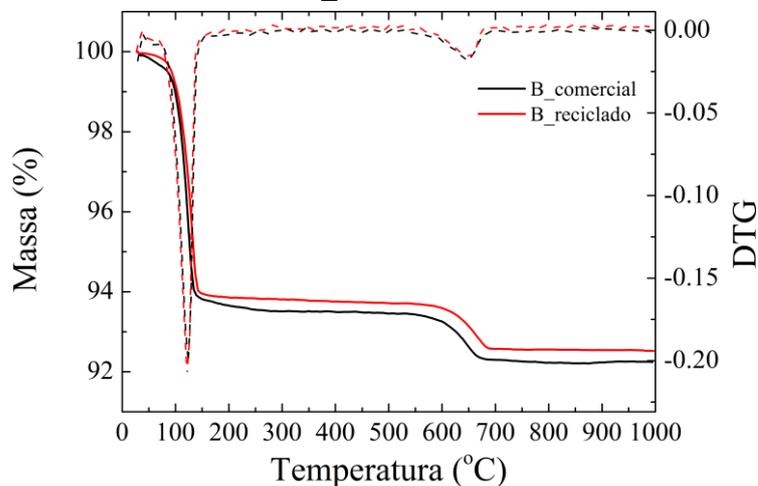


Figura 94 – Curvas TG e suas derivadas (DTG) das amostras C_comercial e C_reciclado.

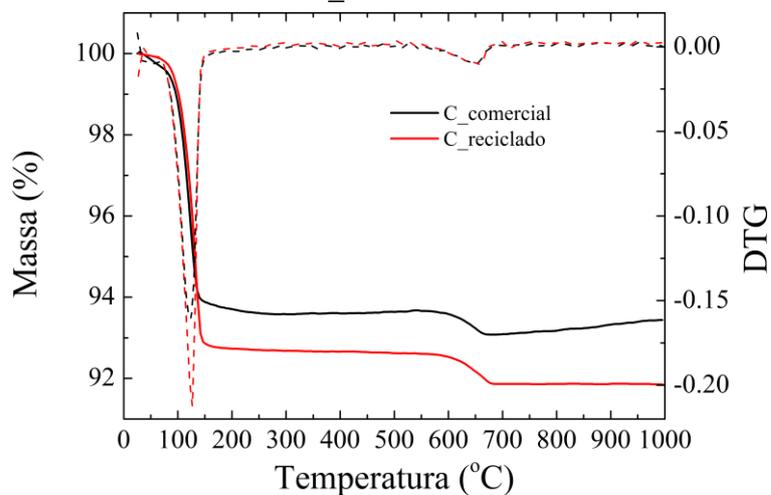


Figura 95 – Curvas TG e suas derivadas (DTG) das amostras D_comercial e D_reciclado.

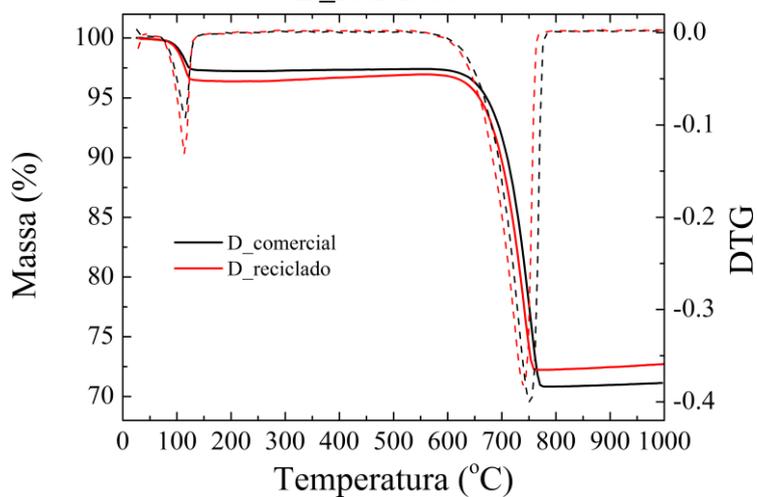


Figura 96 – Curvas TG e suas derivadas (DTG) das amostras A_hidratado e A_reciclado_hidratado.

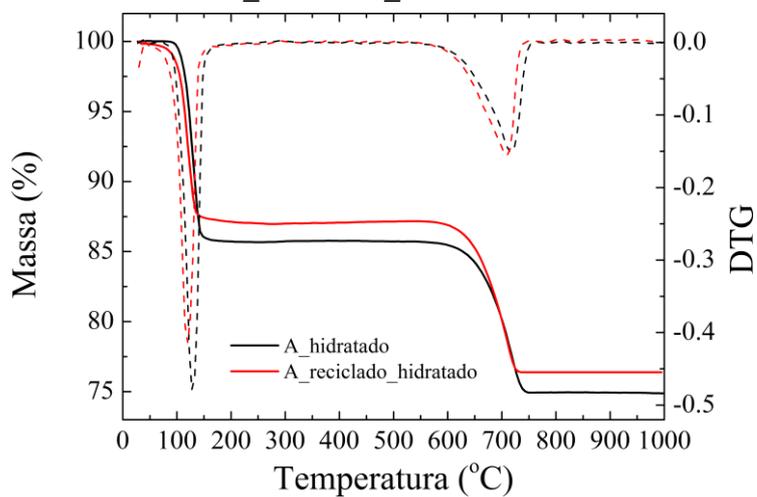


Figura 97 – Curvas TG e suas derivadas (DTG) das amostras B_hidratado e B_reciclado_hidratado.

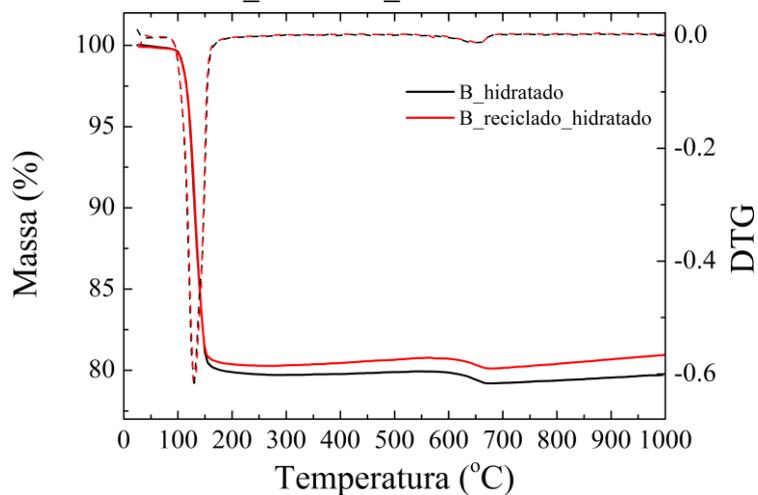


Figura 98 – Curvas TG e suas derivadas (DTG) das amostras C_hidratado e C_reciclado_hidratado.

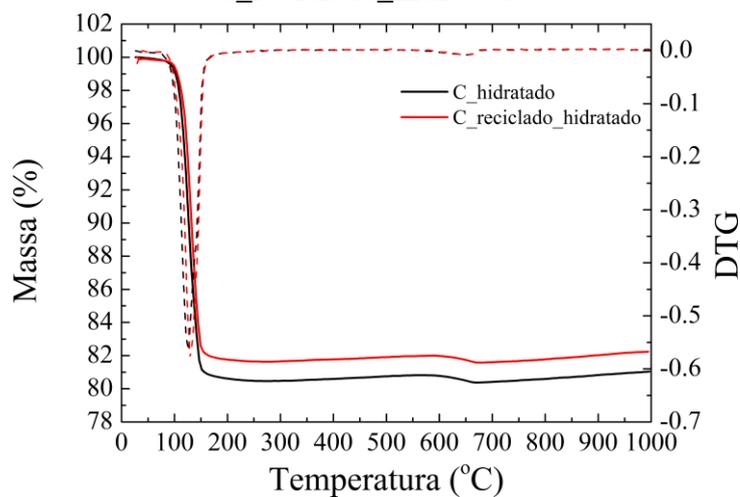
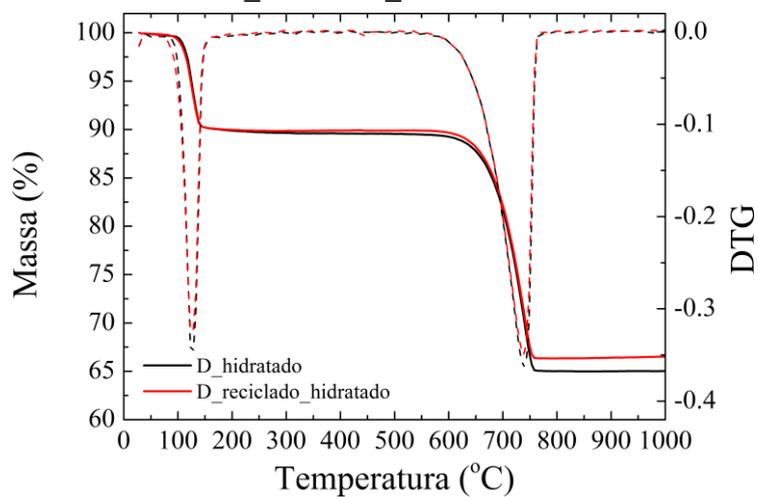


Figura 99 – Curvas TG e suas derivadas (DTG) das amostras D_hidratado e D_reciclado_hidratado.



Como pode ser observado da Figura 92 até a Figura 95, as curvas TG para os gessos comerciais e suas respectivas amostras recicladas quase não apresentaram diferenças. Entretanto, entre as diferentes amostras as diferenças de perda de massa tanto no primeiro (~125 °C) quanto no segundo evento (~635 °C para os gessos B e C e ~730 °C para os gessos A e D) foram significativas, indicando gessos com composições distintas.

De acordo com a metodologia proposta por Dweck e Lasota (1998), os teores dos compostos do gesso podem ser obtidos pela perda de massa registrada nos ensaios de TG. O teor de hemidrato pode ser calculado como $\Delta M_1/0,062$ e o teor de dihidrato como $\Delta M_1/0,2093$. Como os ensaios foram realizados em cadinho aberto, não é possível verificar a presença de hemidrato e dihidrato numa mesma amostra, então foi adotada a existência apenas de hemidrato nas amostras secas e dihidrato nas amostras hidratadas. A única exceção foi a amostra C_reciclado, que apresentou uma perda de massa no primeiro evento ($\Delta M_1 = 7,2\%$) maior que o percentual máximo de perda de massa correspondente à reação de perda de água do hemidrato (6,2%), indicando a presença de dihidrato na amostra relacionado ao valor excedente de 1,0%. Dessa forma, o cálculo dos teores de hemidrato e dihidrato seguiram a metodologia explicada a seguir.

Considerando que o dihidrato presente na amostra de gesso de construção (não hidratada) se transforma em hemidrato à temperatura de aproximadamente 125 °C, a perda de massa teórica da reação é de 15,7%, equivalente à perda de 1,5 molécula de água do dihidrato como exposto na Equação 11 (Equação 40), segundo Dweck e Lasota (1998).

$$D = \frac{\Delta M_1 - 6,2\%}{0,157} = \frac{7,2\% - 6,2\%}{0,157} = 6,4\% \quad \text{Equação 40}$$

Dessa forma, o teor de hemidrato pode ser calculado como mostra a Equação 41.

$$H = \frac{6,2 - 0,062 \cdot D}{0,062} = \frac{6,2\% - 0,062 \cdot 6,4\%}{0,062} = 93,6\% \quad \text{Equação 41}$$

Nota-se que neste procedimento é admitida apenas a presença de hemidrato e dihidrato na amostra, uma vez que a soma dos teores é igual a 100%. Entretanto, o gesso em questão possui 1,5% de dolomita (ver Tabela 39) e os teores de dihidrato e hemidrato devem ser corrigidos por um fator de 98,1% de acordo com a Equação 42 e a Equação 43.

$$D_{\text{corrigido}} = 0,985 \cdot 6,4\% = 6,3\%$$

Equação 42

$$H_{\text{corrigido}} = 0,985 \cdot 93,6\% = 92,2\%$$

Equação 43

Tabela 39 – Perdas de massa, temperatura dos eventos e teores dos compostos das amostras na forma de hemidrato (comerciais e recicladas) determinados por TG e AQF.

| Material | A | | B | | C | | D | |
|---|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | comercial | reciclado | comercial | reciclado | comercial | reciclado | comercial | reciclado |
| ΔM_1 (%) | 4,2 | 4,4 | 5,8 | 5,9 | 5,8 | 7,20 | 2,7 | 3,0 |
| T ₁ (°C) | 115,63 | 125,08 | 124,21 | 123,30 | 120,06 | 128,63 | 115,70 | 113,50 |
| ΔM_2 (%) | 12,2 | 11,7 | 1,1 | 1,1 | 0,6 | 0,7 | 26,6 | 24,6 |
| T ₂ (°C) | 720,63 | 735,08 | 644,21 | 653,30 | 650,06 | 658,63 | 750,70 | 738,50 |
| TG | | | | | | | | |
| CaSO ₄ ·2H ₂ O | - | 1,63 | - | - | - | 6,3 | - | - |
| CaSO ₄ ·0,5H ₂ O | 67,7 | 71,0 | 93,5 | 95,2 | 93,5 | 92,2 | 43,5 | 48,4 |
| MgCaC ₂ O ₆ | 25,6 | 24,5 | 2,3 | 2,3 | 1,3 | 1,5 | 55,8 | 51,6 |
| Outros | 6,7 | 4,5 | 4,2 | 2,5 | 5,2 | - | 0,7 | 0 |
| Impurezas | 32,3 | 29,0 | 6,5 | 4,8 | 6,5 | 1,5 | 56,5 | 51,60 |
| CaSO ₄ ·2H ₂ O | - | - | - | - | - | 5,4 | - | 4,0 |
| CaSO ₄ ·0,5H ₂ O | 59,9 | 63,9 | 93,8 | 95,1 | 91,2 | 90,3 | 36,7 | 35,0 |
| CaSO ₄ | 5,5 | 2,4 | 4,1 | 2,8 | 7,7 | 3,3 | 1,3 | 0,6 |
| Sulfatos | 65,4 | 66,3 | 97,8 | 97,9 | 98,9 | 99,0 | 38,0 | 39,6 |
| AQF | | | | | | | | |
| MgCaC ₂ O ₆ | 29,1 | 27,1 | 2,2 | 2,1 | 1,1 | 1,0 | 61,1 | 59,5 |
| CaCO ₃ | 4,5 | 4,8 | - | - | - | - | 0,3 | 0,3 |
| Carbonatos | 33,6 | 31,9 | 2,2 | 2,1 | 1,1 | 1,0 | 61,4 | 59,8 |
| Outros | 1,0 | 1,8 | - | - | - | - | 0,6 | 0,6 |
| Impurezas | 34,6 | 33,7 | 2,2 | 2,1 | 1,1 | 1,0 | 62,0 | 60,4 |
| TG x AQF | | | | | | | | |
| Fases sulfato _{TG} – Fase sulfato _{AQF} | 2,3 | 4,7 | -4,3 | -0,8 | -5,4 | -4,6 | 5,5 | 8,8 |
| Fases carbonato _{TG} – Fase carbonato _{AQF} | -8 | -7,4 | 0,1 | 0,2 | 0,2 | 0,9 | -5,6 | -8,2 |

Assim como observado nos gráficos de Rietveld apresentados na seção 5.2, a composição dos 4 gessos em estudo neste capítulo é bastante diferente. Os únicos gessos semelhantes são o B e o C. Os gessos A e D apresentaram alto teor de impurezas, tanto pela TG (32,3% e 56,5%, respectivamente) quanto pela AQF (34,6% e 62,0%, respectivamente), sinalizando a baixa qualidade dos materiais. O processo de reciclagem não gerou variações significativas nas frações em massa dos principais compostos (a base de sulfato de cálcio – gipsita, bassanita e anidrita) determinados pela TG. Para a AQF, percebem-se variações

principalmente nos teores de anidrita após a reciclagem, indicando que esta fase foi hidratada durante o processo. Entretanto, o teor de sulfatos é constante entre as amostras comerciais e recicladas para esta técnica. Entre as técnicas, os teores de compostos a base de sulfato de cálcio e os carbonatos variaram de maneira diferente entre as amostras, como observado pelos valores Fases sulfato_{TG} – Fases sulfato_{AQF} e Fases carbonato_{TG} – Fases carbonato_{AQF} da Tabela 39, sendo que a maior variação nos dois valores ocorreu para o gesso D. As amostras C_reciclado e D_reciclado, apresentaram a presença de gipsita, sendo que para a D_reciclado a sensibilidade do ensaio de TG não permitiu essa verificação. A presença de gipsita nestas amostras revela que a calcinação não foi eficiente, uma vez que parte do material não se tornou aglomerante.

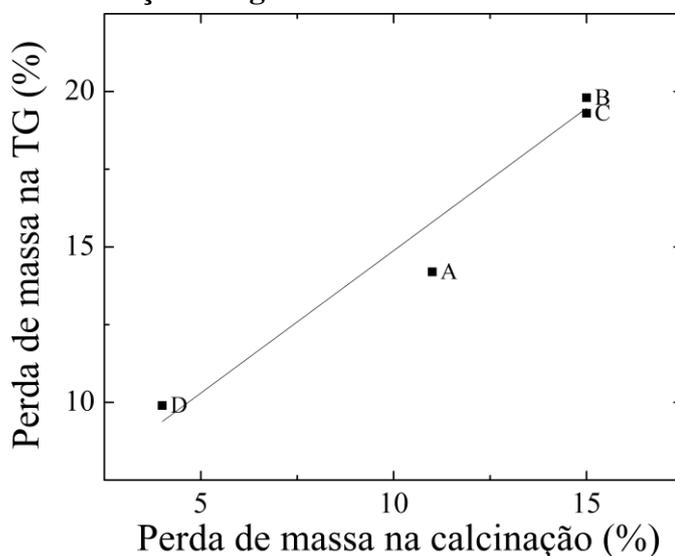
Tabela 40 – Perdas de massa, temperatura dos eventos e teores dos compostos das amostras na forma de dihidrato (comerciais e recicladas hidratadas) determinados por TG e AQF.

| Material | A | | B | | C | | D | |
|---|-----------|----------------------|-----------|----------------------|-----------|----------------------|-----------|----------------------|
| | hidratado | reciclado_ hidratado |
| ΔM_1 (%) | 14,2 | 12,8 | 19,8 | 19,5 | 19,3 | 18,2 | 9,9 | 9,9 |
| T ₁ (°C) | 127,56 | 125,08 | 129,96 | 128,06 | 126,58 | 129,42 | 128,14 | 128,13 |
| ΔM_2 (%) | 10,8 | 10,8 | 1,1 | 1,1 | 0,6 | 0,6 | 24,5 | 23,7 |
| T ₂ (°C) | 717,56 | 735,08 | 649,96 | 653,06 | 656,58 | 659,42 | 738,14 | 738,13 |
| TG | | | | | | | | |
| CaSO ₄ ·2H ₂ O | 67,8 | 61,2 | 94,6 | 93,2 | 92,2 | 87,0 | 47,3 | 47,3 |
| CaSO ₄ ·0,5H ₂ O | - | - | - | - | - | - | - | - |
| MgCaC ₂ O ₆ | 22,6 | 22,6 | 2,3 | 2,3 | 1,3 | 1,3 | 51,4 | 49,7 |
| Outros | 9,6 | 16,2 | 3,1 | 4,5 | 6,5 | 11,7 | 1,3 | 3,0 |
| Impurezas | 32,2 | 38,8 | 5,4 | 6,8 | 7,8 | 13,0 | 52,7 | 52,7 |
| AQF | | | | | | | | |
| CaSO ₄ ·2H ₂ O | 69,7 | 68,1 | 97,3 | 97,5 | 97,8 | 98,2 | 39,5 | 38,4 |
| CaSO ₄ ·0,5H ₂ O | 0,5 | 3,9 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,5 | - | 1,8 |
| CaSO ₄ | 1,1 | 1,8 | 1,1 | 0,7 | 1,2 | 0,8 | 0,5 | 0,7 |
| Sulfatos | 71,3 | 73,8 | 98,8 | 98,6 | 99,4 | 99,5 | 40,0 | 40,9 |
| MgCaC ₂ O ₆ | 24,2 | 22,9 | 1,2 | 1,4 | 0,6 | 0,5 | 59,1 | 57,8 |
| CaCO ₃ | 3,7 | 2,8 | - | - | - | - | 0,6 | 1,1 |
| Carbonatos | 27,9 | 25,7 | 1,2 | 1,4 | 0,6 | 0,5 | 59,7 | 58,9 |
| Outros | 0,8 | 0,5 | - | - | - | - | 0,3 | 0,2 |
| Impurezas | 28,7 | 26,2 | 1,2 | 1,4 | 0,6 | 0,5 | 60,0 | 59,1 |
| TG x AQF | | | | | | | | |
| Fases sulfato _{TG} – Fase sulfato _{AQF} | -3,5 | -12,6 | -4,2 | -5,4 | -7,2 | -12,5 | 7,3 | 6,4 |
| Fases carbonato _{TG} – Fase carbonato _{AQF} | -5,3 | -3,1 | 1,1 | 0,9 | 0,7 | 0,8 | -8,3 | -9,2 |

Como era esperado, os gessos com maiores teores de bassanita – B e C – apresentaram os maiores teores de gipsita, tanto pela TG quanto pela AQF. Porém, pela TG, os gessos A e C apresentaram diferenças entre as amostras hidratadas e recicladas e hidratadas, com menores teores de gipsita após a hidratação do gesso reciclado (6,5% e 5,2% respectivamente). Os teores de carbonatos permaneceram praticamente constantes tanto na TG quanto na AFQ, porém se mostraram diferentes entre as técnicas, já que para a TG se considerou apenas a presença de dolomita e as amostras A e D também contêm calcita em sua composição. Pela AQF foi identificada a presença de bassanita, exceto para a amostra D_hidratado (bassanita), sendo que o maior teor ocorreu na amostra A_reciclado_hidratado, sugerindo uma hidratação menos eficiente dessa amostra. O teor de anidrita, pela AQF, reduziu para os gessos B e C após a reciclagem, permaneceu constante para o gesso D, mas aumentou para o gesso A, provavelmente pelo mesmo motivo que causou o aumento da bassanita.

Na Figura 100 estão relacionadas as perdas de massa obtidas nos ensaios de TG com as perdas de massa obtidas na calcinação dos gessos comerciais hidratados. Nota-se uma relação linear entre os valores, indicando que a perda de massa na calcinação do resíduo permite inferir a qualidade do material do ponto de vista do teor de hemidrato: quanto maior a perda de massa do gesso hidratado, maior o teor de hemidrato e, conseqüentemente, menor o teor de impurezas presente no material, uma vez que a temperatura de calcinação do gesso (entre 150 °C e 170 °C) é menor que a temperatura de composição dos carbonatos (> 650 °C), que são as principais impurezas encontradas nas amostras estudadas. Dessa forma, é possível ter uma estimativa da qualidade do material de maneira prática e rápida.

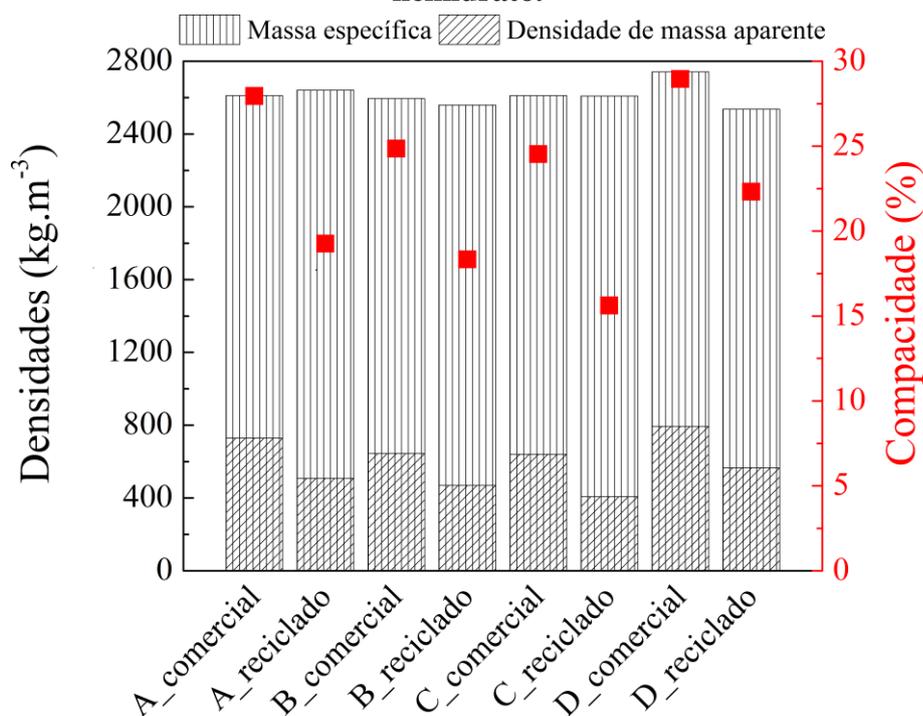
Figura 100 – Relação entre as perdas de massa (%) obtidas pelos ensaios de TG e pela calcinação dos gessos comerciais hidratados.



5.4 Densidade de massa aparente, massa específica e compacidade

A densidade de massa aparente dos gessos na forma de hemidrato (comerciais e reciclados) foi determinada de acordo com a NBR 12127 (ABNT, 1991b), conforme descrito no apêndice A.3 Densidade de massa aparente e o ensaio para determinação da massa específica dos mesmos materiais foi realizado de acordo com a NBR NM 23 (ABNT, 2000), como descrito no apêndice A.4 Massa específica. Os resultados médios de três determinações, bem como da compacidade – relação entre a densidade de massa aparente e massa específica – encontram-se na Figura 101.

Figura 101 – Densidade de massa aparente (listras diagonais), massa específica (listras verticais) e compacidade (quadrados vermelhos) das amostras de gesso na forma de hemidrato.



Como pode ser observado, os gessos apresentam massa específica média de $2600 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, valor coerente com a massa específica do hemidrato ($2630 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$), exceto a amostra D_comercial com o valor de $2740 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, devido provavelmente ao alto teor de dolomita com massa específica de $2860 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, sendo o único a apresentar alteração significativa desta propriedade após o processo de reciclagem, uma vez que a massa específica da amostra D_reciclado foi de $2536 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ – uma redução de 7,4%.

Já a densidade de massa aparente reduziu bastante para todos os gessos após o

processo de reciclagem: 30% para o gesso A, 27% para o gesso B, 36% para o gesso C e 29% para o gesso D, o que se refletiu na perda de compacidade para todas as amostras. Com isso, supõe-se que o gesso reciclado se torne mais poroso que o gesso comercial que lhe deu origem.

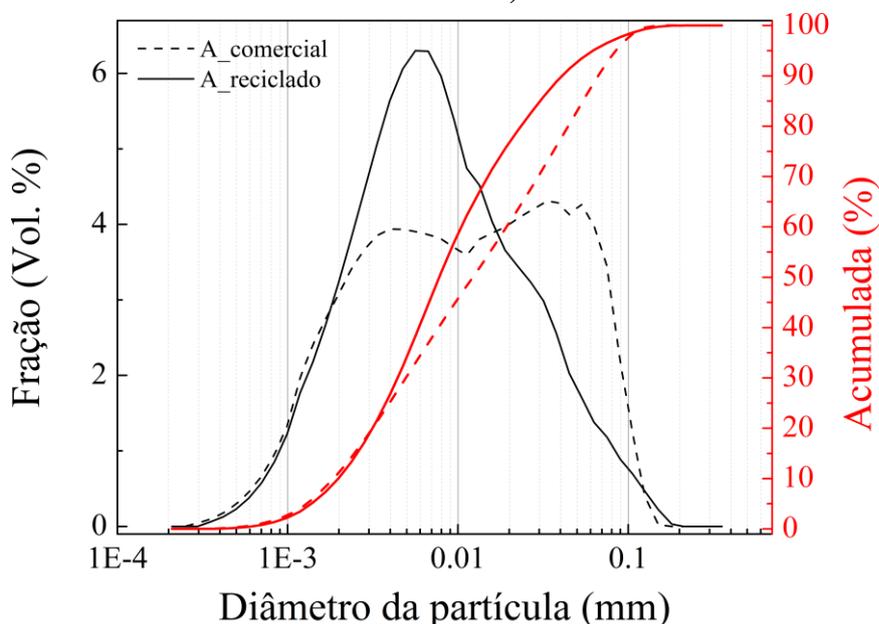
Além disso, apenas as amostras A_comercial e D_comercial atenderam às especificações de massa unitária ($>700 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) da norma brasileira NBR 13207 (ABNT, 1994).

5.5 Distribuição granulométrica e área superficial específica (BET)

Os ensaios para a determinação da distribuição granulométrica das partículas foram conduzidos de acordo como o procedimento descrito nos capítulos 3 e 4.

As curvas de distribuição granulométrica dos gessos na forma de hemidrato (comerciais e reciclados) estão mostradas da Figura 102 à Figura 105 e os valores de diâmetro médio (D_{50}), amplitude da distribuição ($D_{90} - D_{10}$) e área superficial volumétrica teórica (VSA¹⁵) encontram-se na Tabela 41.

Figura 102 – Distribuição granulométrica do gesso A na forma de hemidrato (comercial e reciclado).



¹⁵ VSA é a área superficial volumétrica ($\text{m}^2\cdot\text{cm}^{-3}$) calculada a partir do produto entre a área superficial específica teórica e a densidade da partícula (OLIVEIRA I. R.; STUDART A. R.; PILEGGI, 2000).

Figura 103 – Distribuição granulométrica do gesso B na forma de hemidrato (comercial e reciclado).

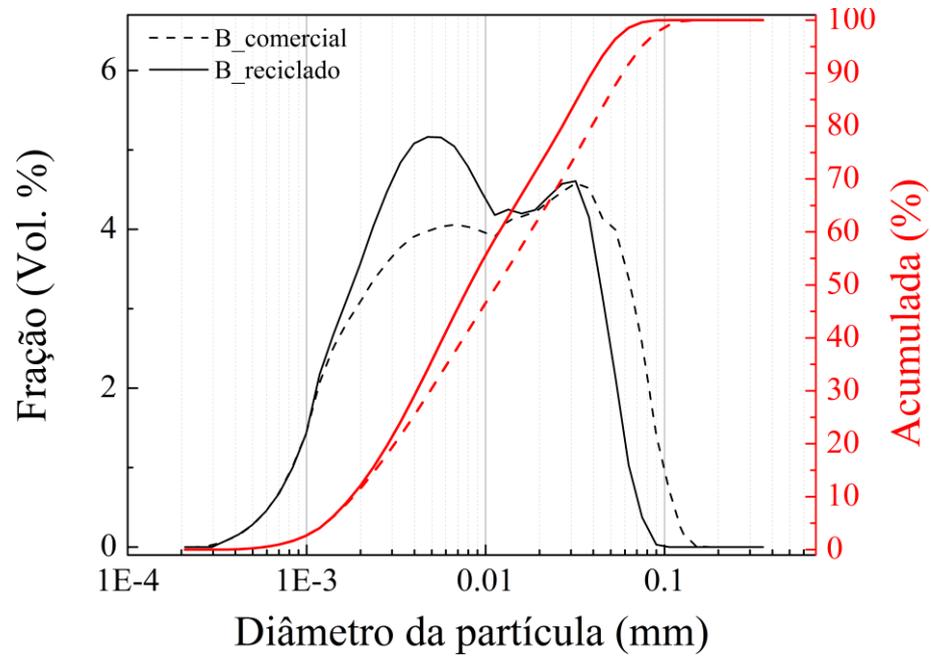


Figura 104 – Distribuição granulométrica do gesso C na forma de hemidrato (comercial e reciclado).

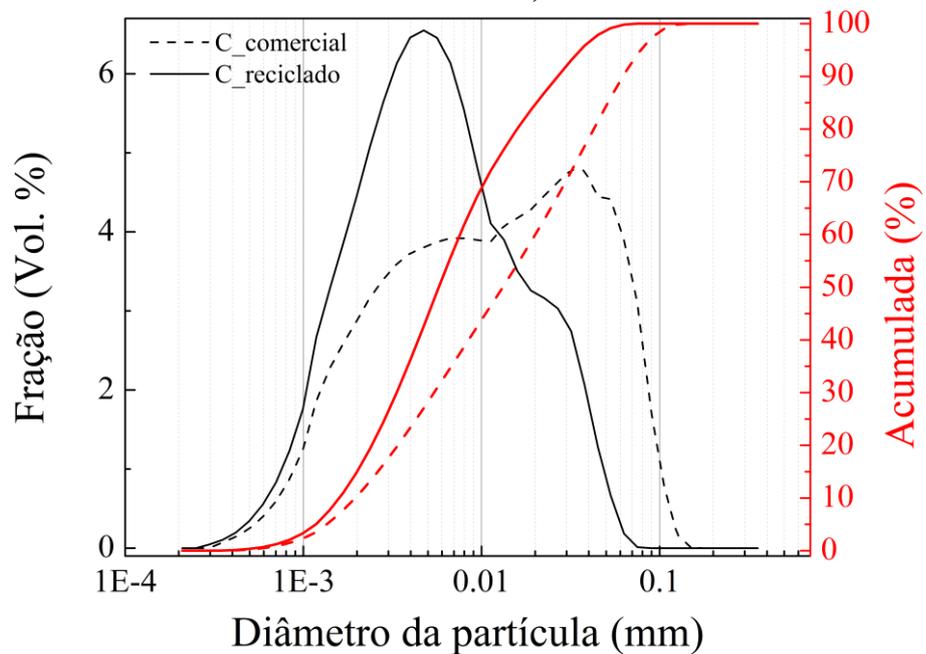


Figura 105 – Distribuição granulométrica do gesso D na forma de hemidrato (comercial e reciclado).

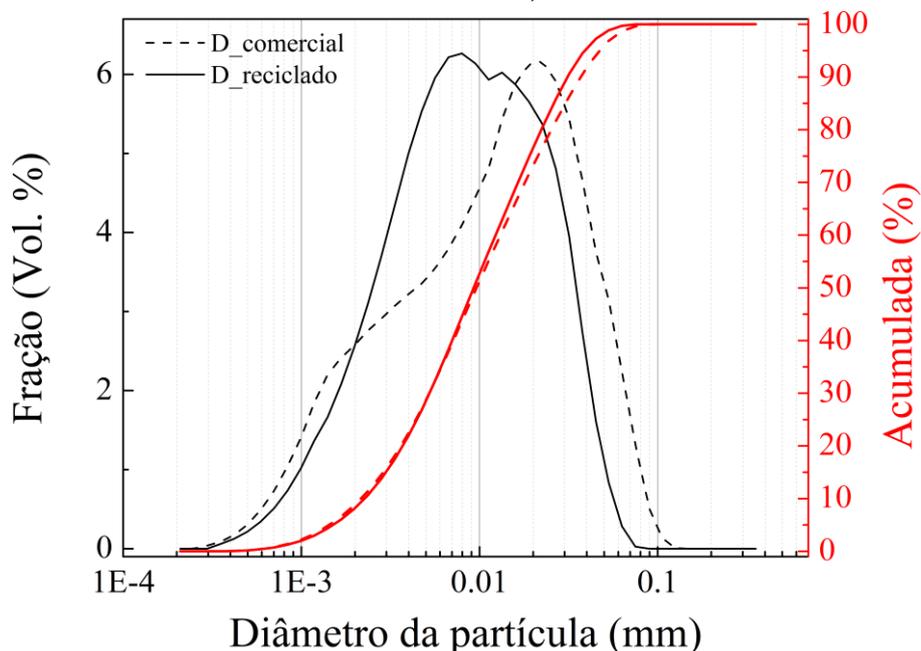


Tabela 41 – Valores de diâmetro médio (D_{50}), amplitude da distribuição ($D_{90} - D_{10}$) e área superficial volumétrica teórica (VSA) dos gessos comerciais e reciclados.

| Material | D_{50} (μm) | D_{10} (μm) | D_{90} (μm) | $D_{90} - D_{10}$ | VSA ($\text{m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$) |
|-------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|-------------------|---|
| A_comercial | 12,29 | 1,86 | 66,79 | 64,93 | 1,21 |
| A_reciclado | 7,878 | 1,98 | 41,08 | 39,1 | 1,29 |
| B_comercial | 11,64 | 1,82 | 58,66 | 56,84 | 1,22 |
| B_reciclado | 8,15 | 1,78 | 39,36 | 37,58 | 1,35 |
| C_comercial | 13,20 | 1,95 | 62,19 | 60,24 | 1,13 |
| C_reciclado | 5,76 | 1,59 | 26,72 | 25,13 | 1,64 |
| D_comercial | 13,70 | 1,89 | 47,33 | 45,44 | 1,16 |
| D_reciclado | 9,27 | 2,27 | 31,22 | 28,95 | 1,15 |

As distribuições granulométricas mostram que, para todos os gessos, o processo de moagem foi eficiente, uma vez que todas as amostras mantiveram comportamentos semelhantes frente aos valores de porcentagem acumulada (curvas vermelhas – eixo y à direita dos gráficos), o que pode ser observado pelo deslocamento da curva de porcentagem acumulada para a esquerda ou tiveram redução nos seus tamanhos médios de partícula (D_{50}). Esse fato também pode ser comprovado pela redução dos valores de amplitude de distribuição após a reciclagem, já que a diferença entre os tamanhos das partículas é menor. Além disso, a área superficial volumétrica aumentou para todos os gessos após a reciclagem, exceto para o gesso D: 6% para o gesso A, 10,6% para o gesso B e 45% para o gesso C, indicando um aumento na finura destes materiais.

Para a determinação da área superficial específica pelo método foi utilizado o mesmo procedimento adotado nos capítulos 3 e 4. Os resultados se encontram na Tabela 42.

Tabela 42 – Área superficial específica (BET) das amostras de gesso na forma de hemidrato.

| BET (m².g⁻¹) | A | B | C | D |
|---|----------|----------|----------|----------|
| comercial | 1,79 | 2,66 | 2,45 | 1,59 |
| reciclado | 3,95 | 5,98 | 3,46 | 1,48 |

De maneira geral, observa-se uma tendência de aumento na finura dos gessos após o processo de reciclagem, que já era esperado pelos resultados de distribuição granulométrica, exceto para o resultado de BET da amostra D, que apresentou uma pequena redução após a reciclagem, seguindo a tendência dos resultados de VSA da Tabela 41. Esse aumento na área superficial específica pode estar relacionado à microporosidade presente no material, já que os microporos possuem elevada área superficial interna e, se presentes em grande quantidade, contribuem expressivamente para o aumento da área superficial específica (GREGG; SING, 1982). Esse fato corrobora a discussão acerca da redução da massa aparente e da compactidade devido ao aumento da porosidade do material. A partir dos dados de BET foi estimada a distribuição de volume de poros (ΣV_p) em função de seu diâmetro com base na metodologia proposta por Lippens e Boer (1965) e Sing (1969)¹⁶ apud Cessa (2008) e os gráficos estão expostos da Figura 106 até a Figura 109.

¹⁶ SING, K.S.W. Utilisation of adsorption data in the BET region. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON SURFACE AREA DETERMINATION, London, 1969. Proceedings. London, 1969. p.25-43.

Figura 106 – Distribuição do volume de poros em função do diâmetro para as amostras A_comercial e A_reciclado.

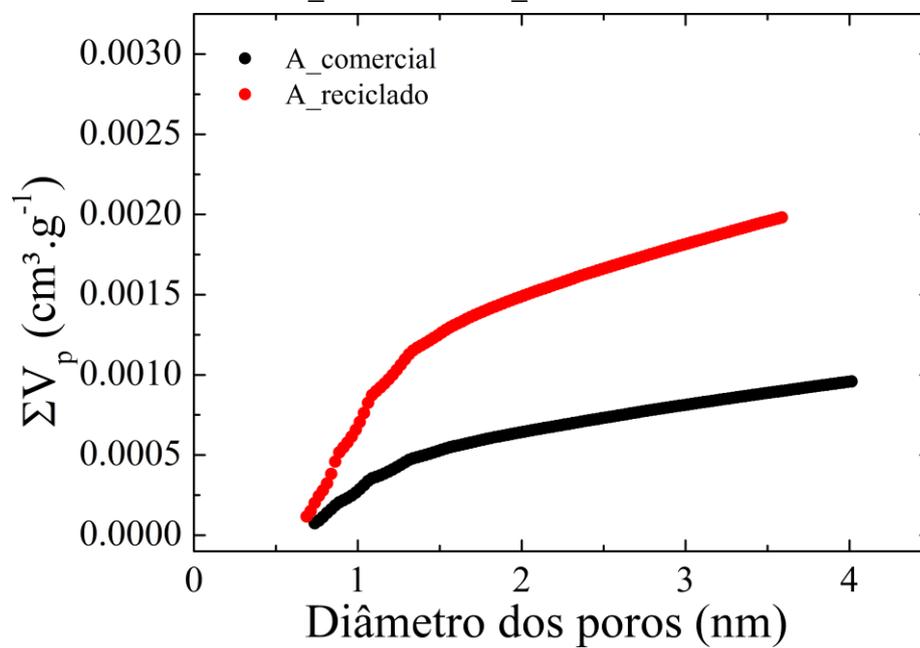


Figura 107 – Distribuição do volume de poros em função do diâmetro para as amostras B_comercial e B_reciclado.

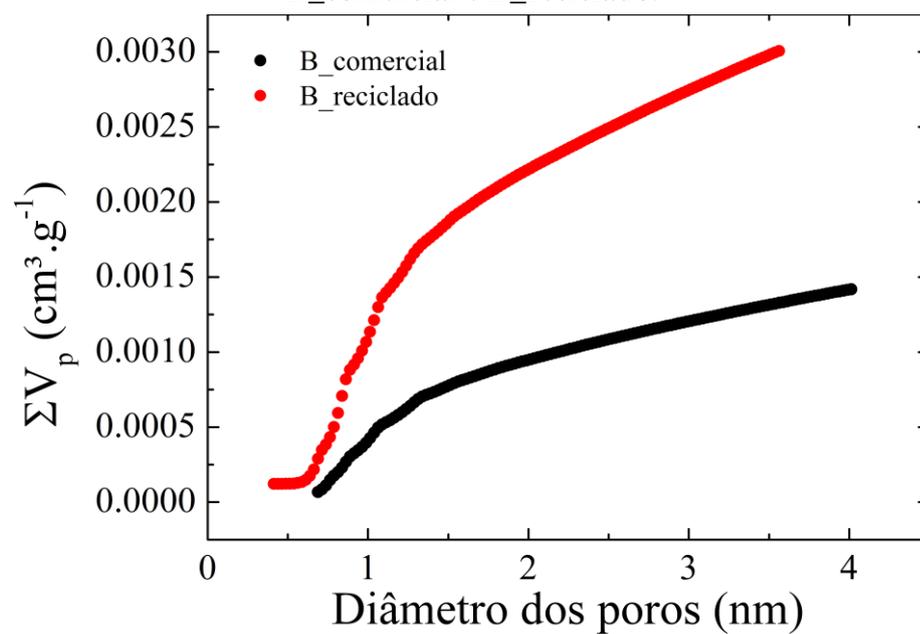


Figura 108 – Distribuição do volume de poros em função do diâmetro para as amostras C_comercial e C_reciclado.

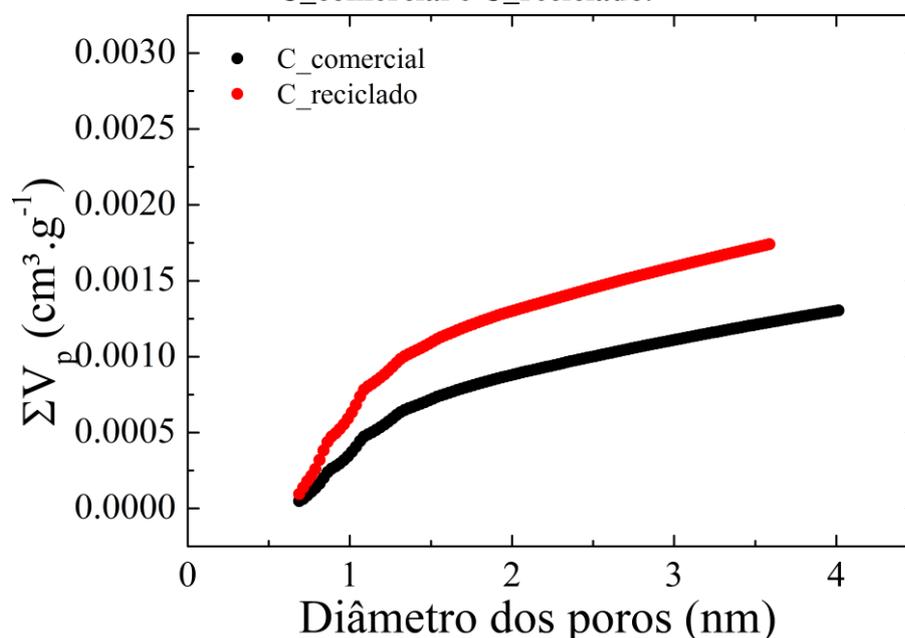
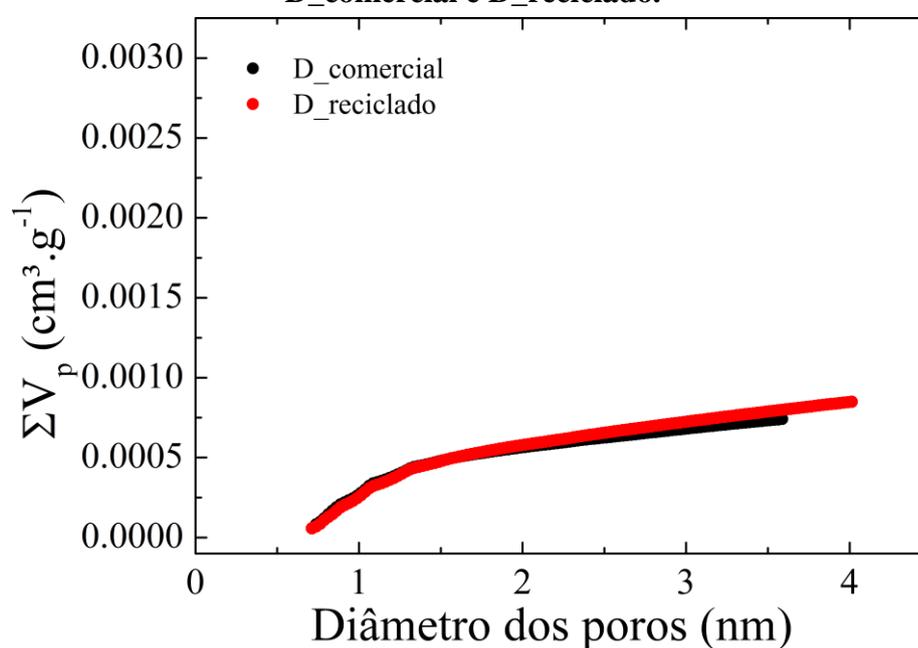


Figura 109 – Distribuição do volume de poros em função do diâmetro para as amostras D_comercial e D_reciclado.

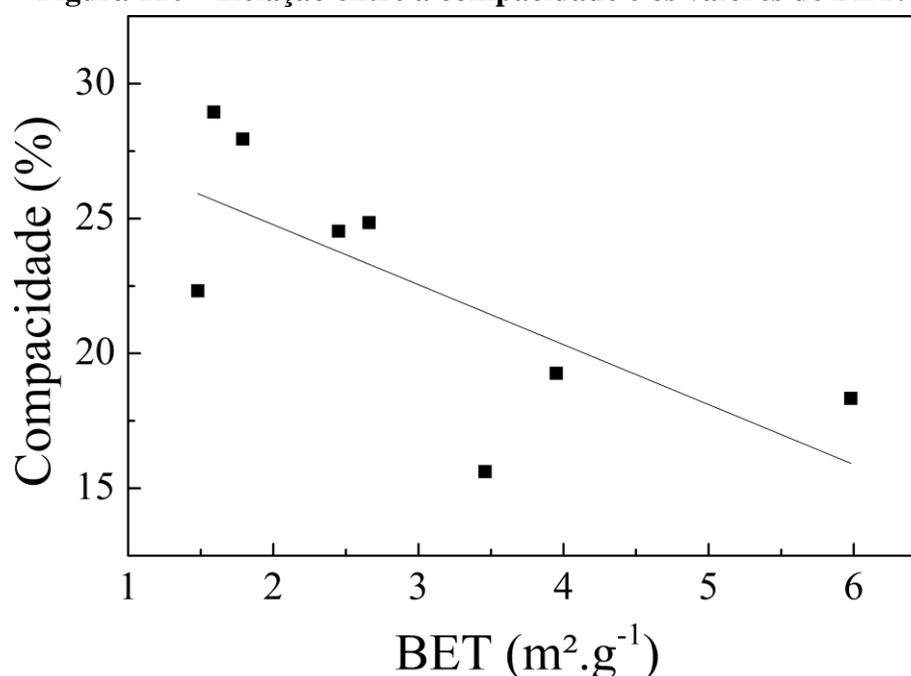


Observa-se que após a reciclagem a microporosidade dos gessos A, B e C aumentou e o efeito foi mais significativo para o gesso B, justificando o elevado incremento nos valores de área superficial específica verificados pelo ensaio de BET. Apenas o gesso D não sofreu influência da reciclagem quanto ao aumento da microporosidade presente nas partículas do material, o que fica comprovado pelo gráfico da Figura 109. Porém, como este material

apresenta um teor elevado de impurezas, principalmente dolomita, que é um material mais duro que a bassanita, como já explicado, é provável que tenha ocorrido aumento da porosidade interna da bassanita após a reciclagem, mas, por estar presente em baixos teores, não tenha causado impacto nos resultados de BET e microporosidade.

A Figura 110 apresenta a relação entre a compactidade e a área superficial específica (BET) das amostras. É possível observar uma tendência de que quanto maior o valor de BET, menor a compactidade, comprovando o aumento da porosidade nas amostras mais finas.

Figura 110 – Relação entre a compactidade e os valores de BET.



Como a área superficial específica se comporta de maneira praticamente inversa à compactidade, pode-se estimar, de maneira prática, a finura do material reciclado a partir da sua compactidade, cuja determinação é mais simples e não necessita de equipamentos sofisticados para ser determinada.

5.6 Consistência da pasta – *mini-slump*

A consistência das pastas de gesso foi avaliada pelo ensaio de *mini-slump* descrito no apêndice B.2 Consistência da pasta – *mini-slump*. Para tanto, as pastas com os gessos comerciais e reciclados foram preparadas de acordo com a metodologia já descrita. Todas as amostras comerciais apresentaram fluidez, como pode ser observado na Figura 111 e os

resultados estão apresentados na Tabela 43.

Figura 111 – Ensaio de consistência das pastas de gesso comercial por *mini-slump*: a) A_comercial, b) B_comercial, c) C_comercial e d) D_comercial.

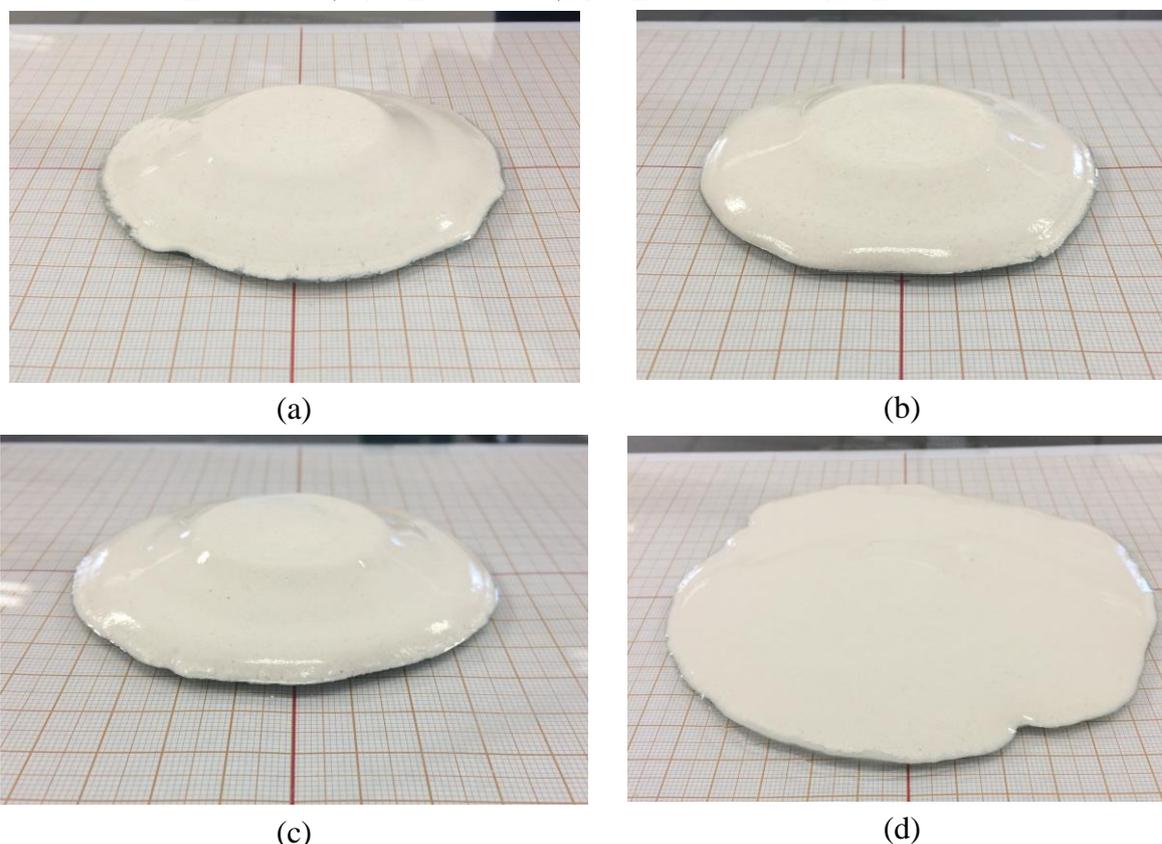


Tabela 43 – Resultados de consistência das pastas de gesso comercial por *mini-slump*.

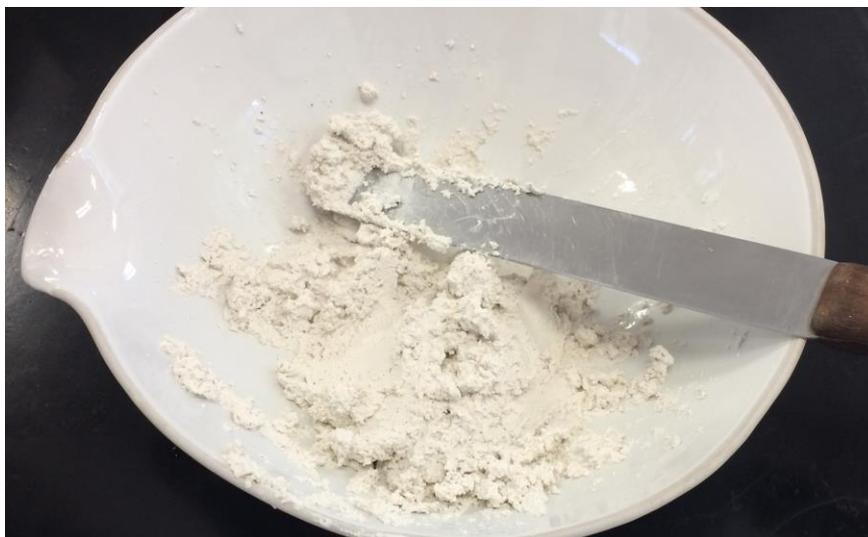
| Material | Consistência (cm) |
|-----------------|--------------------------|
| A_comercial | 9,24 |
| B_comercial | 8,70 |
| C_comercial | 9,07 |
| D_comercial | 13,0 |

A pasta preparada com o gesso D_comercial apresentou maior fluidez, enquanto as outras mantiveram uma consistência parecida. Os valores estão consistentes com os apresentados por Munhoz (2008) para pastas de gesso preparadas com relação a/g de 0,70 e por Pinheiro (2011) para pastas de gesso com 80% de água.

Porém, durante a preparação das pastas de gesso reciclado das amostras A, B e C o material já apresentou aumento de viscosidade praticamente instantâneo, não sendo possível a moldagem do tronco-cone, como se observa na pasta de gesso B_reciclado da Figura 112. Toda a água pareceu ser absorvida pelo material antes da mistura, o que pode estar relacionado ao

aumento da porosidade relatado anteriormente.

Figura 112 – Pasta recém preparada do gesso B_reciclado.

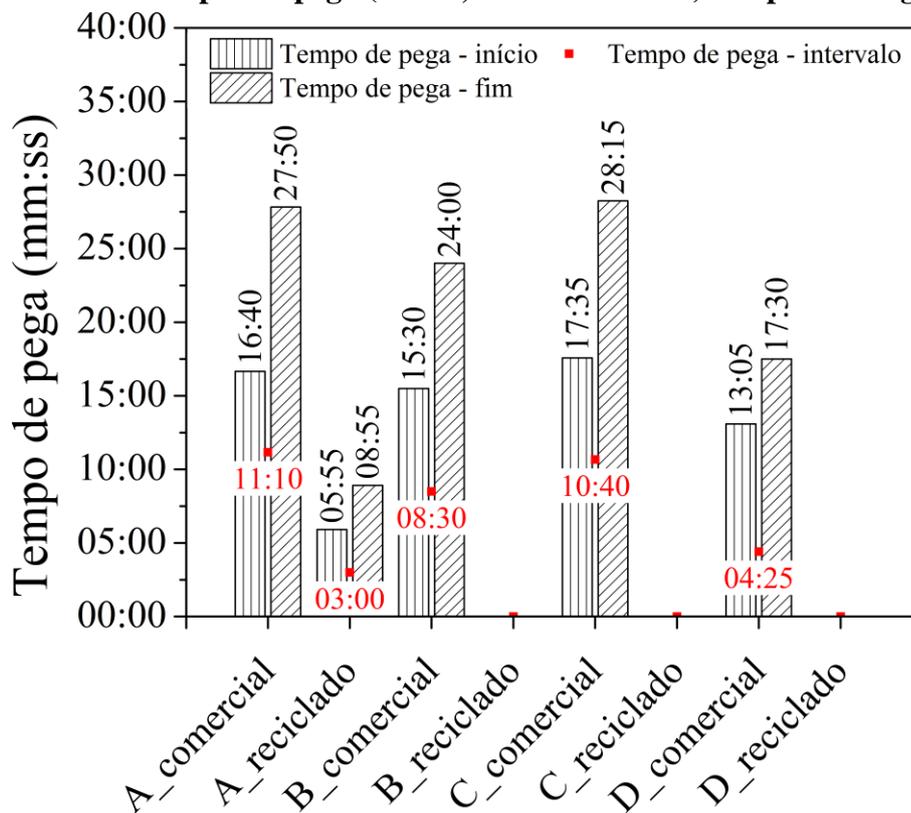


Estes resultados estão consistentes com o estudo de Ye et al. (2011), que verificaram que as pastas preparadas com gessos mais finos necessitavam de maior quantidade de água para atingir a consistência normal que as pastas preparadas com o material mais grosso. Rossetto et al. (2015) também não conseguiram determinar a consistência de pastas de gessos reciclados, calcinados durante diferentes períodos a 150 °C, preparadas com relações *a/g* iguais a 0,70 e 0,80.

5.7 Tempo de pega

O tempo de pega dos gessos comerciais e reciclados foram determinados de acordo com a norma NBR 12128 (ABNT, 1991a), como descrito no apêndice B.3 Tempo de pega ,e os resultados estão exibidos na Figura 113. Durante a produção das pastas de gesso recicladas, todas as amostras se apresentaram mais difíceis de misturar, como verificado pela consistência discutida no item 5.6.

Figura 113 – Tempos de pega (inicial, final e intervalo) das pastas de gesso.



Apenas o gesso A_reciclado permitiu a medida dos tempos de pega inicial e final. Os gessos B_reciclado e C_reciclado endureceram rapidamente e não foi possível realizar a medida. A amostra D_reciclado não apresentou tempo de fim de pega, ou seja, não endureceu. Uma explicação é o alto teor de impurezas da amostra, sugerindo a impossibilidade de reciclagem do gesso D.

Como os ensaios de tempo de pega não permitiram avaliar de maneira adequada esta propriedade dos materiais reciclados devido à sua alta reatividade e absorção da água durante a produção da pasta, tornou-se importante avaliar o calor de hidratação como será visto a seguir.

5.8 Cinética de temperatura

A cinética de temperatura dos gessos foi medida seguindo a metodologia exposta no apêndice B.4 Cinética de temperatura. A massa total das pastas foi mantida constante em 100 g, composta por 62,5 g de gesso e 37,5 g de água em temperatura ambiente (relação $a/g = 60\%$). Os gráficos de temperatura em função do tempo estão exibidos da Figura 114 até a Figura 117. As medidas das pastas de gesso comercial se iniciaram após 5 minutos do contato

do gesso com a água e as de gesso reciclado após 2 minutos. Mesmo assim, não foi possível medir a etapa de indução do material reciclado, indicando novamente que a reação do gesso reciclado com água é instantânea.

Figura 114 – Gráficos de temperatura em função do tempo das pastas do gesso A_comercial e A_reciclado.

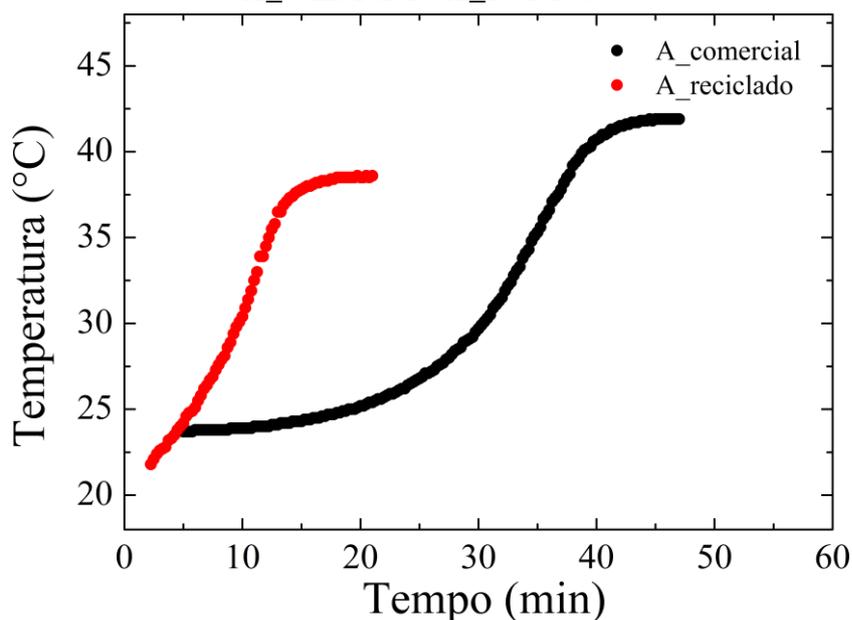


Figura 115 – Gráficos de temperatura em função do tempo das pastas do gesso B_comercial e B_reciclado.

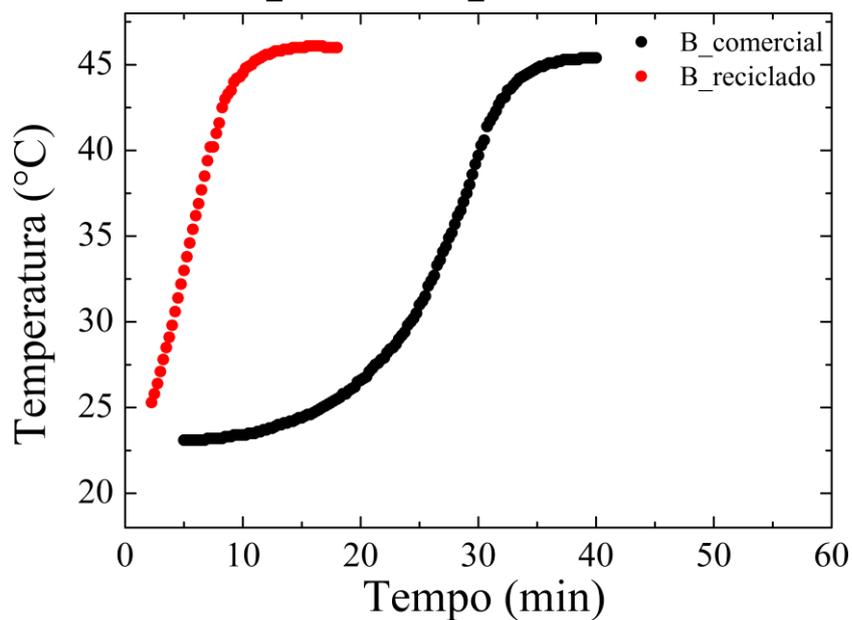


Figura 116 – Gráficos de temperatura em função do tempo das pastas do gesso C_comercial e C_reciclado.

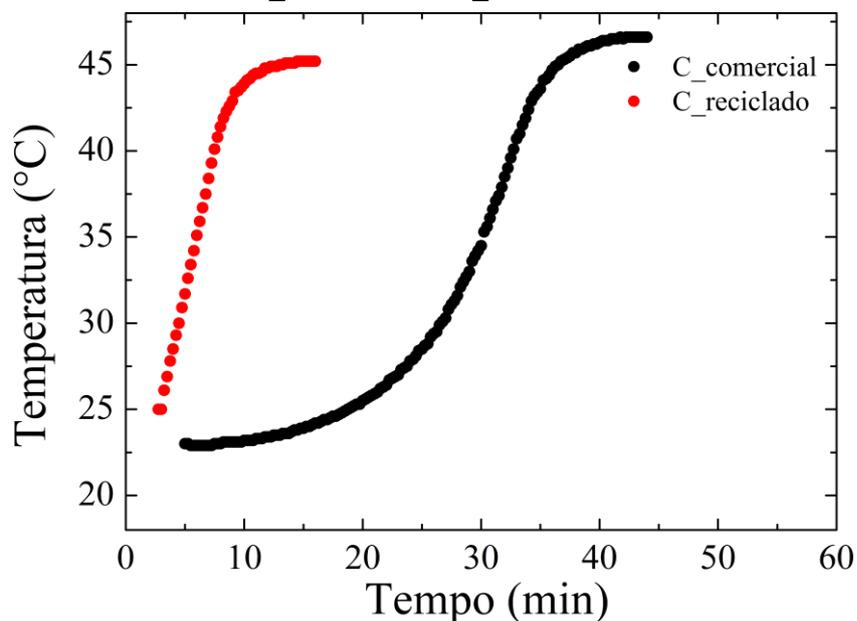
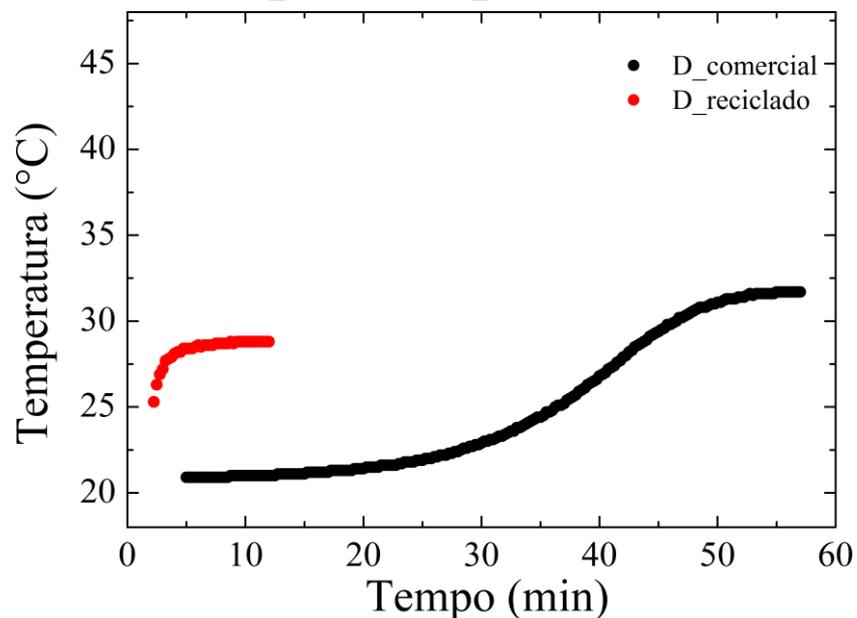


Figura 117 – Gráficos de temperatura em função do tempo das pastas do gesso D_comercial e D_reciclado.



Na Tabela 44 estão resumidos os valores de período de indução, definido por Ridge (1959) como o tempo necessário para que a taxa de aumento da temperatura exceda $0,1 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, a temperatura máxima atingida pelo material ($T_{m\acute{a}x}$) e o tempo para atingir a temperatura máxima.

Tabela 44 – Estimativa do período de indução, da temperatura máxima atingida no ensaio de cinética de temperatura e do tempo decorrido para atingir a temperatura máxima.

| Material | Período de indução (min:seg) | T_{máx} (°C) | Tempo para atingir T_{máx} (min:seg) |
|-----------------|---|-----------------------------|---|
| A_comercial | 12:15 | 41,9 | 45:00 |
| A_reciclado | * | 38,6 | 18:00 |
| B_comercial | 10:15 | 45,4 | 38:45 |
| B_reciclado | * | 46,0 | 15:30 |
| C_comercial | 9:45 | 46,6 | 42:15 |
| C_reciclado | * | 45,2 | 14:30 |
| D_comercial | 22:45 | 31,7 | 55:00 |
| D_reciclado | * | 28,8 | 9:15 |

* não foi possível determinar

Apesar de o gesso D_reciclado apresentar uma estabilização na temperatura após 55 min de ensaio, indicando que o tempo de pega havia sido finalizado, o material não endureceu completamente e apresentou umidade após o final do ensaio, ao contrário do que aconteceu para todas as outras amostras. Os gessos B e C se mostraram muito semelhantes quanto à cinética de temperatura, tanto para as amostras comerciais quanto para as recicladas.

Não foi possível realizar a determinação do tempo de indução das amostras recicladas, já que a taxa de aumento da temperatura desses gessos logo no início do ensaio (entre 2 e 3 minutos) já havia ultrapassado $0,1 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

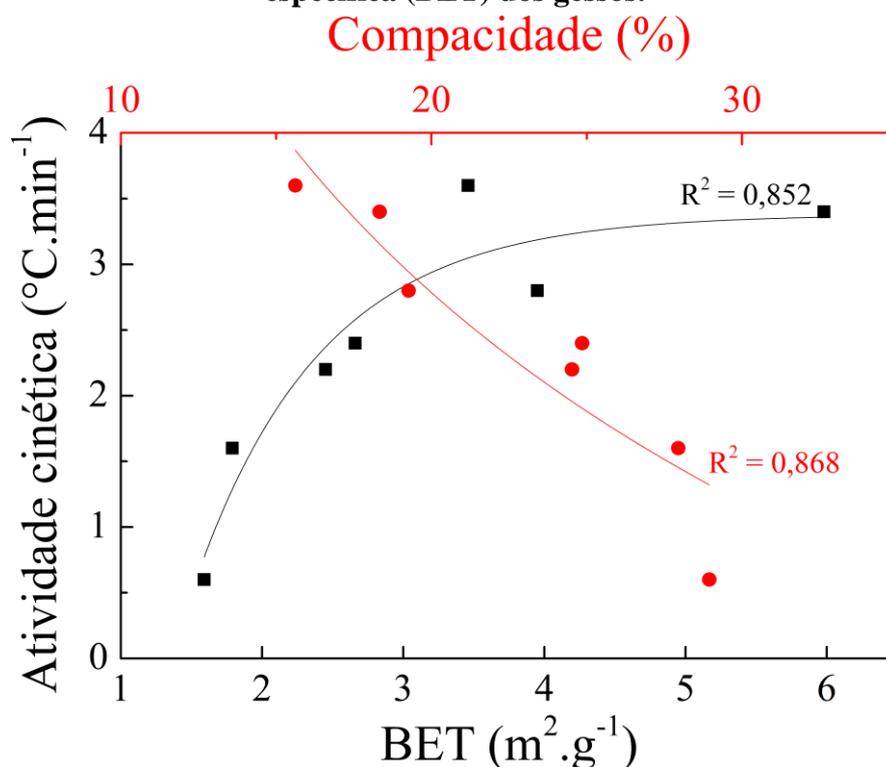
Nota-se, também, que as amostras com menores teores de impurezas (B_reciclado e C_reciclado) quase não sofreram alteração na temperatura máxima de hidratação em relação às suas respectivas amostras comerciais, o que não ocorreu para as amostras A_reciclado e D_reciclado, que, por apresentarem teores altos de impurezas, sofreram redução de 8,5% e 10% respectivamente na temperatura máxima atingida na reação com água quando comparadas com as amostras A_comercial e D_comercial.

O comportamento dos gessos reciclados em comparação com os gessos comerciais foi bastante semelhante para todas as amostras, com aumento da reatividade do material revelado pela redução significativa do tempo para atingir a temperatura máxima: 2,5 vezes para as amostras A e B, 3 vezes para a amostra C e 6 vezes para a amostra D, o que também pode ser observado pelo deslocamento das curvas de hidratação para a esquerda.

Em busca de explicar o que causou o fenômeno da rápida reação e absorção de água das amostras recicladas, a atividade cinética, definida por Lewry e Williamson (1994) como a taxa máxima de aumento da temperatura em função do tempo, ou seja, o ponto máximo da derivada dT/dt , foi relacionada à compacidade e à área superficial específica (Figura 118) e ao teor de

hemidrato das amostras (Figura 119). Por apresentar comportamento distinto dos outros gessos e alto teor de impurezas, os dados do gesso D_reciclado não foram utilizados para o cálculo de R^2 e da linha de tendência.

Figura 118 – Relação entre a atividade cinética, a compacidade e a área superficial específica (BET) dos gessos.

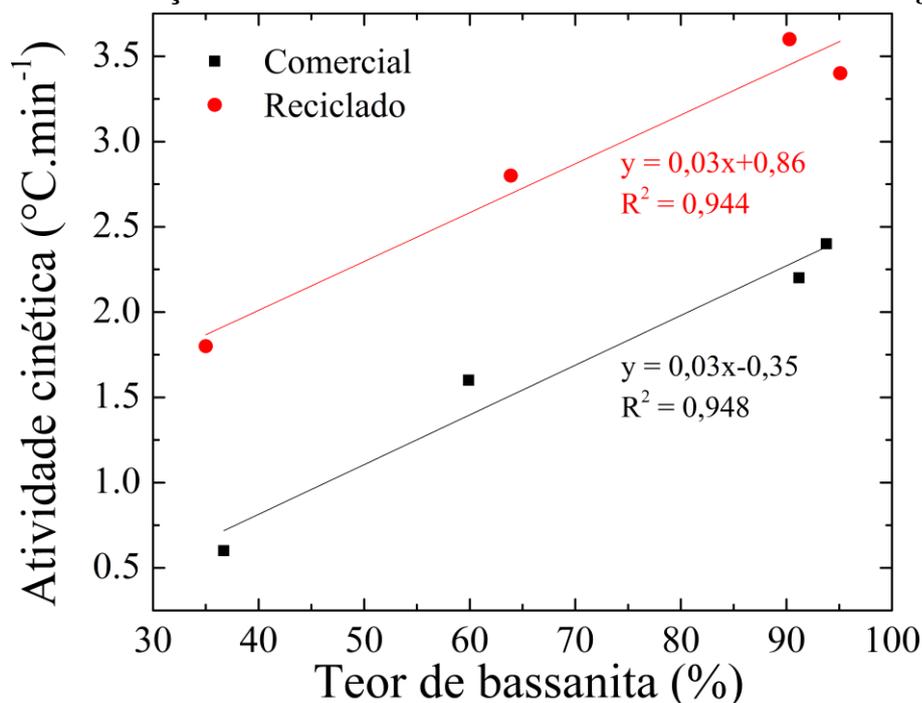


No gráfico da Figura 118 observa-se que a atividade cinética é inversamente proporcional à compacidade e diretamente proporcional à área de superfície específica do material. Ou seja, quanto maior a área de contato do gesso com a água, mais reativo ele é. Esta observação está de acordo com os estudos de Karmazsin e Murat (1977) apud John e Cincotto (2007) e Ye et al. (2011), que afirmam que quanto maior a superfície específica, maior a área de reação, mais rápida é a dissolução, maior é a taxa de reação e menor é o período de indução do material, o que torna o tempo de pega mais rápido. Adrien et al. (2016) verificaram, por análise de tomografia de raios X, que a cinética de temperatura e a microestrutura do material endurecido são influenciadas pelo tamanho das partículas de hemidrato.

No gráfico da Figura 119 observa-se um comportamento linear entre a atividade cinética e o teor de bassanita dos gessos. Quanto maior o teor de bassanita, maior a atividade cinética, tanto dos gessos comerciais quanto dos reciclados, porém os valores de atividade cinética de todas as amostras recicladas são bem maiores que das amostras comerciais: 75%

para o gesso A, 42% para o gesso B, 64% para o gesso C e 300% para o gesso D, indicando o aumento da reatividade do material após a reciclagem que não está associado à alteração na composição química e sim ao aumento da superfície específica do material gerado durante o processo de reciclagem aqui utilizado.

Figura 119 – Relação entre a atividade cinética e o teor de bassanita dos gessos.



5.9 Monitoramento *in-situ* da hidratação dos gessos por DRXP

O monitoramento *in-situ* por DRXP da hidratação dos gessos foi realizado com o objetivo de verificar a reatividade e avaliar a hidratação dos gessos ao longo do tempo, desde os primeiros instantes após a mistura do material com a água até o momento em que a temperatura se estabilizou nos ensaios de cinética de temperatura. Foram preparadas pastas de gesso com as amostras comerciais (A_comercial, B_comercial, C_comercial e D_comercial) e recicladas (A_reciclado, B_reciclado, C_reciclado e D_reciclado), com relação *a/g* igual a 60%. As massas de gesso utilizadas foram de aproximadamente 0,3 g, já que a quantidade de amostra utilizada no ensaio é reduzida. Imediatamente após o preparo as pastas foram depositadas sobre a folha de acetato celulose do porta amostra e o mesmo foi inserido no equipamento para a realização das medidas. Todos os ensaios tiveram seu início após 3 minutos contados a partir do momento em que o gesso foi colocado em contato com a água.

Os dados de difração de raios X por policristais foram coletados à temperatura

ambiente em um equipamento da marca Stoe[®], modelo STADI-P, com radiação monocromática $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ($\text{CuK}\alpha_1$) operando a 40 kV e 40 mA, na geometria de transmissão, com as amostras acondicionadas em um porta-amostra contendo duas folhas de acetato-celulose, mantido em rotação durante a aquisição de dados. As intensidades difratadas foram coletadas por um detector linear, Mythen 1K, na faixa fixa de 10° a $28,9^\circ$, com tempos de integração diferentes para cada amostra, como mostra a Tabela 45. Escolheu-se realizar as medidas na faixa fixa na região inicial dos difratogramas, pois já se sabe que os picos com maior intensidade da bassanita e da gipsita se encontram nessa região. As fendas utilizadas no equipamento, tanto do porta-amostra (8 mm – Figura 120) quanto do detector (10 mm), eram as mais largas disponíveis, de modo a garantir uma maior área de espalhamento dos raios X.

Figura 120 – Porta amostra com fenda larga (abertura de 8 mm).



A escolha do tempo de aquisição foi feita de forma a garantir uma adequada estatística de tomada de dados, sendo que para as amostras recicladas procurou-se utilizar um tempo menor, quando possível, devido à alta reatividade dessas amostras já conhecida pelos ensaios de cinética de temperatura.

Tabela 45 – Tempo de integração utilizado nas medidas de DRXP *in-situ*.

| Amostra | Tempo de integração (s) | Duração da medida (min) |
|----------------|--------------------------------|--------------------------------|
| A_comercial | 300 | 50 |
| A_reciclado | 240 | 28 |
| B_comercial | 300 | 45 |
| B_reciclado | 120 | 30 |
| C_comercial | 300 | 40 |
| C_reciclado | 300 | 30 |
| D_comercial | 300 | 60 |
| D_reciclado | 300 | 20 |

Os gráficos a seguir (Figura 121 até Figura 128) apresentam os perfis de difração em função do tempo obtidos para as medidas da hidratação das pastas de gesso realizadas *in-situ*, com destaque para alguns picos principais das fases anidrita (A), bassanita (B) e gipsita (G), onde é possível observar diferenças significativas no comportamento das amostras comerciais e recicladas, sendo que nessas últimas o primeiro perfil de difração já apresenta picos intensos de gipsita ($11,7^\circ$, $20,7^\circ$ e $23,4^\circ$), enquanto nas amostras comerciais a fase gipsita só começa a aparecer nas medidas realizadas aos 600 s ou 900 s dependendo do material. É importante notar que à medida em que os picos da fase bassanita se tornam menos intensos, os picos da fase gipsita se tornam mais intensos, demonstrando a formação deste composto a partir da reação da bassanita com a água.

Figura 121 – Perfis de difração das medidas de DRXP *in-situ* da hidratação da amostra A_comercial. Em destaque os principais picos das fases anidrita (A), bassanita (B) e gipsita (G).

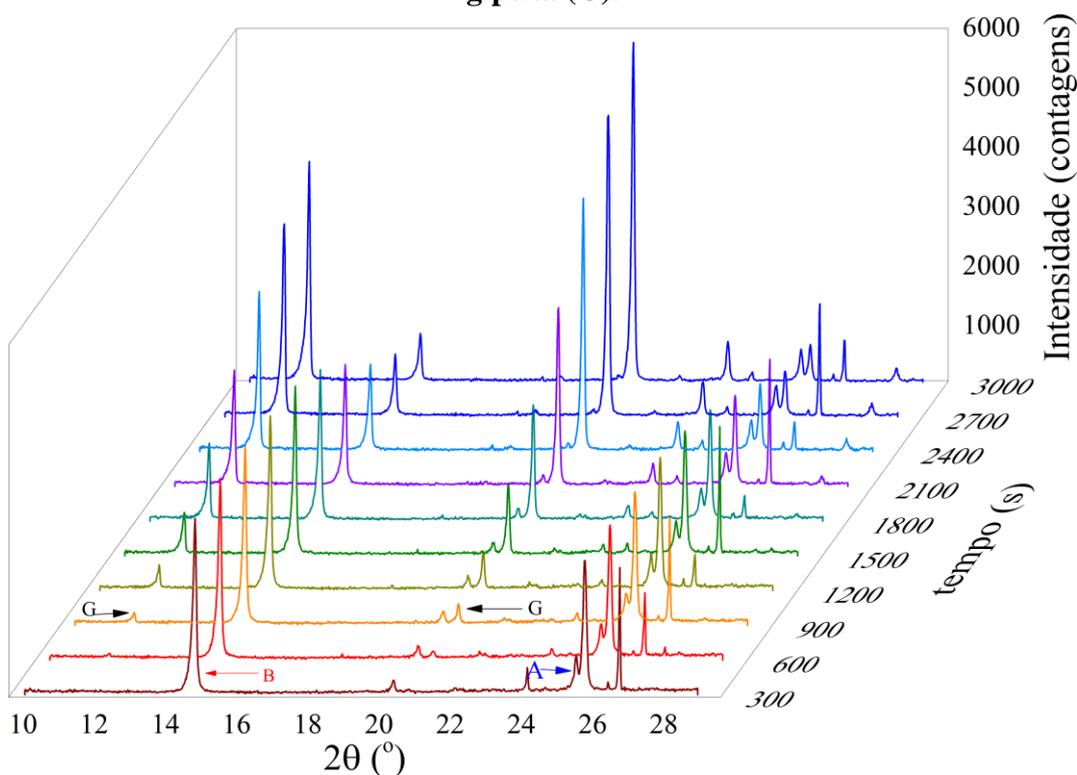


Figura 122 – Perfis de difração das medidas de DRXP *in-situ* da hidratação da amostra A_reciclado. Em destaque os principais picos das fases anidrita (A), bassanita (B) e gipsita (G).

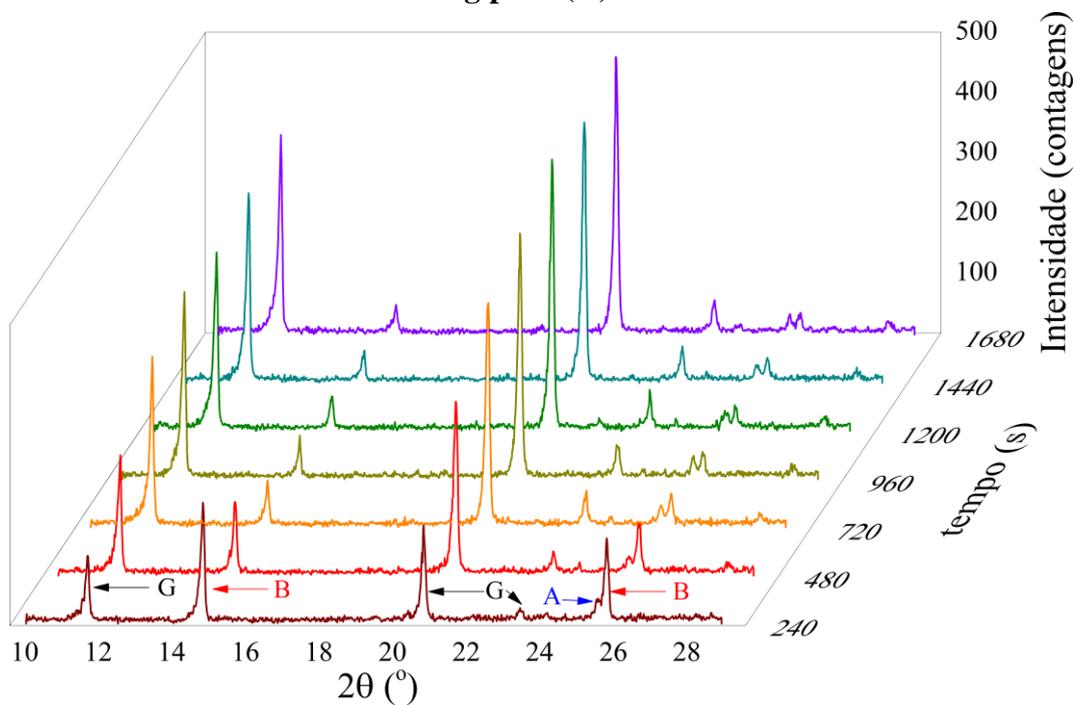


Figura 123 – Perfis de difração das medidas de DRXP *in-situ* da hidratação da amostra B_comercial. Em destaque os principais picos das fases anidrita (A), bassanita (B) e gipsita (G).

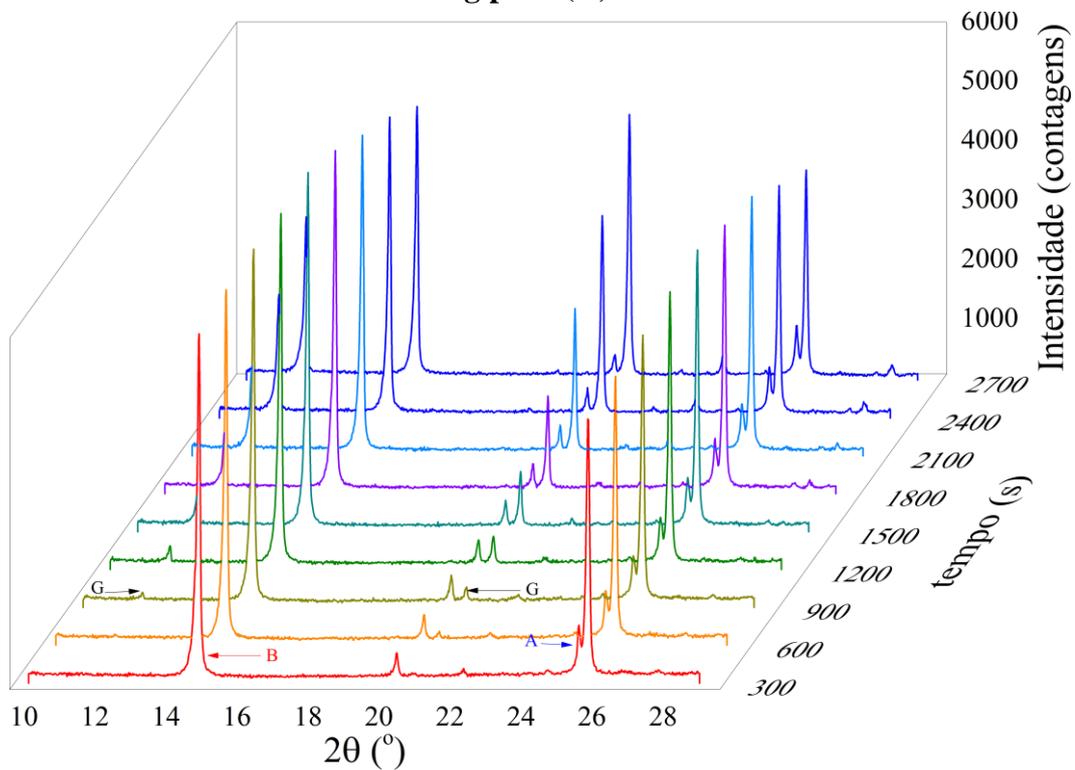


Figura 124 – Perfis de difração das medidas de DRXP *in-situ* da hidratação da amostra B_reciclado. Em destaque os principais picos das fases anidrita (A), bassanita (B) e gipsita (G).

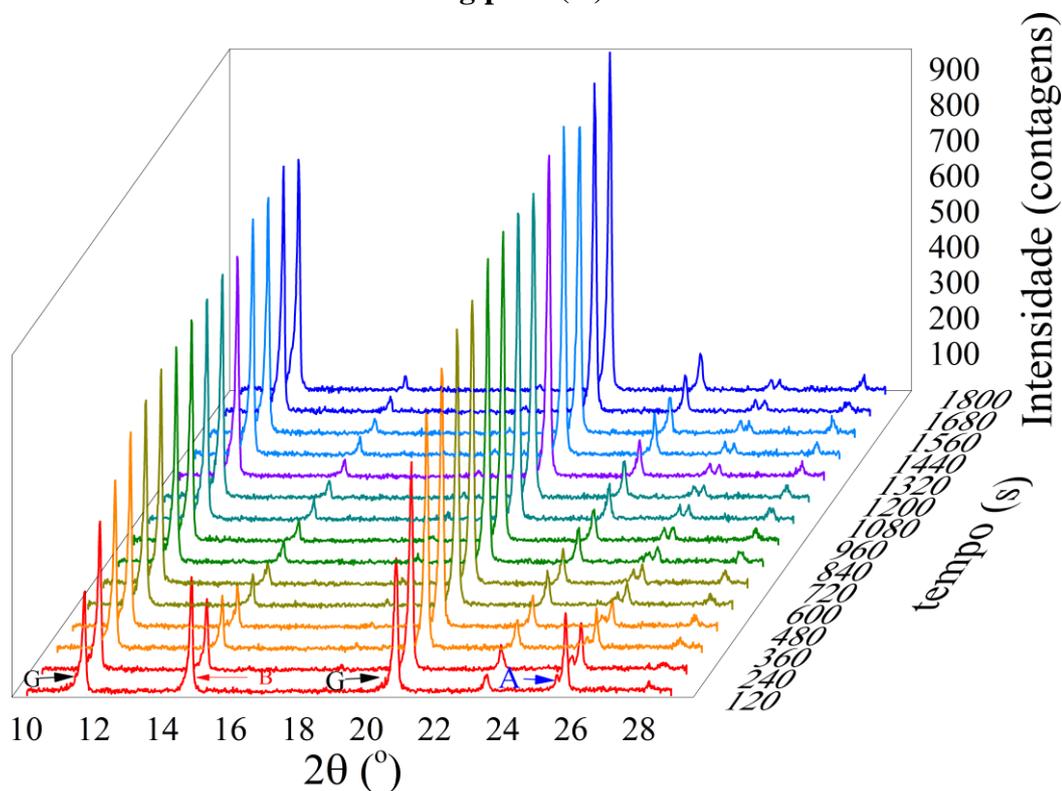


Figura 125 – Perfis de difração das medidas de DRXP *in-situ* da hidratação da amostra C_comercial. Em destaque os principais picos das fases anidrita (A), bassanita (B) e gipsita (G).

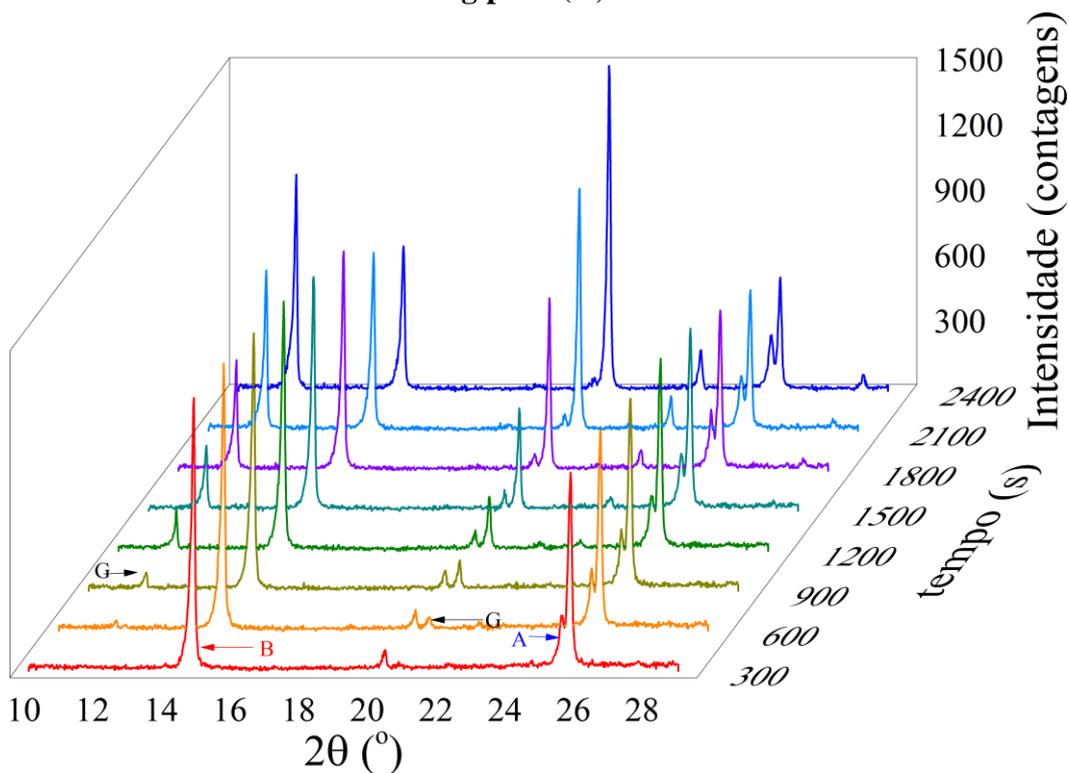


Figura 126 – Perfis de difração das medidas de DRXP *in-situ* da hidratação da amostra C_reciclado. Em destaque os principais picos das fases anidrita (A), bassanita (B) e gipsita (G).

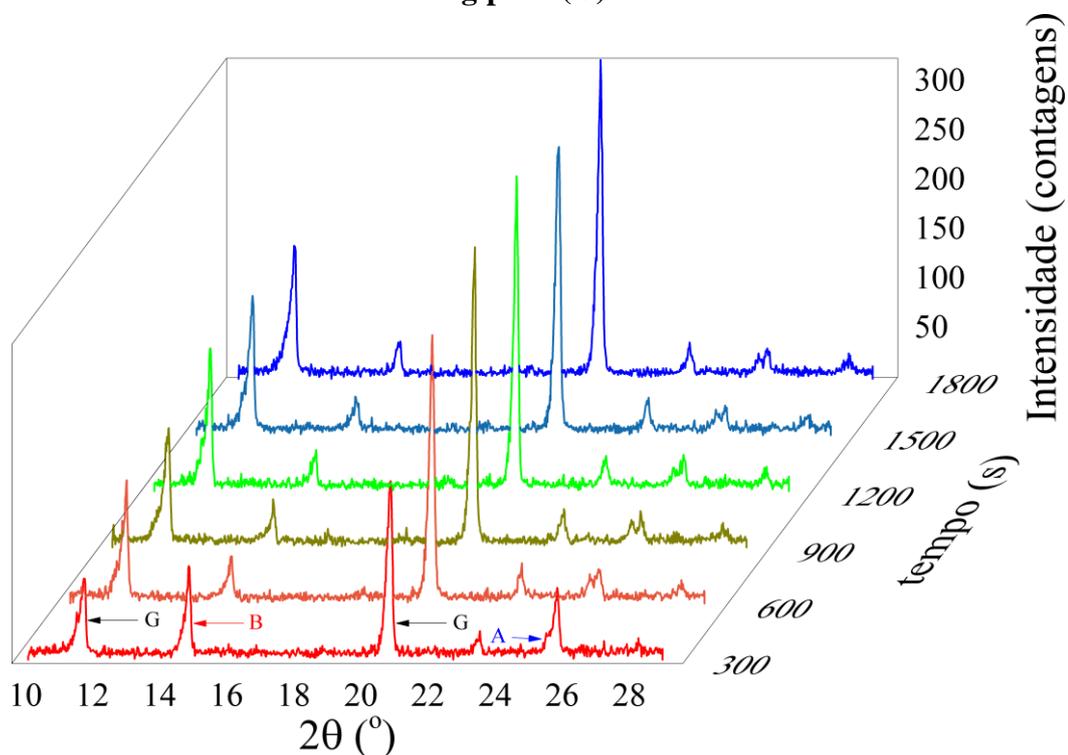


Figura 127 – Perfis de difração das medidas de DRXP *in-situ* da hidratação da amostra D_comercial. Em destaque os principais picos das fases anidrita (A), bassanita (B) e gipsita (G).

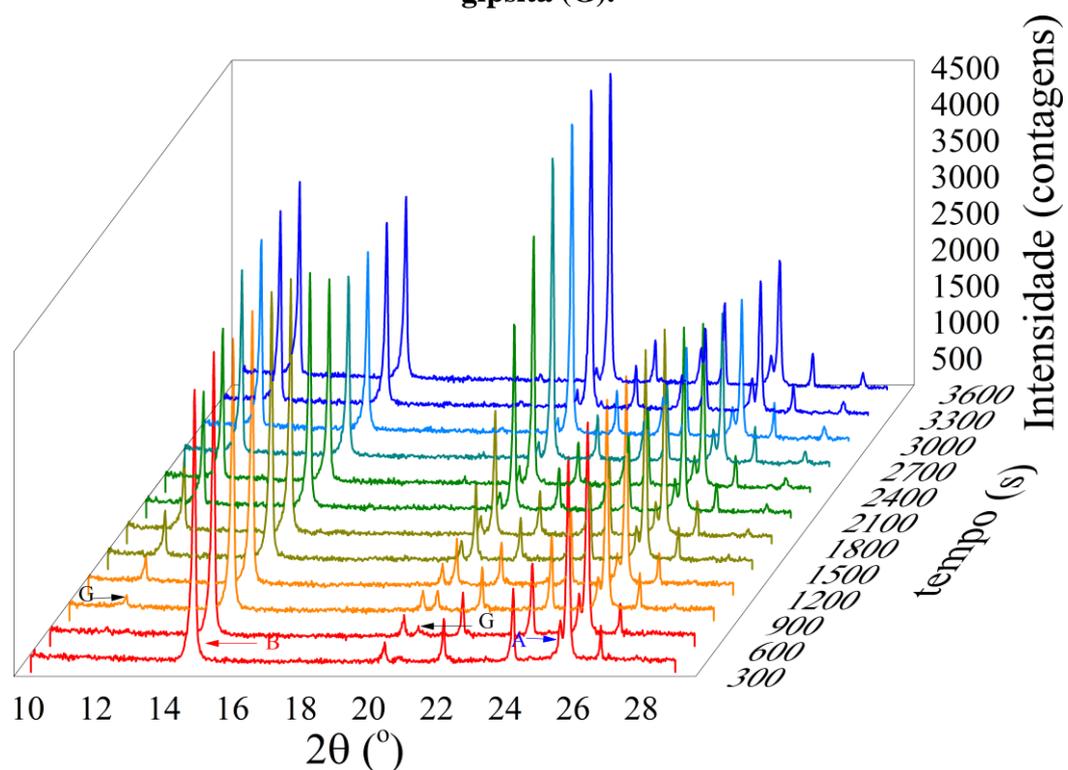
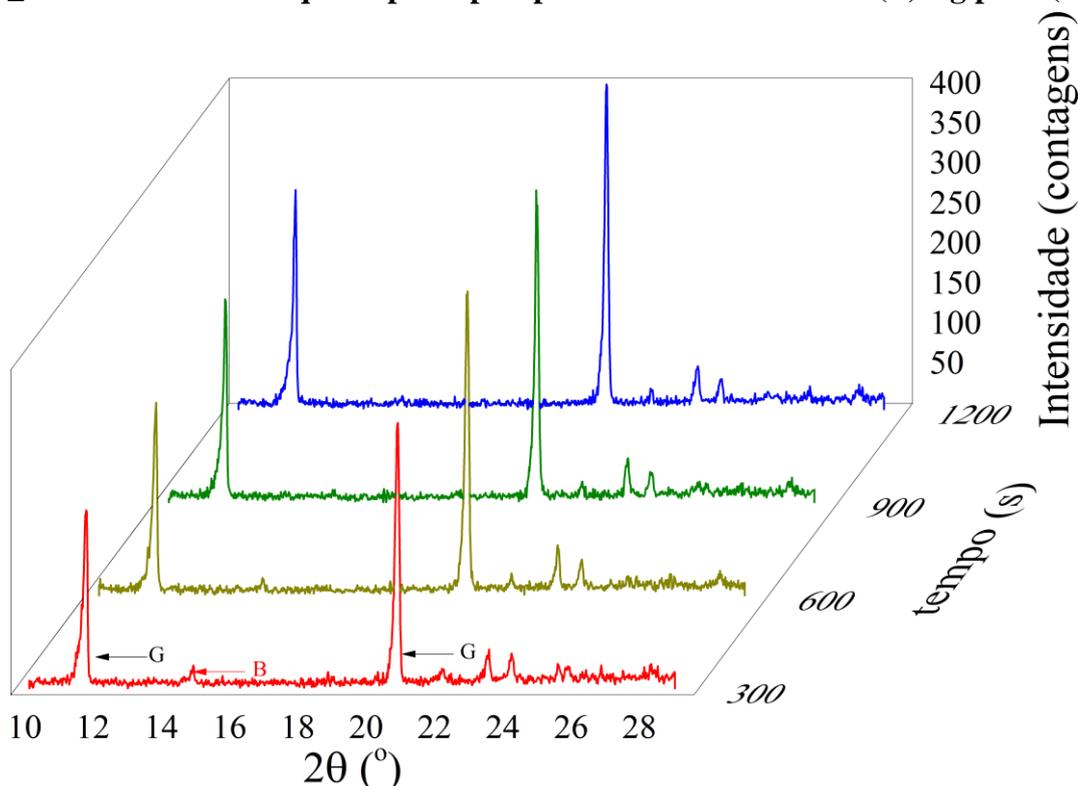


Figura 128 – Perfis de difração das medidas de DRXP *in-situ* da hidratação da amostra D_reciclado. Em destaque os principais picos das fases bassanita (B) e gipsita (G).



Embora para as amostras C e D o tempo de integração das medidas tenha sido igual a 300 s tanto para o material comercial quanto para o material reciclado, percebe-se que a qualidade dos dados das amostras recicladas é menor que os das amostras comerciais, uma vez que a intensidade dos picos apresentou grande variação (de 1500 contagens na amostra B_comercial para 300 contagens na amostra B_reciclado e de 4500 contagens na amostra D_comercial para 400 contagens na amostra D_reciclado). O mesmo comportamento foi observado nas amostras A e B, mas nestes casos o tempo de aquisição das amostras recicladas foi menor que das amostras comerciais, como mostrado na Tabela 45. Como o objetivo principal era estudar o efeito da hidratação logo nos primeiros instantes após a mistura do gesso com a água, optou-se por manter as medidas com esses tempos de aquisição para acompanhar melhor a alteração entre as fases bassanita e gipsita, mesmo havendo comprometimento da qualidade dos dados coletados.

Com os dados de DRXP coletados durante a hidratação das amostras realizou-se o refinamento sequencial de Rietveld para a determinação das frações em massa dos compostos a base de sulfato de cálcio (anidrita, bassanita e gipsita) dos materiais mais puros (gessos B e C). Como os gessos A e D possuem de moderados a elevados teores de impurezas e o objetivo era avaliar somente o comportamento das fases sulfato, não foram realizados os refinamentos

sequenciais dessas amostras. As fichas cristalográficas de cada fase utilizadas nos refinamentos sequenciais são as mesmas utilizadas nos refinamentos dos materiais secos (seção 5.2). Para a realização do refinamento sequencial utilizam-se como dados de entrada do instante subsequente os valores refinados obtidos no refinamento da medida anterior. Por exemplo, os dados de entrada do refinamento realizado no instante de 600 s são os dados de saída do refinamento realizado no instante de 300 s e assim sucessivamente. Para cada amostra, foram refinados 11 parâmetros de rede (a , b , c e β das fases gipsita e bassanita e a , b e c da fase anidrita), totalizando 99 parâmetros refinados na amostra B_comercial, 165 parâmetros refinados na amostra B_reciclado, 88 parâmetros refinados na amostra C_comercial e 66 parâmetros refinados na amostra C_reciclado. Da Figura 129 até a Figura 132 estão exibidos os resultados das frações em massa em função do tempo de hidratação das amostras B_comercial, B_reciclado, C_comercial e C_reciclado resultantes dos refinamentos sequenciais realizados sobre os dados das medidas *in-situ*.

Figura 129 – Frações em massa dos compostos a base de sulfato (anidrita – símbolos azuis; bassanita – símbolos pretos; e gipsita – símbolos vermelhos) em função do tempo de hidratação da amostra B_comercial obtidas pelo refinamento sequencial de Rietveld.

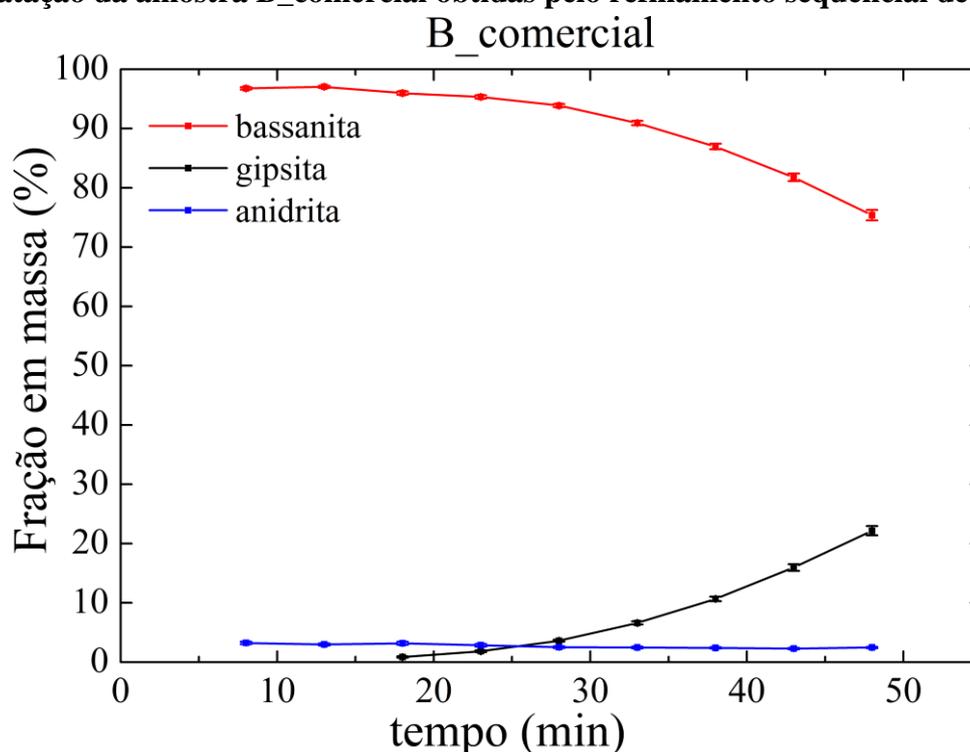


Figura 130 – Frações em massa dos compostos a base de sulfato (anidrita – símbolos azuis; bassanita – símbolos pretos; e gipsita – símbolos vermelhos) em função do tempo de hidratação da amostra B_reciclado obtidas pelo refinamento sequencial de Rietveld.

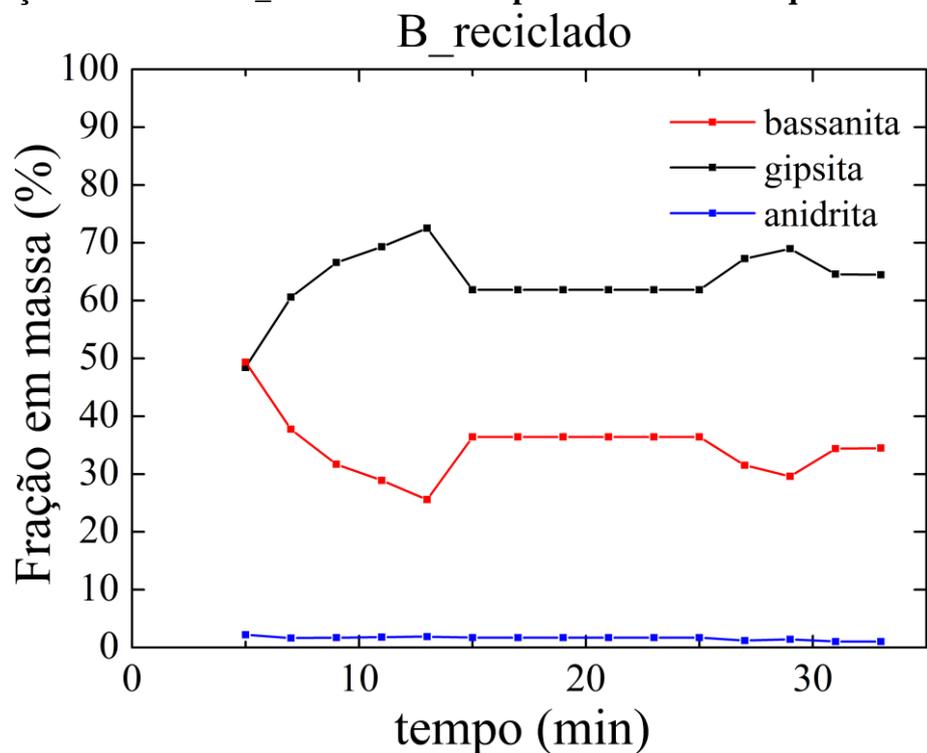


Figura 131 – Frações em massa dos compostos a base de sulfato (anidrita – símbolos azuis; bassanita – símbolos pretos; e gipsita – símbolos vermelhos) em função do tempo de hidratação da amostra C_comercial obtidas pelo refinamento sequencial de Rietveld.

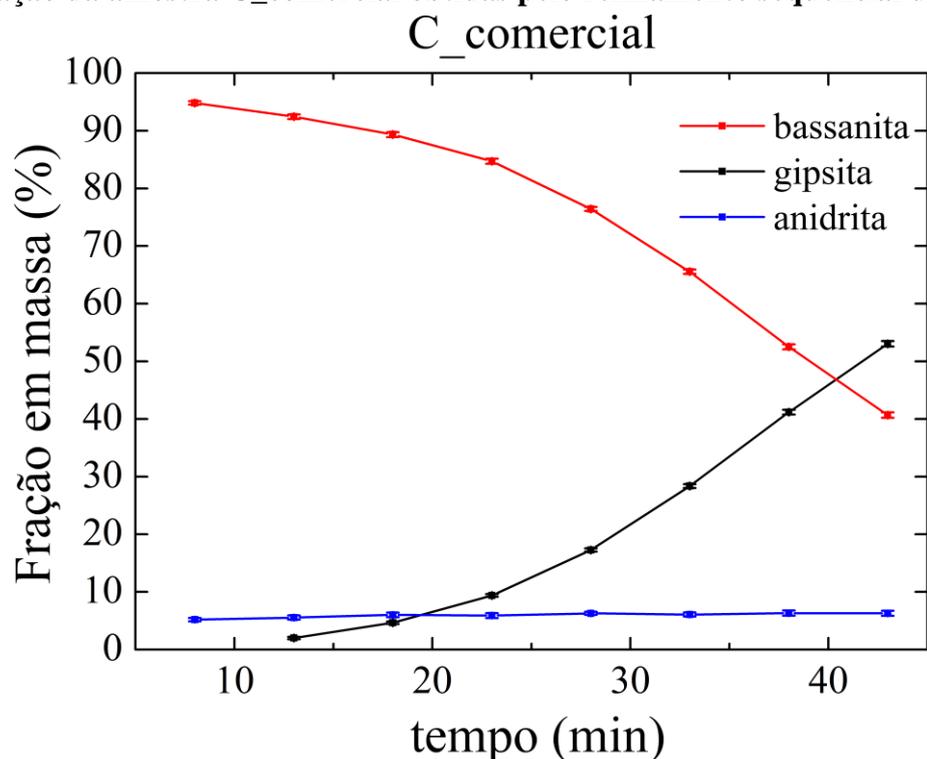
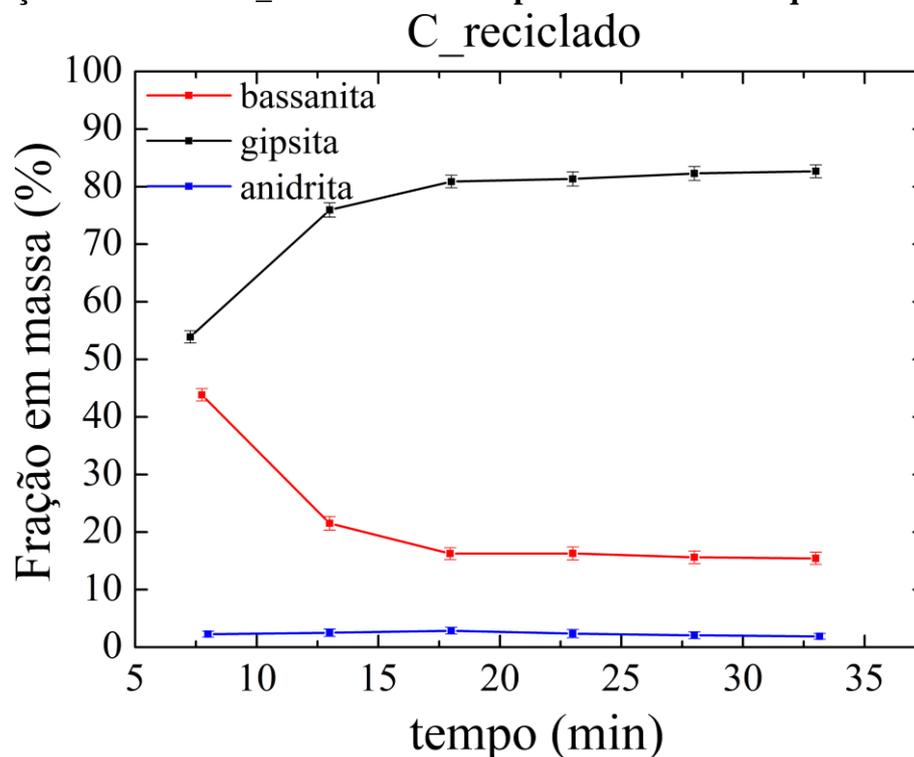


Figura 132 – Frações em massa dos compostos a base de sulfato (anidrita – símbolos azuis; bassanita – símbolos pretos; e gipsita – símbolos vermelhos) em função do tempo de hidratação da amostra C_reciclado obtidas pelo refinamento sequencial de Rietveld.



Em todos os gráficos observa-se o comportamento já esperado pela análise dos perfis de difração em função do tempo: à medida que o teor de bassanita diminui, o teor de gipsita aumenta na mesma proporção, porém o comportamento das amostras comerciais e recicladas é bastante distinto. Para as amostras comerciais, a fase predominante no início é a bassanita, sendo que a fase gipsita só começa a aparecer a partir de 18 minutos – do contato do gesso com a água – para o gesso B_comercial e a partir de 13 minutos para o gesso C_comercial, em ambos os casos em teores mínimos. Entretanto, logo na primeira medida das amostras recicladas (B_reciclado e C_reciclado) o teor de gipsita é de praticamente 50%, comprovando que a reação da bassanita com a água para as amostras com maior superfície específica é instantânea. Para o tempo total do experimento, o teor de anidrita permaneceu praticamente constante em todos os casos, indicando que esta é uma fase de reatividade lenta. Além disso, nota-se que o refinamento sequencial de Rietveld para a amostra B_reciclado não apresentou um resultado adequado, o que provavelmente se deve à baixa estatística durante a aquisição dos dados, tornando necessária a aplicação do refinamento paramétrico de Rietveld de maneira a melhorar o tratamento dos dados, já que, conforme discutido na seção 2.3.1.3, o método de refinamento paramétrico de Rietveld é uma ferramenta importante para a análise e tratamento dos dados de DRXP coletados em função do tempo, inclusive quando os dados utilizados não

apresentam grande resolução.

Dessa forma, aplicou-se o refinamento paramétrico de Rietveld para os dados de difração coletados durante a hidratação das amostras B_comercial, B_reciclado, C_comercial e C_reciclado a partir da parametrização dos 11 parâmetros de rede das celas unitárias dos compostos (anidrita, bassanita e gipsita) por meio das funções exibidas na Tabela 46 – onde t é o tempo da medida em segundos – e os resultados das frações em massa em função do tempo estão expostos da Figura 133 até a Figura 136. Observa-se nos gráficos destas figuras que o comportamento dos materiais não se alterou após a aplicação do refinamento paramétrico de Rietveld, com exceção da amostra B_reciclado, que passou a apresentar o comportamento esperado em relação à variação da fração em massa dos compostos bassanita e gipsita, mostrando que o método é uma ferramenta poderosa no tratamento de dados de menor resolução, uma vez que evita obter um mínimo local, como discutido na seção 2.3.1.3, sem alterações significativas nos resultados de refinamentos sequenciais que já apresentavam comportamentos adequados. A qualidade dos refinamentos pode ser avaliada pelos valores do índice R_{wp} , que estão apresentados nos gráficos da Figura 137. Nota-se que este índice apresenta comportamento semelhante nos refinamentos sequencial e paramétrico.

Tabela 46 – Funções de parametrização dos parâmetros de rede obtidas com base nos dados de refinamento sequencial de Rietveld.

| Amostra | Fase | Função |
|--------------------------------------|-----------|---|
| B_comercial | Gipsita | $a = 6,27627 + 1,79362E - 5 \cdot t$ |
| | | $b = 15,20692 - 1,42816E - 5 \cdot t$ |
| | | $c = 5,69644 - 5,03348E - 6 \cdot t$ |
| | | $\beta = 114,55953 - 3,20048E - 5 \cdot t$ |
| | Bassanita | $a = 11,99316 - 6,63667E - 6 \cdot t$ |
| | | $b = 6,93167 - 7,04278E - 6 \cdot t$ |
| | | $c = 12,70953 - 6,72072E - 6 \cdot t$ |
| | | $\beta = 90,00049 - 1,07316E - 5 \cdot t$ |
| | Anidrita | $a = 6,24293 + 7,52444E - 6 \cdot t$ |
| $b = 6,98699 - 3,18889E - 7 \cdot t$ | | |
| $c = 6,9945 - 3,67444E - 6 \cdot t$ | | |
| B_reciclado | Gipsita | $a = 6,25978 - 4,57017E - 7 \cdot t$ |
| | | $b = 15,16203 - 4,62128E - 6 \cdot t$ |
| | | $c = 5,65707 - 2,34599E - 6 \cdot t$ |
| | | $\beta = 114,16704 - 5,003785E - 5 \cdot t$ |
| | Bassanita | $a = 11,94988 + 4,75599E - 6 \cdot t$ |
| | | $b = 6,90833 - 2,85775E - 6 \cdot t$ |
| | | $c = 12,33877 + (12,59186 - 12,33877) / (1 + \text{Exp}((t - 590,21362)/71,26966))$ |
| | | $\beta = 89,30239 - 1,27715 E - 5 \cdot t$ |
| | Anidrita | $a = 6,27619 - 2,79342E - 5 \cdot t$ |
| $b = 6,97382 - 3,4257E - 6 \cdot t$ | | |
| $c = 6,98909 - 2,66809E - 5 \cdot t$ | | |
| C_comercial | Gipsita | $a = 6,24416 - 9,79936E - 5 \cdot t + 2,68736E - 8 \cdot t^2$ |
| | | $b = 15,18951 - 8,86288E - 6 \cdot t$ |
| | | $c = 5,71041 - 2,207829E - 6 \cdot t$ |
| | | $\beta = 115,09071 - 4,32178E - 5 \cdot t$ |
| | Bassanita | $a = 11,97316 + 8,03518E - 7 \cdot t$ |
| | | $b = 6,92312 - 3,67117E - 6 \cdot t$ |
| | | $c = 12,72504 - 2,74864E - 6 \cdot t$ |
| | | $\beta = 90,00885 - 4,61663E - 5 \cdot t$ |
| | Anidrita | $a = 6,24074 + 2,64996E - 5 \cdot t$ |
| $b = 6,99485 - 4,32633E - 6 \cdot t$ | | |
| $c = 6,97879 - 2,25852E - 6 \cdot t$ | | |
| C_reciclado | Gipsita | $a = 6,25978 - 4,5701E - 7 \cdot t$ |
| | | $b = 15,16203 - 4,62128E - 6 \cdot t$ |
| | | $c = 5,65707 - 2,34599E - 6 \cdot t$ |
| | | $\beta = 114,16704 - 5,003785E - 5 \cdot t$ |
| | Bassanita | $a = 11,94988 + 4,75599E - 6 \cdot t$ |
| | | $b = 6,90833 - 2,85775E - 6 \cdot t$ |
| | | $c = 12,33877 + (12,59186 - 12,33877) / (1 + \text{Exp}((t - 590,21362)/71,26966))$ |
| | | $\beta = 89,30239 - 1,27715 E - 5 \cdot t$ |
| | Anidrita | $a = 6,27619 - 2,79342E - 5 \cdot t$ |
| $b = 6,97382 - 3,4257E - 6 \cdot t$ | | |
| $c = 6,98909 - 2,66809E - 5 \cdot t$ | | |

Figura 133 – Frações em massa dos compostos a base de sulfato (anidrita – símbolos azuis; bassanita – símbolos pretos; e gipsita – símbolos vermelhos) em função do tempo de hidratação da amostra B_comercial obtidas pelo refinamento paramétrico de Rietveld.

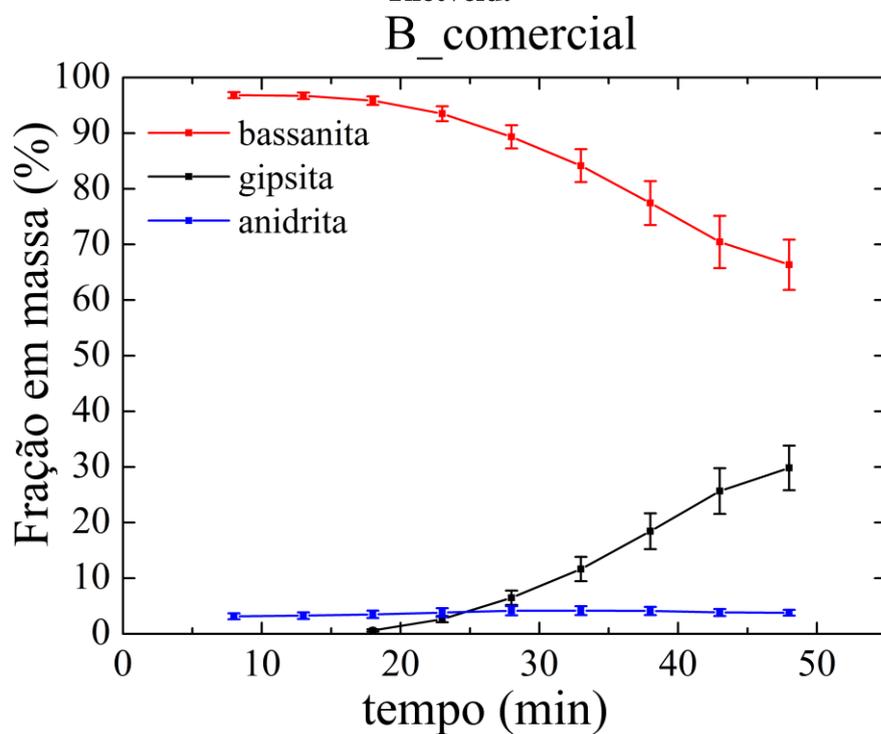


Figura 134 – Frações em massa dos compostos a base de sulfato (anidrita – símbolos azuis; bassanita – símbolos pretos; e gipsita – símbolos vermelhos) em função do tempo de hidratação da amostra B_reciclado obtidas pelo refinamento paramétrico de Rietveld.

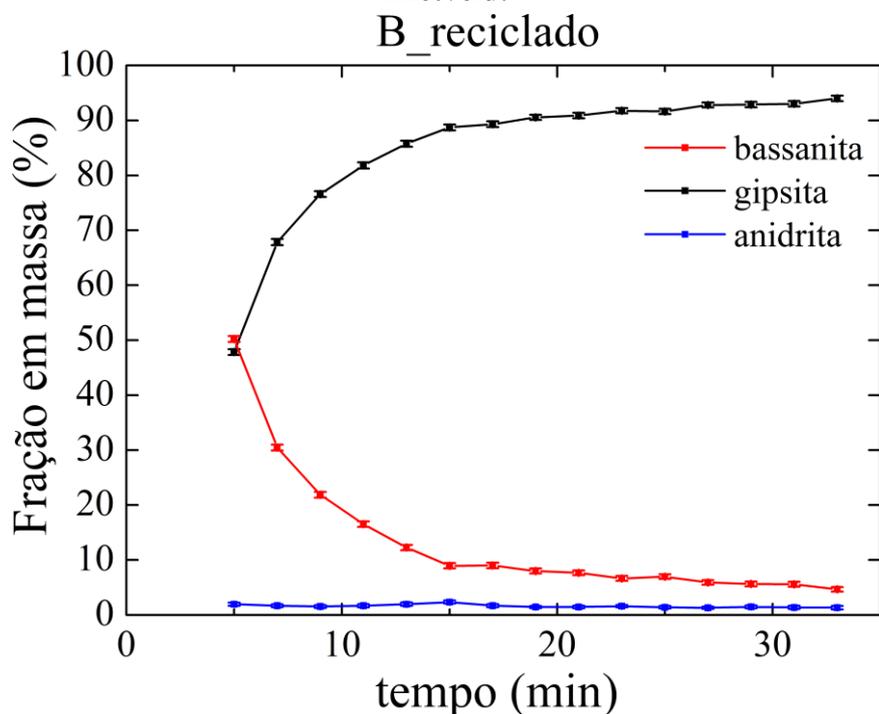


Figura 135 – Frações em massa dos compostos a base de sulfato (anidrita – símbolos azuis; bassanita – símbolos pretos; e gipsita – símbolos vermelhos) em função do tempo de hidratação da amostra C_comercial obtidas pelo refinamento paramétrico de Rietveld.

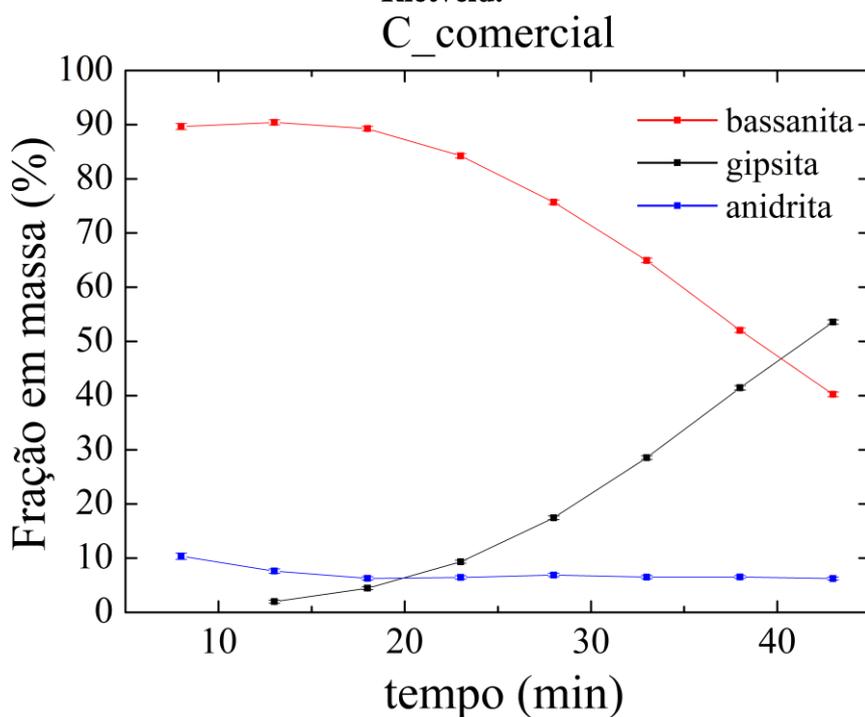


Figura 136 – Frações em massa dos compostos a base de sulfato (anidrita – símbolos azuis; bassanita – símbolos pretos; e gipsita – símbolos vermelhos) em função do tempo de hidratação da amostra C_reciclado obtidas pelo refinamento paramétrico de Rietveld.

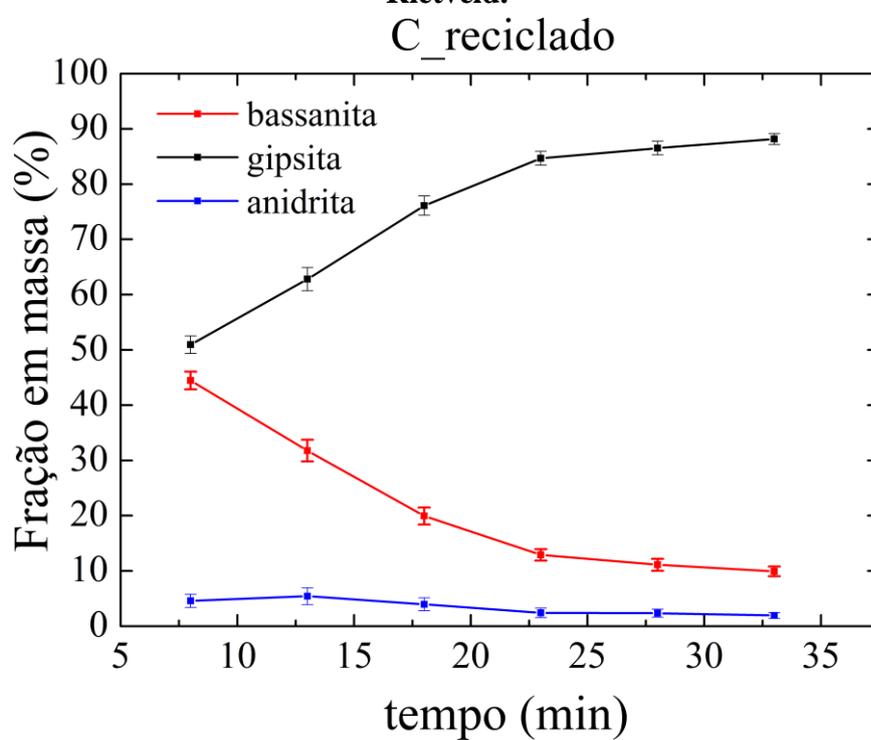
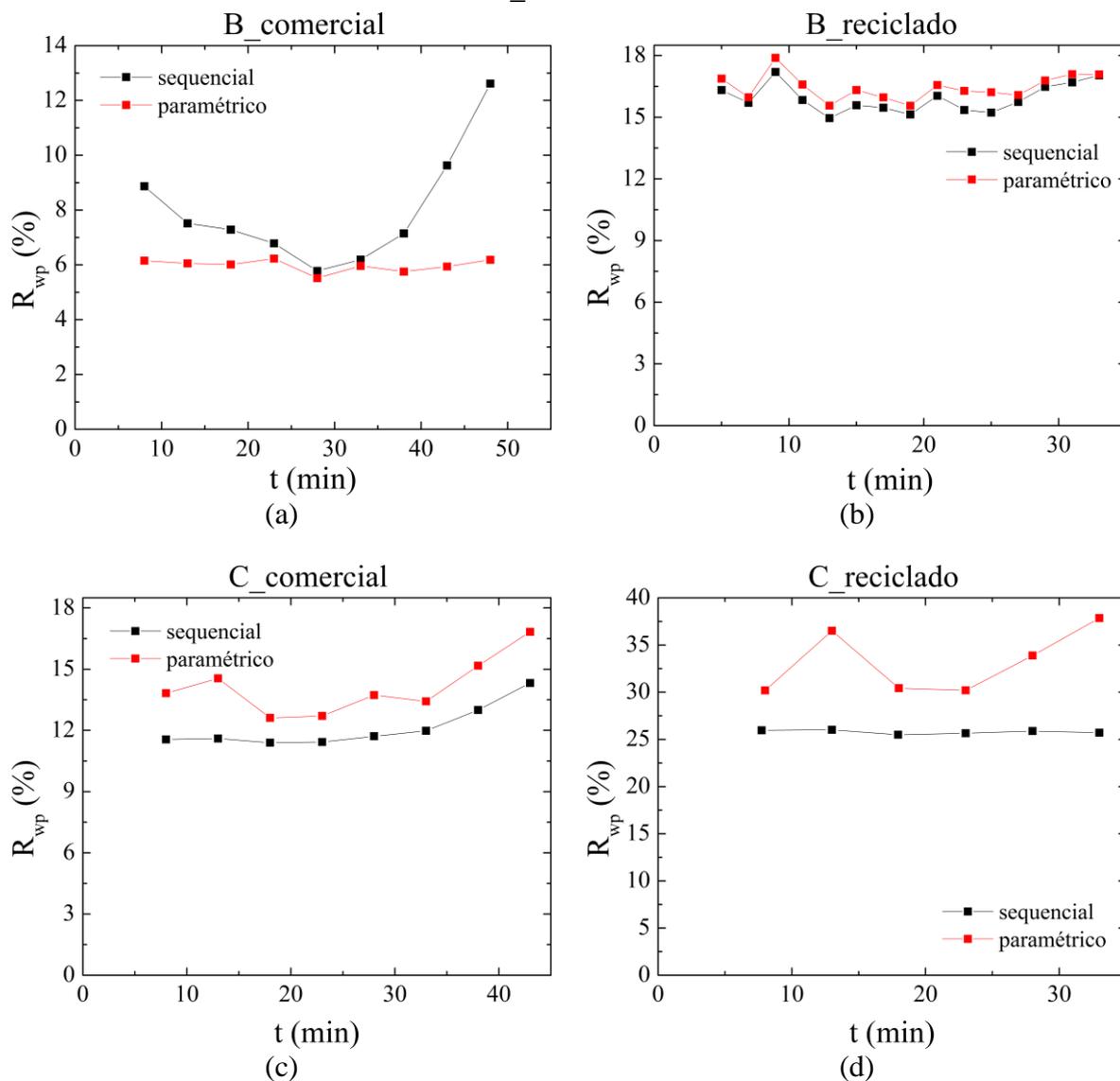


Figura 137 – Comportamento do índice R_{wp} nos refinamentos sequencial e paramétrico de Rietveld para as amostras a) B_comercial, b) B_reciclado, c) C_comercial e d) C_reciclado.



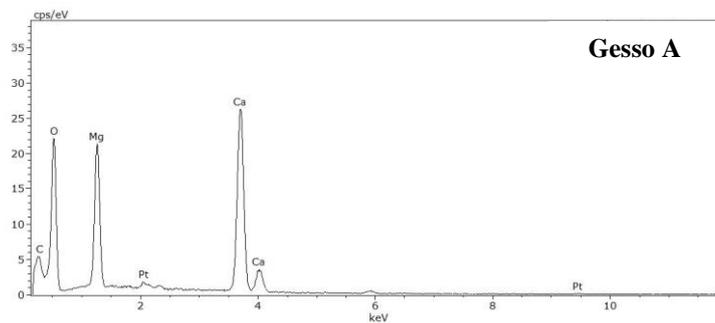
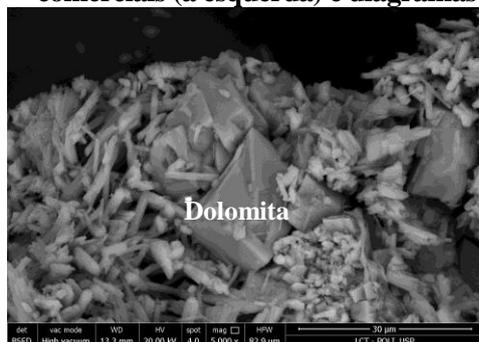
O estudo da hidratação do gesso com o auxílio do monitoramento *in-situ* realizado com medidas de DRXP em função do tempo permitiu concluir que o aumento da consistência dos gessos reciclados não está associado somente ao aumento da microporosidade e da área específica superficial, mas também à formação instantânea de gipsita assim que o material entra em contato com a água. Estes dados também confirmam o aumento nos valores de atividade cinética calculados a partir dos resultados dos ensaios de cinética de temperatura, comprovando que a formação dos compostos hidratados é muito mais rápida para as amostras de gesso reciclado, o que está associado ao aumento da área de contato do material com a água.

5.10 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

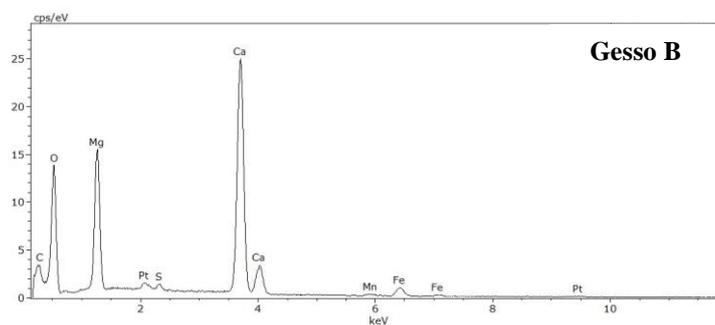
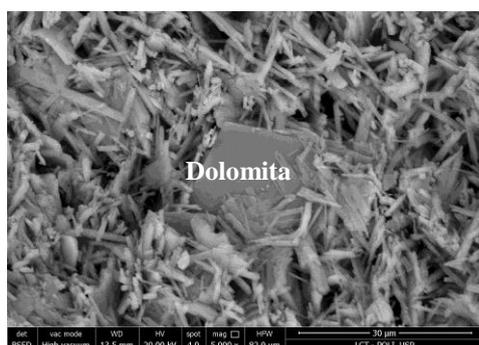
Os ensaios de microscopia eletrônica de varredura foram conduzidos em um microscópio eletrônico de varredura ambiental (ESEM), modelo Quanta 650 FEG, marca *FEI*. As imagens de elétrons secundários foram obtidas com corrente aplicada a fonte de elétrons de 10 kV e distância de trabalho de 10 mm. As imagens de elétrons retroespalhados, assim como as análises químicas por EDS, exibidas na Figura 138, foram obtidas com corrente de 20 kV e distância de trabalho de 13,5 mm. O preparo das amostras se deu a partir da hidratação dos gessos comerciais e reciclados dentro de um recipiente cerâmico, empregando relação *a/g* de 60%. As pastas foram deixadas em repouso sobre a bancada do laboratório até completa secagem (pelo menos 24 horas). As pastas endurecidas foram fraturadas com o auxílio de uma espátula para formar pequenos fragmentos, pois o objetivo maior desse ensaio era verificar a morfologia das pastas obtidas tanto com o gesso comercial quanto com o reciclado e não a avaliação dos hemidratos. As amostras de fragmentos de gesso hidratado foram fixadas em suporte para microscopia eletrônica com fita de carbono dupla face e receberam fina cobertura de platina (coater da Bal-tec, modelo MED-020).

A Figura 139 e a Figura 140 apresentam as imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras hidratadas com aumentos de 10.000 x e 30.000 x respectivamente. As imagens à esquerda correspondem às amostras hidratadas a partir dos gessos comerciais e as imagens à direita são as amostras hidratadas a partir dos gessos reciclados. Tanto na Figura 139 quanto na Figura 140 observa-se a diferença entre os gessos comerciais hidratados, sendo que os gessos A (Figura 139 a e Figura 140 a) e D (Figura 139 g e Figura 140 g) apresentam cristais de gipsita mais curtos e não tão bem formados quanto os cristais dos gessos B e C, além de impurezas como calcita e dolomita, verificadas pela análise química por EDS (Figura 138), conforme identificado nos ensaios de DRXP. Os cristais de gipsita dos gessos B (Figura 139 b e Figura 140 b) e C (Figura 139 c e Figura 140 c) comerciais também apresentam um maior entrelaçamento do que nos gessos A e D comerciais. De maneira geral, as pastas obtidas com as amostras recicladas (imagens à direita da Figura 139 e da Figura 140) apresentaram aspectos muito semelhantes entre os diferentes gessos, como cristais de gipsita mais finos do que os das amostras hidratadas obtidas dos gessos comerciais.

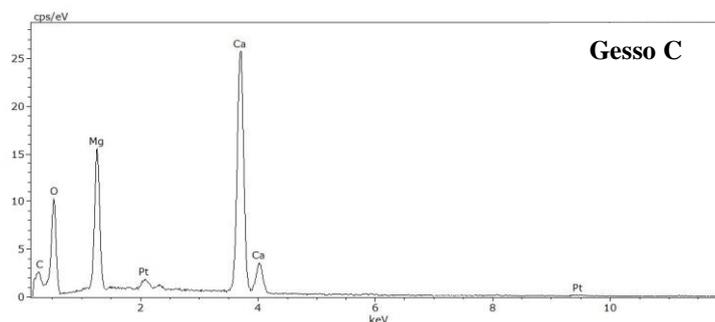
Figura 138 – Imagens de MEV de pastas de gesso endurecidas produzidas a partir dos gessos comerciais (à esquerda) e diagramas EDS (à direita): a) gesso A, b) gesso B, c) gesso C e d) gesso D.



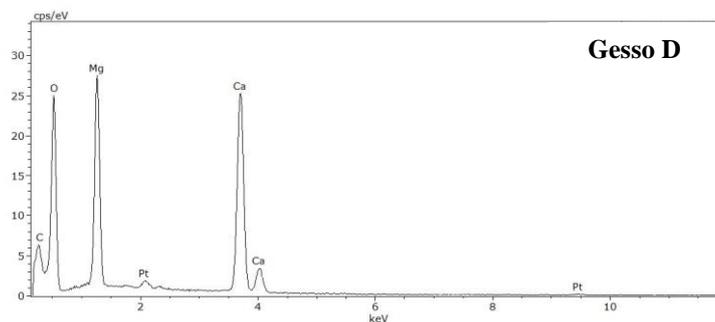
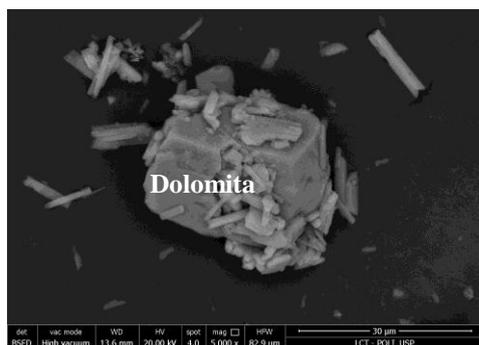
(a)



(b)

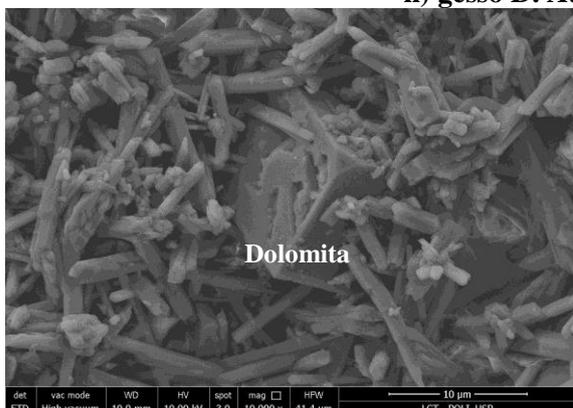


(c)

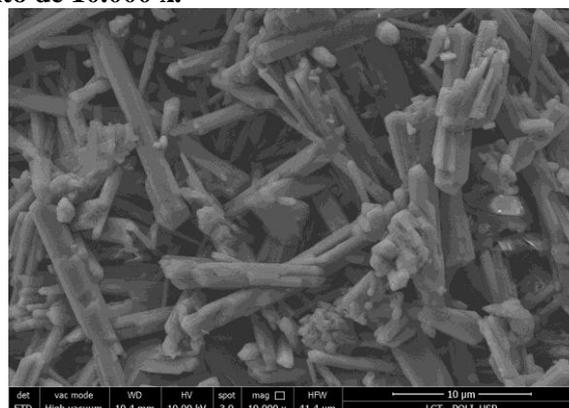


(d)

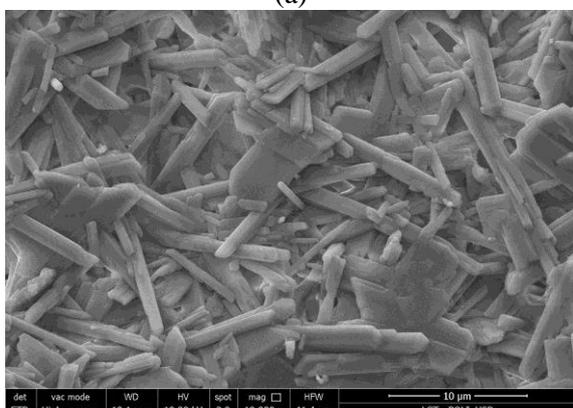
Figura 139 – Imagens de MEV de pastas de gesso endurecidas produzidas a partir dos gessos comerciais (à esquerda) e reciclados (à direita): a) e b) gesso A, c) e d) gesso B, e) e f) gesso C e g) e h) gesso D. Aumento de 10.000 x.



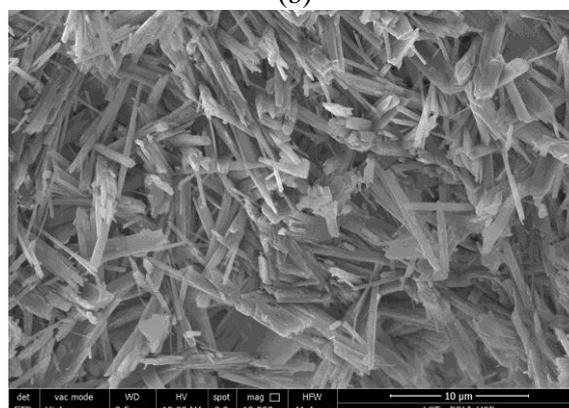
(a)



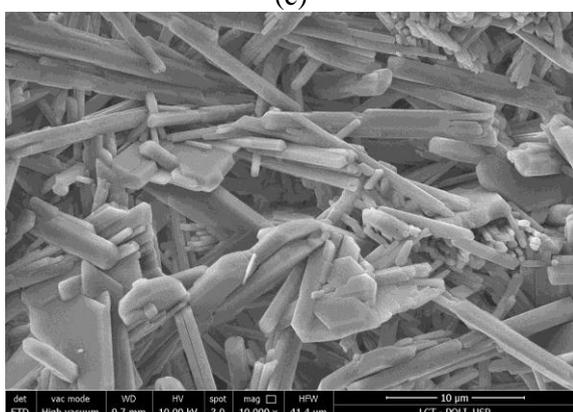
(b)



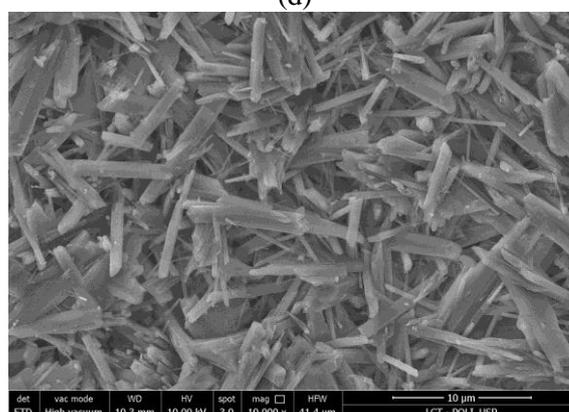
(c)



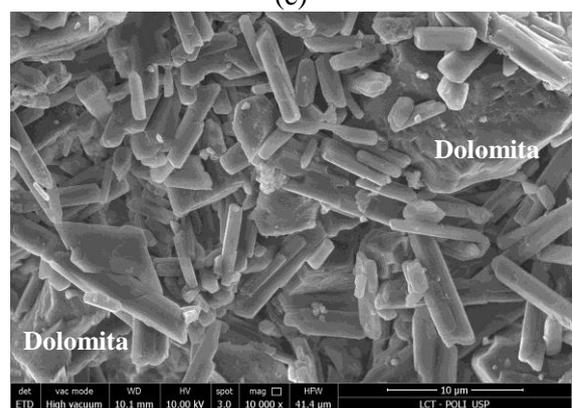
(d)



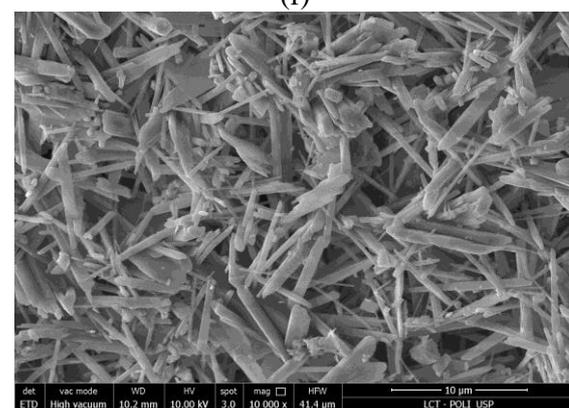
(e)



(f)

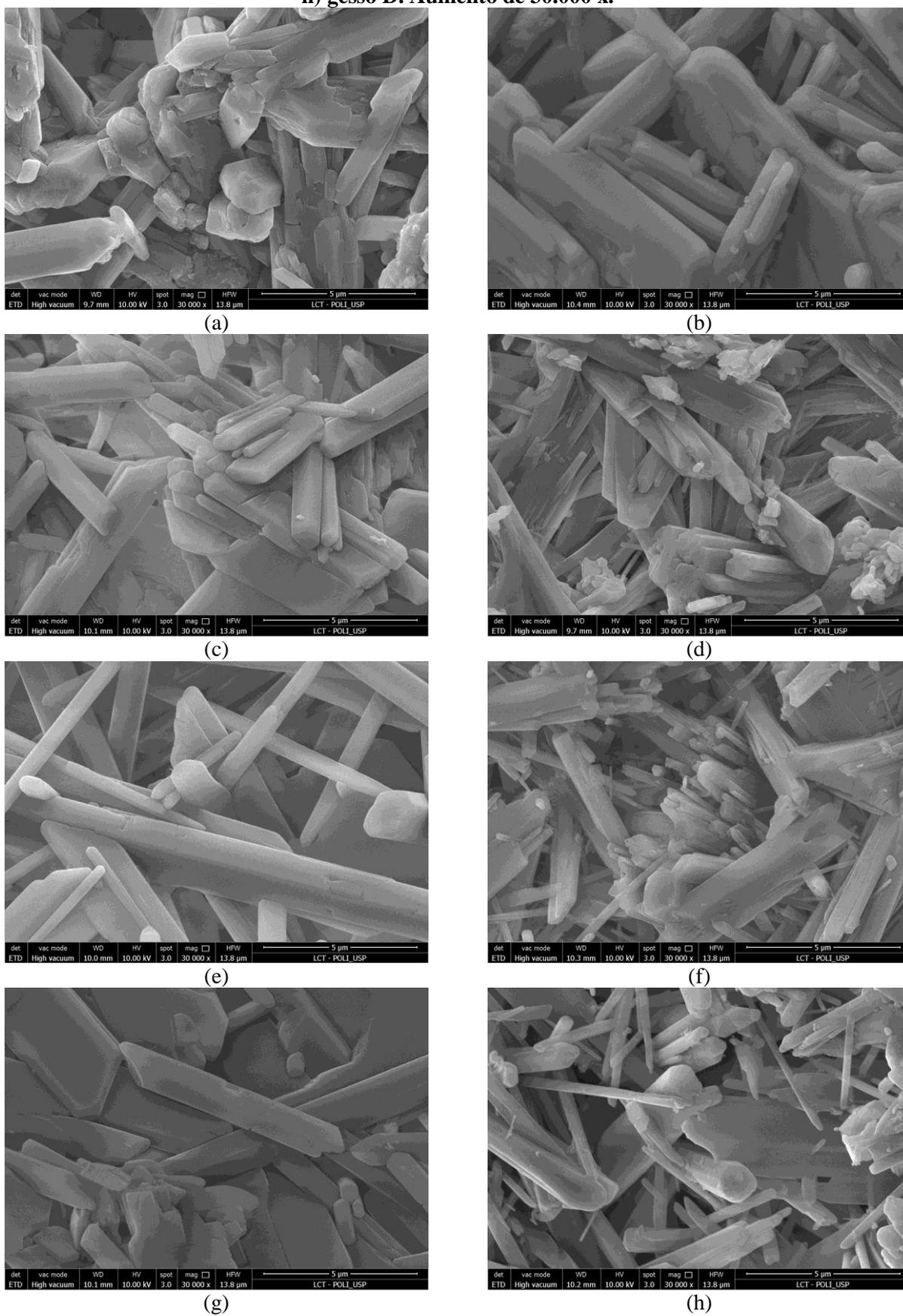


(g)



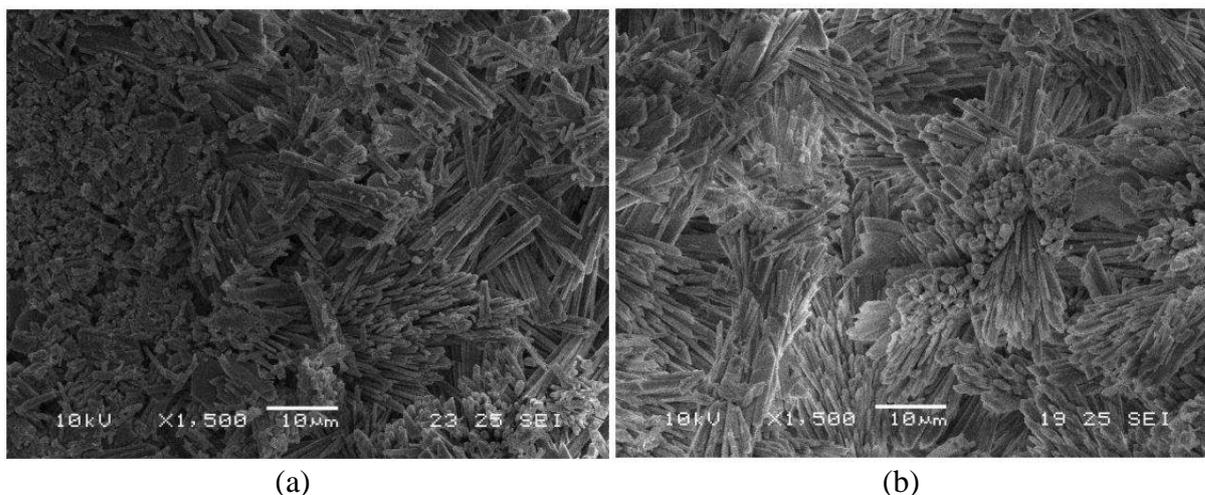
(h)

Figura 140 – Imagens de MEV de pastas de gesso endurecidas produzidas a partir dos gessos comerciais (à esquerda) e reciclados (à direita): a) e b) gesso A, c) e d) gesso B, e) e f) gesso C e g) e h) gesso D. Aumento de 30.000 x.



Bardella e Camarini (2006) verificaram por ensaios de MEV que o aspecto da pasta de gesso endurecida proveniente de um hemidrato comercial (Figura 141 a) é muito semelhante ao da pasta produzida com hemidrato reciclado (Figura 141 b), diferente do que foi observado neste trabalho, em que o gesso reciclado endurecido apresentou cristais mais finos que o gesso comercial hidratado, talvez por conta da maior área superficial específica do gesso reciclado em relação ao gesso comercial.

Figura 141 – Comparação do aspecto morfológico de amostras de pastas de gesso endurecidas produzidas a partir de a) hemidrato comercial e b) hemidrato reciclado.

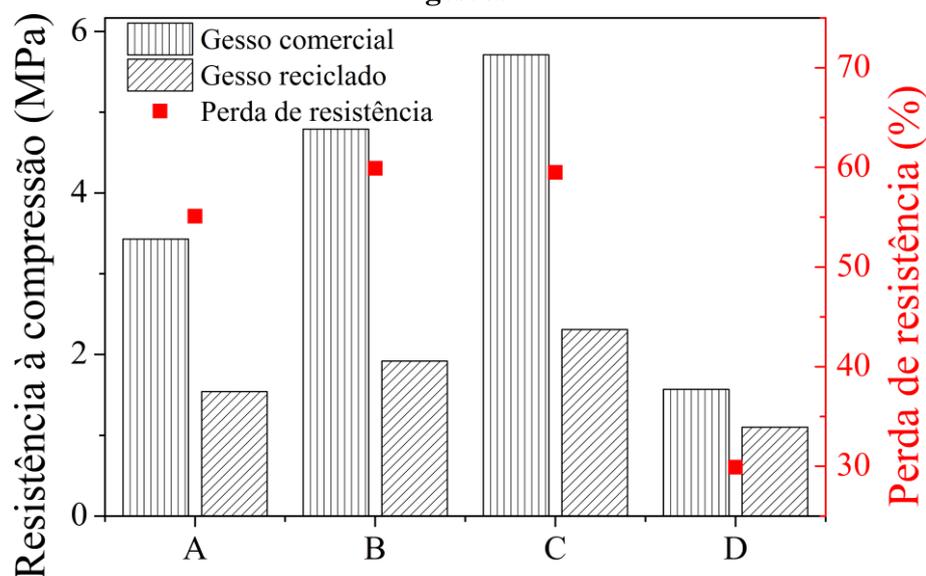


(a) (b)
Fonte: BARDELLA e CAMARINI (2006).

5.11 Resistência à compressão

A resistência à compressão das pastas de gesso foi determinada de acordo com a NBR 12129 (ABNT, 1991c). Os resultados estão mostrados na Figura 142. Nota-se que nenhuma das amostras atingiu o valor mínimo de 8,40 MPa exigido pela norma NBR 13207 (ABNT, 1994) e que todos os gessos sofreram redução da resistência mecânica após a reciclagem.

Figura 142 – Resistência à compressão e perda da resistência após a reciclagem dos gessos.



A redução nos resultados de resistência à compressão dos gessos após a reciclagem pode ser explicada pela dificuldade de preenchimento das formas cúbicas para a produção dos corpos de prova devido à consistência do material, gerando falhas de moldagem. É provável que a produção das pastas com o teor de água necessário para a produção de pastas de consistência normal (0) permitiriam uma melhor moldagem dos corpos de prova, com menor número de vazios e conseqüentemente maior resistência à compressão.

Apesar de a relação a/g ter se mantido igual para todas as amostras, a resistência à compressão variou bastante entre os gessos. Isso pode ser explicado ao se corrigir a relação de água ao se considerar a quantidade de hemidrato de cada amostra, o que leva ao conceito de relação água/hemidrato (a/h), cujos valores estão mostrados na Tabela 47. Nota-se que as amostras A e D, que contêm grandes teores de impureza, apresentam relações a/h em torno ou maior que 1, enquanto os gessos B e C apresentaram valores próximos da relação a/g de 0,60.

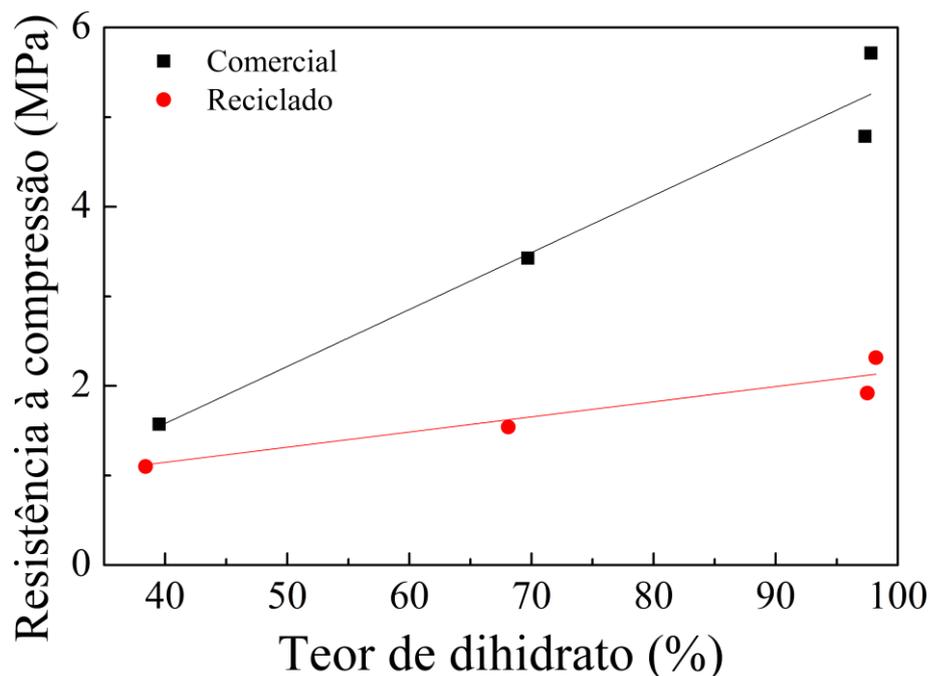
Tabela 47 – Correção da relação a/g para relação a/h .

| Gesso | Comercial | Reciclado |
|-------|-----------|-----------|
| A | 1 | 0,94 |
| B | 0,64 | 0,63 |
| C | 0,66 | 0,66 |
| D | 1,63 | 1,71 |

Na Figura 143 observa-se a existência de uma relação linear entre a resistência à compressão e o teor de dihidrato das amostras: quanto maior o teor de dihidrato, maior a

resistência à compressão. Porém, pela inclinação das retas, nota-se que para as amostras comerciais a resistência sofre maior influência do teor de dihidrato do que para as amostras recicladas, sugerindo que após a reciclagem o teor de dihidrato não tem o mesmo efeito sobre a resistência à compressão do gesso.

Figura 143 – Relação entre a resistência à compressão e o teor de dihidrato das amostras.



5.12 Conclusões parciais

O estudo realizado neste capítulo revelou que os gessos de construção disponíveis no mercado de São Paulo apresentam grande variabilidade quanto à composição e qualidade, já que duas das quatro marcas avaliadas apresentaram teores altos de impurezas, principalmente carbonatos (em torno de 30% para o gesso A e 60% para o gesso D), verificado tanto pelos ensaios de TG quanto de AQF por DRXP, o que tem impacto significativo nas propriedades de tempo de pega e resistência à compressão do material. Os valores de perda de massa na calcinação dos materiais comerciais hidratados podem auxiliar na verificação da presença de impurezas nas amostras, já que apresentaram relação direta com as perdas de massa da decomposição do hemidrato determinadas pelos ensaios de TG, tornando-se uma maneira prática de avaliar a qualidade do gesso do ponto de vista dos materiais constituintes.

O processo de reciclagem não gerou nenhum impacto sobre a composição química do material, porém as fases bassanita de todas as amostras recicladas são iguais com relação ao

grupo espacial (I2), embora os gessos comerciais apresentassem diferentes tipos de bassanita entre si. O tipo de gipsita formado na hidratação tanto dos materiais comerciais quanto dos reciclados é sempre o mesmo do ponto de vista cristalográfico, independentemente do tipo de bassanita que lhe deu origem, já que não se observou nenhuma alteração nos perfis de difração das amostras hidratadas.

Todas as amostras recicladas apresentaram aumento significativo de sua área superficial específica e, embora a granulometria tenha se mantido parecida com as das amostras comerciais, o material reciclado sofreu aumento de sua microporosidade em relação ao material comercial, o que também contribuiu para o aumento da superfície de contato. Isso gerou um grande impacto sobre as propriedades de consistência, tempo de pega e resistência mecânica do material reciclado, uma vez que a quantidade de água utilizada na preparação das pastas de gesso reciclado era instantaneamente absorvida pelo pó, impedindo a medida destas propriedades e a adequada moldagem dos corpos de prova para ensaios de resistência à compressão. Além disso, pelos ensaios de cinética de temperatura e monitoramento *in-situ* da hidratação das pastas, percebeu-se que esse aumento na área superficial específica teve grande impacto na reatividade do material.

A aplicação do refinamento sequencial e do refinamento paramétrico de Rietveld aos dados coletados pelo monitoramento *in-situ* da hidratação por DRXP permitiu a verificação da formação da gipsita logo nos primeiros instantes da mistura das amostras recicladas com a água, provando que o aumento da área superficial específica levou ao aumento da reatividade do material.

O controle da moagem durante o processo de reciclagem, com relação à granulometria e aos microporos, deve ser monitorado de maneira a garantir que o material reciclado apresente área superficial específica semelhante à do material comercial, uma vez que esta característica influencia a reatividade e tem impacto sobre a consistência e tempo de pega do material, o que define sua aplicação adequada em obras. Uma maneira prática de observar o aumento da área específica é a medida da compactidade do material, pois são medidas inversamente proporcionais.

Embora os gessos reciclados deste capítulo não tenham se mostrado aplicáveis do ponto de vista prático com o teor de água utilizado na preparação das pastas, o que talvez poderia melhorar a consistência e retardar a reação de hidratação, concluiu-se que o aumento da área superficial específica foi fator determinante na reatividade do material e que a aplicação do refinamento paramétrico de Rietveld aos dados de DRXP coletados *in-situ* se mostrou uma ferramenta poderosa na avaliação da reatividade do material.

6. CONCLUSÕES

A avaliação do impacto da reciclagem na microestrutura e nas propriedades físicas do gesso foi realizada com o auxílio de diversas técnicas experimentais, como análise termogravimétrica, difração de raios X por policristais, análise granulométrica a laser, área superficial específica, cinética de temperatura, consistência da pasta, monitoramento *in-situ* da hidratação e resistência à compressão.

A análise quantitativa de fases (AQF) aliada ao método de refinamento de Rietveld se mostrou uma ferramenta poderosa e adequada para o estudo da composição química dos gessos, permitindo, inclusive, identificar compostos presentes no material que não foram identificados pela análise termogravimétrica (TG). Além disso, pela DRXP foi possível verificar alterações na estrutura cristalina de algumas das amostras e, também, identificar que o processo de reciclagem adotado gerou sempre o mesmo tipo de hemidrato (bassanita), comprovando que se trata de um processo com adequada reprodutibilidade.

O ensaio de TG contribuiu para a identificação da temperatura de decomposição dos componentes do gesso, o que auxilia na definição da temperatura de calcinação para a obtenção do material reciclado. Além disso, os resultados de perda de massa na calcinação das amostras hidratadas são proporcionais aos obtidos nos ensaios de TG, o que permite inferir, de maneira prática e com baixo custo, a qualidade do gesso.

No capítulo 3 foi observado que os intervalos de tempo de pega sofreram uma pequena redução após a reciclagem, mas tanto o início quanto o fim de pega se estenderam para todas as amostras desse capítulo. Os resultados de densidade de massa aparente e área superficial específica sofreram grande influência da reciclagem. A densidade de massa aparente, e conseqüentemente a compactidade do material, sofreram redução após a reciclagem, indicando o aumento da finura do material em comparação com o comercial, mostrando que o processo de reciclagem alterou características físicas do gesso.

O resíduo de gesso estudado no capítulo 4, proveniente de uma obra de construção civil residencial, apresentou baixo teor de impurezas e se mostrou melhor que o gesso comercial adquirido no mercado em relação ao tempo de pega e à resistência à compressão, mesmo sendo mais fino e necessitando de maior quantidade de água para a produção da pasta de consistência normal, mostrando a viabilidade da sua reciclagem. A amostra gerada pela mistura dos gessos comercial e reciclado apresentou característica e propriedades intermediárias entre os materiais de origem. Pelas técnicas de AQF e TG verificou-se que a amostra comercial e a amostra reciclada apresentaram fases bassanita de diferentes grupos espaciais. No entanto, a gipsita

formada após a hidratação era igual, independentemente do tipo de bassanita da qual se originou. Observou-se que a composição química dos gessos não sofre alteração devido ao processo de reciclagem, o que foi verificado tanto pela TG quanto pela AQF, que apresentaram pequenas diferenças entre si no que diz respeito às frações em massa dos compostos.

Os resultados do capítulo 5 revelaram que os gessos de construção disponíveis no mercado de São Paulo apresentam grande variabilidade quanto à composição e à qualidade, uma que duas das quatro marcas avaliadas apresentaram altos teores de impurezas, principalmente carbonatos, verificados tanto pelos ensaios de TG quanto de AQF por DRXP, o que tem impacto significativo nas propriedades de tempo de pega e resistência à compressão do material. Não foi observado nenhum impacto sobre a composição química do material gerado pelo processo de reciclagem, porém, o grupo espacial das fases bassanita de todas as amostras recicladas são iguais, independentemente do tipo de bassanita do gesso comercial que deu origem. Os perfis de difração dos gessos hidratados tanto a partir das amostras comerciais quanto das recicladas não apresentaram alterações, indicando que o tipo de gipsita formado é sempre o mesmo do ponto de vista cristalográfico, independentemente do tipo de bassanita que lhe deu origem. Todas as amostras recicladas apresentaram aumento significativo de sua área superficial específica e de sua microporosidade em relação ao material comercial, o que também contribui para o aumento da superfície de contato, causando grande impacto sobre as propriedades de consistência, tempo de pega e resistência mecânica do material reciclado. Além disso, foi observado pelos ensaios de cinética de temperatura e monitoramento *in-situ* da hidratação das pastas, que o aumento na finura teve grande impacto na reatividade do material. O monitoramento da hidratação *in-situ* por medidas de DRXP das pastas recém preparadas se mostrou uma técnica interessante para o acompanhamento da formação da gipsita em função da hidratação da bassanita, já que a aplicação do refinamento sequencial e do refinamento paramétrico de Rietveld a estes dados permite determinar os valores de fração em massa dos compostos a base de sulfato de cálcio em função do tempo.

O sucesso da reciclagem depende fundamentalmente do controle da moagem durante o processo de reciclagem, que deve ser monitorado de maneira a garantir que o material reciclado apresente área superficial específica semelhante à do material comercial, já que a reatividade, a consistência e o tempo de pega do material dependem diretamente da superfície de contato, definindo sua aplicação adequada em obras. É possível observar de maneira prática o aumento da área específica por medidas da compactidade do material, já que se mostraram inversamente proporcionais.

Sugestões para trabalhos futuros:

- ✓ Refinamento sequencial e paramétrico de Rietveld para estudo da desidratação do gesso
- ✓ Caracterização estrutural e avaliação do processo de reciclagem do gesso utilizando calcinação por via úmida
- ✓ Estudo da utilização de aditivos reguladores do tempo de pega na consistência do gesso reciclado
- ✓ Avaliação da consistência do gesso reciclado a partir da variação do teor de água
- ✓ Avaliação da qualidade dos gessos de construção de diversos fabricantes disponíveis no mercado da Grande São Paulo
- ✓ Determinação da estrutura da fase bassanita ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) pelo método de Rietveld aliado à DRXP após o processo de reciclagem

REFERÊNCIAS

- AAGLI, A. et al. Conversion of phosphogypsum to potassium sulfate: Part I. The effect of temperature on the solubility of calcium sulfate in concentrated aqueous chloride solutions. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 82, n. 2, p. 395–399, 2005.
- ABRIEL, W. Calcium Sulfat Subhydrat, $\text{CaSO}_4 \cdot 0,8\text{H}_2\text{O}$. **Acta Crystallographica**, v. C39, n. Part 8, p. 956–958, 1983.
- ABRIEL, W.; NESPER, R. Determination of the crystal-structure of $\text{CaSO}_4 (\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ by X-ray-diffraction methods and potential-profile calculations. **Zeitschrift Fur Kristallographie**, v. 205, p. 99–113, 1993.
- ADRIEN, J. et al. In-situ X-ray tomographic monitoring of gypsum plaster setting. **Cement and Concrete Research**, v. 82, p. 107–116, 2016.
- AGOPYAN, V. et al. Alternativas para redução do desperdício de materiais nos canteiros de obra. **Coletânea Habitar - Vol. 2 - Inovação, Gestão da Qualidade e Produtividade e Disseminação do Conhecimento na Construção Habitacional**, n. 1983, p. 224–249, 2003.
- AHMED, A.; UGAI, K.; KAMEI, T. Investigation of recycled gypsum in conjunction with waste plastic trays for ground improvement. **Construction and Building Materials**, v. 25, n. 1, p. 208–217, 2011.
- ALLMANN, R.; HINEK, R. The introduction of structure types into the Inorganic Crystal Structure Database ICSD. **Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography**, v. 63, n. 5, p. 412–417, 2007.
- ALTER, S. **Lead by example**. Disponível em: <<http://search.ebscohost.com.ezproxy.liberty.edu:2048/login.aspx?direct=true&db=bth&AN=53885044&site=ehost-live&scope=site>>. Acesso em: 24 jun. 2016.
- ALTOMARE, A. et al. QUALX2.0 : a qualitative phase analysis software using the freely available database POW_COD. **Journal of Applied Crystallography**, v. 48, n. 2, p. 598–603, 2015.
- ANDRADE, A. V. C. DE. **Análises estrutural, nanoestrutural, e quantitativa de fases em materiais cerâmicos de interesse tecnológico utilizando difração de raios x pelo método do pó**. [s.l.] Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2003.
- ANGELERI, F. B.; CARDOSO, S. R. F.; SANTOS, P. S. As gipsitas brasileiras e sua aplicação como gesso na indústria cerâmica. Descrição dos métodos utilizados para seu estudo e caracterização. Parte I: Ensaios químicos. **Cerâmica**, v. 28, n. 156, p. 471–479, 1982.
- ÂNGULO, S.; ZORDAN, S.; JOHN, V. **Desenvolvimento sustentável e a reciclagem de resíduos na construção civil**. São Paulo: SP, 2001. Disponível em: <<http://www.pedrasul.com.br/artigos/sustentabilidade.pdf>>
- ANTAO, S. M.; HASSAN, I. Temperature dependence of the structural parameters in the transformation of aragonite to calcite, as determined from in situ synchrotron powder X-ray-diffraction data. **The Canadian Mineralogist**, v. 48, p. 1225–1236, 2010.
- ANTAO, S. M. et al. Cation disorder in dolomite, $\text{CaMg} (\text{CO}_3)_2$, and its influence on the aragonite+ magnesite ↔ dolomite reaction boundary. **American Mineralogist**, v. 89, n. 7, p. 1142–1147, 2004.
- ANTONIO, S. G. **Aplicação da difração de raios X por policristais e do método de**

- Rietveld de refinamento de estruturas cristalinas no estudo de polimorfos cristalinos de fármacos.** [s.l.] Universidade Estadual Paulista, 2010.
- ANTUNES, R. N. **Estudo da influência da cal hidratada nas pastas de gesso.** Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo, 1999.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, ABNT. **NBR NM 76 - Cimento Portland - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (Método de Blaine)**, 1998.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, ABNT. **NBR12127_ Gesso para construção - Determinação das propriedades físicas do pó.pdf**, 1991a.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, ABNT. **NBR12128: Gesso para construção - Determinação das propriedades físicas da pasta**, 1991b.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, ABNT.. **NBR12129: Gesso para construção - Determinação das propriedades mecânicas**, 1991c.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, ABNT. **NBR13207: Gesso para construção civil**, 1994.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, ABNT. **ABNT NBR NM 23:2001 Cimento portland e outros materiais em pó - Determinação da massa específica**, 2000.
- BALLIRANO, P. et al. The monoclinic I2 structure of bassanite, calcium sulphate hemihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$). **European Journal of Mineralogy**, v. 13, n. 5, p. 985–993, 2001.
- BARBOSA, A. A. et al. Caracterização química, mecânica e morfológica do gesso β obtido do pó do Araripe. **Cerâmica**, v. 60, n. 356, p. 501–508, 2014.
- BARDELLA, P. S.; CAMARINI, G. Hydration crystals by scanning electron microscopy (SEM) in recycled plaster. **LNLS Activity Report**, p. 1–2, 2006.
- BEN MANSOUR, M. et al. Thermal characterization of a Tunisian gypsum plaster as construction material. **Energy Procedia**, v. 42, p. 680–688, 2013.
- BERNHOEFT, L. F. **Caracterização De Propriedades Físicas E Mecânicas De Argamassa Com Gesso Reciclado.** Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica de Pernambuco da Universidade de Pernambuco, 2010.
- BEZOU, C., BUISSON, L., MUTIN, J. C., & NONAT, A. Identification chimique et radiocristallographique de deux formes sous-hydratées du sulfate de calcium: $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CaSO}_4 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$. **Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série 2, Mécanique, Physique, Chimie, Sciences de l'univers, Sciences de la Terre**, v. 311, n. 13, p. 1493–1498, 1990.
- BEZOU, C. et al. Investigation of the Crystal Structure of $\gamma\text{-CaSO}_4$, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$, and $\text{CaSO}_4 \cdot 0.6 \text{H}_2\text{O}$ by Powder Diffraction Methods. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 117, p. 165–176, 1995.
- BHATTACHARJA, S.; TANG, F. J. **Rheology of Cement Paste in Concrete with Different Mix Designs and Interlaboratory Evaluation of the Mini-Slump Cone Test.** [s.l.: s.n.].
- BISH, D. L.; HOWARD, S. A. Quantitative phase analysis using the Rietveld method. **Journal of Applied Crystallography**, v. 21, n. 2, p. 86–91, 1988.
- BLAZEK, A. **Thermal Analysis.** New York: Van Nostrand Reinhold, 1972.

- BOISVERT, J. P. et al. Hydration of calcium sulfate hemihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$) into gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). The influence of the sodium poly(acrylate)/surface interaction and molecular weight. **Journal of Crystal Growth**, v. 220, n. 4, p. 579–591, 2000.
- BORRACHERO, M.; PAYÁ, J.; BONILLA, M.; MONZÓ, J. The use of thermogravimetric analysis technique for the characterization of construction materials: the gypsum case. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 91, n. 2, p. 503–509, 2008.
- BRASIL. **Resolução nº 307, de 05 de julho de 2002. Ministério do Meio Ambiente**, 2002.
- BRASIL. **Resolução nº 431, de 24 de maio de 2011. Ministério do Meio Ambiente**, 2011.
- BRUNAUER, STEPHEN; EMMET, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.
- BUSHUEV, N. N. Water of crystallization in the $\text{CaSO}_4 \cdot 0,67\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ structures. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 27, p. 344–347, 1982.
- CALLISTER, W. D. J. **Fundamentals of Materials Science and Engineering**. 2001.
- CAMARINI, G.; DE MILITO, J. A. Gypsum hemihydrate-cement blends to improve renderings durability. **Construction and Building Materials**, v. 25, n. 11, p. 4121–4125, 2011.
- CAMARINI, G.; PIMENTEL, L. L.; DE SÁ, N. H. R. Assessment of the material loss in walls renderings with β -hemihydrate paste. **Applied Mechanics and Materials**, v. 71–78, p. 1242–1245, 2011.
- CAMARINI, G.; PINHEIRO, S. M. M.; TANNOUS, K. Thermal analysis of recycled gypsum from construction and demolition waste. **Applied Mechanics and Materials**, v. 260–261, n. 2010, p. 977–980, 2012.
- CANUT, M. M. C. et al. Microstructural analyses of phosphogypsum generated by Brazilian fertilizer industries. **Materials Characterization**, v. 59, n. 4, p. 365–373, 2008.
- CARVALHO, M. A. et al. Microstructure and mechanical properties of gypsum composites reinforced with recycled cellulose pulp. **Materials Research**, v. 11, n. 4, p. 391–397, 2008.
- CARVALHO, M. T. M.; LELES, M. I. G.; TUBINO, R. M. C. TG and DSC studies on plaster residues as recycled material. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 91, n. 2, p. 621–625, 2008.
- CAVALCANTI, R.; ALVES, B.; ROMANO, R.; JOHN, V.; PÓVOAS, Y. **Composição granulométrica do resíduo de gesso influencia nas propriedades do revestimento interno de parede**. XIV ENTAC - Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído. **Anais...Juiz de Fora: 2012**
- CAVALCANTI, L. B. **Determinação de condições operacionais adequadas na desidratação do minério de gipsita para obteção de um gesso beta reciclável**. Dissertação (Mestrado). Universidade Católica de Pernambuco, 2006.
- CESSA, R. M. A. **Atributos físicoquímicos e adsorção de fósforo na fração argila de latossolos vermelhos em presença de ácido fúlvico**. Tese (Doutorado). Universidade Federal da Grande Dourados, 2008.
- CHANDARA, C. et al. Use of waste gypsum to replace natural gypsum as set retarders in portland cement. **Waste Management**, v. 29, n. 5, p. 1675–1679, 2009.
- CHRISTENSEN, A. N. et al. Formation and transformation of five different phases in the

- CaSO₄-H₂O System: crystal structure of the subhydrate β -CaSO₄-0.5H₂O and soluble anhydrite CaSO₄. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 6, p. 2124–2132, 2008.
- CHRISTENSEN, A. N.; JENSEN, T. R.; NONAT, A. A new calcium sulfate hemi-hydrate. **Dalton Transactions**, v. 39, n. 8, p. 2044, 2010.
- CIARLINI, A.G.C.; DOURADO, R.P.; GURGEL, C.B.; SOARES, J.P.; SHINOHARA, A. H. **Avaliação da propriedade mecânica dos pré-moldados de gesso tratados termicamente por ensaio de compressão**. 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica. **Anais...São Pedro**: 2005
- CLIFTON, J. R. Some Aspects of the Setting and Hardening of Gypsum Plaster. 1973.
- COELHO, A. A. et al. The TOPAS symbolic computation system. **Powder Diffraction**, v. 26, n. S1, p. S22–S25, 2011.
- COMODI, P. et al. High-pressure behavior of gypsum: A single-crystal X-ray study. **American Mineralogist**, v. 93, n. 10, p. 1530–1537, 2008.
- COSTA, F. N. **Determinação estrutural de derivados n-acilidrazônicos, candidatos a protótipos de fármacos, com o uso da difração de raios X por policristais**. [s.l.] UFRJ / COPPE, 2013.
- CUBEROS, A. J. M. et al. Phase development in conventional and active belite cement pastes by Rietveld analysis and chemical constraints. **Cement and Concrete Research**, v. 39, n. 10, p. 833–842, 2009.
- DE LA TORRE, Á. G. et al. Full phase analysis of portland clinker by penetrating synchrotron powder diffraction. **Analytical Chemistry**, v. 73, n. 2, p. 151–156, 2001.
- DE LA TORRE, A. G.; ARANDA, M. A. G. Accuracy in Rietveld quantitative phase analysis of Portland cements. **Journal of Applied Crystallography**, v. 36, n. 5, p. 1169–1176, 2003.
- DE LA TORRE, A. G.; BRUQUE, S.; ARANDA, M. A. G. Rietveld quantitative amorphous content analysis. **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, n. 2, p. 196–202, 2001.
- DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Sumário Mineral 2015**, 2015. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2015>>
- DUR, J. C. et al. The relationship between particle-size distribution by laser granulometry and image analysis by transmission electron microscopy in a soil clay fraction. **European Journal of Soil Science**, v. 55, n. 2, p. 265–270, 2004.
- DWECK, J.; LASOTA, E. I. P. Quality control of commercial plasters by thermogravimetry. **Thermochimica Acta**, v. 318, n. 1–2, p. 137–142, 1998.
- EVANS, J. S. O. **Parametric Rietveld refinement**. Accuracy in Powder Diffraction IV - APD IV. **Anais...Gaithersburg**: 2013Disponível em: <https://www.nist.gov/sites/default/files/documents/mml/3-1_JEvans_APD_IV.pdf>. Acesso em: 9 jun. 2017
- FATU, D. Kinetics of gypsum dehydration. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 65, n. 1, p. 213–220, 2001.
- FRIAS, M. et al. Determination of specific surface area by the laser diffraction technique. Comparison with the Blaine permeability method. **Cement and concrete research**, v. 21, p. 709–717, 1991.
- GALLITELLI, P. Ricerche sul solfato di calcio semidrato e sull'anidro solubile. **Per. Mineral**, v. 4, p. 133–171, 1933.

- GENESTAR, C.; CIFRE, J. Thermal analysis for the characterisation of grounds used in works of art: Preliminary results. **Thermochimica Acta**, v. 385, n. 1–2, p. 117–126, 2002.
- GMOUH, A. et al. Changes in plaster microstructure by pre-stressing or by adding gypsum grains: Microstructural and mechanical investigations. **Materials Science and Engineering A**, v. 352, n. 1–2, p. 325–332, 2003.
- GODINHO-CASTRO, A. P. et al. Incorporation of gypsum waste in ceramic block production: Proposal for a minimal battery of tests to evaluate technical and environmental viability of this recycling process. **Waste Management**, v. 32, n. 1, p. 153–157, 2012.
- GRANHOLM, J. M.; CHESTER, S. E. Drywall recycling. **Michigan Department of Environmental Quality**, v. 1, n. 1, 2007.
- GRAŽULIS, S. et al. Crystallography Open Database (COD): An open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration. **Nucleic Acids Research**, v. 40, n. D1, p. 420–427, 2012.
- GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. 2nd ed. London: Academic Press, 1982.
- GUIRADO, F.; GALÍ, S.; CHINCHÓN, S. Quantitative Rietveld analysis of aluminous cement clinker phases. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 7, p. 1023–1029, 2000.
- GYPSUM RECYCLING INTERNATIONAL. **The recycling technology**. Disponível em: <<http://www.gypsumrecycling.biz>>. Acesso em: 2 jul. 2014.
- HAINES, P. J. **Thermal Methods of Analysis: Principles, Applications and Problems**. 1a edição ed. Glasgow: Springer-Science + Business Media, B. V., 1995.
- HÖHNE, E. A more accurate determination of the crystal structure of anhydrite, CaSO₄. **Soviet Physics - Crystallography**, v. 7, n. 5, p. 559–569, 1963.
- HUDSON-LAMB, D. L.; STRYDOM, C. A.; POTGIETER, J. H. The thermal dehydration of natural gypsum and pure calcium sulphate dihydrate (gypsum). **Thermochimica Acta**, v. 282–283, n. SPEC. ISS., p. 483–492, 1996.
- HUNGER, M.; BROUWERS, H. J. H. Flow analysis of water-powder mixtures: Application to specific surface area and shape factor. **Cement and Concrete Composites**, v. 31, n. 1, p. 39–59, 2009.
- IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. **Cerâmica**, v. 8, 1980.
- JARVINEN, M. Application of symmetrized harmonics expansion to correction of the preferred orientation effect. **Journal of Applied Crystallography**, v. 26, n. pt 4, p. 525–531, 1993.
- JOHN, VANDERLEY MOACYR CINCOTTO, M. A. Gesso de construção civil. In: **Materiais de construção civil**. 2. ed. São Paulo: Ibracon, 2007. p. 727–760.
- JOHN, V. M. **Reciclagem de resíduos na construção civil: contribuição à metodologia de pesquisa e desenvolvimento**. Tese (Livre Docência). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2000.
- JOHN, V. M.; CINCOTTO, M. A. **Alternativas de gestão dos resíduos de gesso** **Reformulação da resolução CONAMA**. 2003. Disponível em: <[file:///C:/Users/HP/PC/Downloads/159_Alternativas para gestao dos resduos de gesso.pdf](file:///C:/Users/HP/PC/Downloads/159_Alternativas%20para%20gestao%20dos%20resduos%20de%20gesso.pdf)>.
- JOHN, V. M.; CINCOTTO, M. A. Gesso de construção civil. In: **Materiais de construção**

civil. 2. ed. São Paulo: Ibracon, 2007. p. 727–760.

KARNI, J.; KARNI, E. Gypsum in construction: origin and properties. **Materials and Structures**, v. 28, n. 2, p. 92–100, 1995.

KOJIMA, Y.; YASUE, T. Synthesis of large plate-like gypsum dihydrate from waste gypsum board. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 4–5, p. 777–783, 2006.

KONCZAK, J. J. **Process for recycling gypsum-based waste material into readily crushable member for use in the manufacture of cement and crushable members formed thereby** United States, 2002.

KURYATNYK, T. **Insensibilisation à l'eau des mélanges à base de sulfate de calcium par ajout de clinker sulfo-alumineux**. Tese (Doutorado). L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2007.

KURYATNYK, T. et al. Improvement of calcium sulphate water resistance by addition of calcium sulphoaluminate clinker. **Materials Letters**, v. 62, n. 21–22, p. 3713–3715, 2008.

KUZEL, H. J.; HAUNER, M. Chemische und kristallographische eigenschaften von calciumsulfat-halbhydrat und anhydrit III = propriétés chimiques et cristallographiques du semi-hydrate de sulfate de calcium et de l'anhydrite III. **Zement-Kalk-Gips**, v. 12, p. 628–632, 1987.

LANZÓN, M.; GARCÍA-RUIZ, P. A. Effect of citric acid on setting inhibition and mechanical properties of gypsum building plasters. **Construction and Building Materials**, v. 28, n. 1, p. 506–511, 2012.

LE BAIL, A.; JOUANNEAUX, A. A qualitative account for anisotropic broadening in whole-powder-diffraction-pattern fitting by second-rank tensors. **Journal of Applied Crystallography**, v. 30, n. 3, p. 265–271, 1997.

LE PAGE, Y.; DONNAY, G. Refinement of the crystal structure of low-quartz. **Acta Crystallographica Section B**, v. 32, n. 8, p. 2456–2459, 1976.

LEWRY, A. J.; WILLIAMSON, J. The setting of gypsum plaster - Part I The hydration of calcium sulphate hemihydrate. **Journal of Materials Science**, v. 29, n. 20, p. 5279–5284, 1994a.

LEWRY, A. J.; WILLIAMSON, J. The setting of gypsum plaster - Part II The development of microstructure and strength. **Journal of Materials Science**, v. 29, n. 21, p. 5524–5528, 1994b.

LIPPENS, B.; BOER, J. H. DE. Studies on pore systems in catalysts V. The t method. **Journal of Catalysis**, v. 4, n. 3, p. 319–323, 1965.

LYRA SOBRINHO, A. C. P. et al. **Gipsita**. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/gipsita.pdf>>. Acesso em: 1 jan. 2014.

MAGALLANES-RIVERA, R. X.; ESCALANTE-GARCÍA, J. I.; GOROKHOVSKY, A. Hydration reactions and microstructural characteristics of hemihydrate with citric and malic acid. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 3, p. 1298–1305, 2009.

MAN SUHERMAN, P. et al. Determination of amorphous phase levels in Portland cement clinker. **Powder Diffraction**, v. 17, n. 3, p. 178, 2002.

MANTELLATO, S.; PALACIOS, M.; FLATT, R. J. Reliable specific surface area measurements on anhydrous cements. **Cement and Concrete Research**, v. 67, p. 286–291,

2015.

MARCONDES, F. C. S. **Sistemas logísticos reversos na indústria da construção civil - estudo da cadeia produtiva de chapas de gesso acartonado**. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2007.

MATOS, J. R.; MACHADO, L. D. B. Análise Térmica -Termogravimetria. In: SEBASTIÃO VICENTE CANEVAROLO (Ed.). **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004. p. 209–228.

MCCUSKER, L. B. et al. Rietveld refinement guidelines. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, p. 36–50, 1999.

MELO, D. DE C. P. DE. **Estudo teórico-experimental da desidratação da gipsita para obtenção de um gesso beta reciclável**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Pernambuco, 2008.

MIKHAIL, R. S.; MALEK, R. I. A. Microstructure of hardened gypsum pastes. **Journal of Appl. Chem. Biotechnol**, v. 21, p. 277–282, 1971.

MONÇÃO-JÚNIOR, A. R. **Otimização das condições experimentais na desidratação da gipsita para obtenção de um gesso beta reciclável**. Dissertação (Mestrado). UNIVERSIDADE CATÓLICA DE PERNAMBUCO, 2008.

MONTERO, A. et al. Gypsum and organic matter distribution in a mixed construction and demolition waste sorting process and their possible removal from outputs. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, n. 1–3, p. 747–753, 2010.

MULLER-SOMMER, M.; HOCK, R.; KIRFEL, A. Rietveld refinement study of the cation distribution in (Co, Mg)-olivine solid solution Sample: MR100. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 24, p. 17–23, 1997.

MUNHOZ, F. C. Utilização do gesso para fabricação de artefatos alternativos, no contexto de produção mais limpa. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual Paulista, 2008.

MUNHOZ, F. C.; RENOFIO, A. Uso da gipsita na construção civil e adequação para a P+L. **XXVII Encontro Nacional de Engenharia de Produção**, p. 2366–2385, 2007.

NEW WEST GYPSUM RECYCLING. **Recovery Process Waste Collection**. Disponível em: <<http://www.nwgysum.com/>>. Acesso em: 2 jul. 2014.

ODLER, I. The BET-specific surface area of hydrated Portland cement and related materials. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 12, p. 2049–2056, 2003.

OLIVEIRA I. R.; STUDART A. R.; PILEGGI, R. G. . P. V. C. **Dispersão e Empacotamento de Partículas: Princípios e Aplicações em Processos Cerâmicos**. 18^o edição ed. São Paulo: Fazendo Arte Editorial, 2000.

PAIVA-SANTOS, C. O. **Aplicações do Método de Rietveld** Departamento de Físico-Química, , 2009. Disponível em:

<http://labcacc.net.br/MR_LabCACC/Referencias/aplicacoes_MR/Aplicacoes_do_Metodo_de_Rietveld.pdf>

PAPAGEORGIU, A.; TZOUVALAS, G.; TSIMAS, S. Use of inorganic setting retarders in cement industry. **Cement and Concrete Composites**, v. 27, n. 2, p. 183–189, 2005.

PAULIK, F.; PAULIK, J.; ARNOLD, M. Thermal decomposition of gypsum. **Thermochimica Acta**, v. 200, n. C, p. 195–204, 1992.

PAYA, J. et al. Evaluation of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking residue

- (FC3R) . Thermogravimetric analysis studies on FC3R – Portland cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 33, p. 603–609, 2003.
- PECHARSKY, V.; ZAVALIJ, P. Y. **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials**. 2005.
- PERES, L.; BENACHOUR, M.; SANTOS, V. A. **O gesso – produção e utilização na construção civil**. Recife: Bagaço, 2001.
- PETERSON, V. K.; RAY, A. S.; HUNTER, B. A. A comparative study of Rietveld phase analysis of cement clinker using neutron, laboratory X-ray, and synchrotron data. **Powder Diffraction**, v. 21, n. 1, p. 12–18, 2006.
- PINHEIRO, S. M. M. **Gesso reciclado: Avaliação de propriedades para uso em componentes**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2011.
- PINHEIRO, S. M. M.; CAMARINI, G. Characteristics of gypsum recycling in different cycles. **International Journal of Engineering and Technology**, v. 7, n. 3, p. 215–218, 2015.
- POTGIETER, J. H.; STRYDOM, C. A. An investigation into the correlation between different surface area determination techniques applied to various limestone-related compounds. **Cement and Concrete Research**, v. 26, n. 11, p. 1613–1617, 1996.
- PYE, K.; BLOTT, S. J. Particle size analysis of sediments, soils and related particulate materials for forensic purposes using laser granulometry. **Forensic Science International**, v. 144, n. 1, p. 19–27, 2004.
- RAMACHANDRAN, E.; NATARAJAN, S. XRD, thermal and FTIR studies on gel-grown gypsum crystals. **Indian Journal of Physics and Proceedings of the Indian Association for the Cultivation of Science**, v. 79, n. 1, p. 77–80, 2005.
- RAMACHANDRAN, V. S. et al. 11 - Gypsum and Gypsum Products. In: **Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials**. William Andrew, 2002. p. 449–490.
- RIBEIRO, A. S. **Produção de gesso reciclado a partir de resíduos oriundos da construção Civil**. [s.l.] Universidade Federal da Paraíba, 2006.
- RIDGE, M. J. Acceleration of the set of gypsum plaster. **Australian J. Appl. Sci.**, v. 10, p. 218–231, 1959.
- RIETVELD, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. **Acta Crystallographica**, v. 22, n. 1, p. 151–152, 1967.
- RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65–71, 1969.
- ROSSETTO, J. R. M. et al. Gypsum plaster waste recycling: analysis of calcination time. **Key Engineering Materials**, v. 668, p. 312–321, 2015.
- SCARLETT, N. V. Y. et al. On-line X-ray diffraction for quantitative phase analysis: Application in the Portland cement industry. **Powder Diffraction**, v. 16, n. 2, p. 71–80, 2001.
- SCHMIDT, H. et al. Water channel structure of bassanite at high air humidity: crystal structure of $\text{CaSO}_4 \cdot 0.625\text{H}_2\text{O}$. **Acta crystallographica. Section B, Structural science**, v. 67, n. Pt 6, p. 467–75, 2011.
- SCRIVENER, K. L. et al. Quantitative study of Portland cement hydration by X-ray diffraction/Rietveld analysis and independent methods. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 9, p. 1541–1547, 2004.

- SEUFERT, S.; HESSE, C.; NEUBAUER, J. Quantitative determination of anhydrite III from dehydrated gypsum by XRD. **Cement and Concrete Research**, v. 39, n. 10, p. 936–941, 2009.
- SILVA, P. H. S. et al. **Estudo da decomposição térmica da calcita**. 56° Congresso Brasileiro de Química. **Anais...** Belém: 2016. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2016/trabalhos/2/10222-18366.html>>
- SOLBERG, C. et al. Dissolution of $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ and precipitation of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ A kinetic study by synchrotron X-ray powder diffraction. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 4, p. 641–646, 2001.
- SONG, K. M. et al. Simultaneous monitoring of hydration kinetics, microstructural evolution, and surface interactions in hydrating gypsum plaster in the presence of additives. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 19, p. 5282–5290, 2010.
- SONG, K. M.; MITCHELL, J.; GLADDEN, L. F. Magnetic resonance studies of hydration kinetics and microstructural evolution in plaster pastes. **Journal of Materials Science**, v. 44, n. 18, p. 5004–5012, 2009.
- STEPHENSON, G. A. Applications of X-ray powder diffraction in the pharmaceutical industry. **The Rigaku Journal**, v. 22, n. 1, p. 2–15, 2005.
- STYLES, M. J. et al. Parametric Rietveld refinement applied to in situ diffraction studies. **Conference handbook, 34th Annual Condensed matter and materials meeting**, n. i, p. 86, 2009.
- THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.
- TOBY, B. H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? **Powder Diffraction**, v. 21, n. 1, p. 67–70, 2006.
- TYDLITÁT, V.; MEDVEĎ, I.; ČERNÝ, R. Determination of a partial phase composition in calcined gypsum by calorimetric analysis of hydration kinetics. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 109, n. 1, p. 57–62, 2012.
- VRANCKEN, K. C.; LAETHEM, B. Recycling options for gypsum from construction and demolition waste. **Waste Management Series**, v. 1, n. C, p. 325–331, 2000.
- WAKILI, G. et al. Thermal conductivity of gypsum plasterboard beyond dehydration and its correlation with the pore structure. **9th International Conference on Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics**, n. July, p. 892–895, 2012.
- WEISS, E. L.; FROCK, H. N. Rapid analysis of particle size distributions by laser light scattering. **Powder Technology**, v. 14, n. 2, p. 287–293, 1976.
- WEISS, H.; BRÄU, M. F. Wie viel Wasser enthält gebrannter Gips? **Angewandte Chemie**, v. 121, n. 19, p. 3572–3576, 2009.
- YE, Q. et al. Effect of particle size distribution on the hydration and compressive strength development of α -calcium sulfate hemihydrate paste. **Powder Technology**, v. 207, n. 1–3, p. 208–214, 2011.
- YU, Q. L.; BROUWERS, H. J. H. Microstructure and mechanical properties of β -hemihydrate produced gypsum: An insight from its hydration process. **Construction and Building Materials**, v. 25, n. 7, p. 3149–3157, 2011.

APÊNDICE A – Propriedades físicas do pó de gesso

A.1 Granulometria do pó

É determinada de acordo com a NBR 12127 (ABNT, 1991b), onde uma amostra seca é peneirada na série padrão de peneiras (0,840 mm, 0,420 mm, 0,210 mm e 0,105 mm) e a massa retida em cada uma é determinada de acordo com a Equação 44 para as peneiras 0,840 mm e 0,420 mm e com a Equação 45 para as peneiras 0,210 mm, 0,105 mm e fundo, permitindo o cálculo da distribuição granulométrica e do módulo de finura do material (Equação 47), onde MF é o módulo de finura do gesso e ΣRa é o somatório percentual retido acumulado em cada peneira da série padrão.

$$R = \frac{m}{M} \cdot 100 \quad \text{Equação 44}$$

onde R é o material retido (%), m é o resíduo na peneira (g) e M é a massa inicial (g).

$$R = \frac{m}{M_1} \cdot D \cdot 100 \quad \text{Equação 45}$$

onde R é o material retido (%), m é o resíduo na peneira (g) e M_1 é a massa total de material retido no jogo de peneiras 0,210 mm, 0,105 mm e fundo (g), D é a diferença obtida entre a massa inicial (M) e os resíduos das peneiras (0,840 mm e 0,420 mm) dividido por 100, segundo a Equação 46.

$$D = \frac{M - (m_a + m_b)}{100} \quad \text{Equação 46}$$

onde m_a é o resíduo da peneira 0,840 mm e m_b é o resíduo da peneira 0,420 mm

$$MF = \frac{\Sigma Ra}{100} \quad \text{Equação 47}$$

Uma outra maneira de determinar a distribuição granulométrica de um material particulado é através de ensaios de granulometria a laser, que mede o tamanho da partícula usando a técnica de difração a laser, cujos instrumentos foram desenvolvidos na década de 1970 (WEISS;

FROCK, 1976) e são indicados para o caso de materiais muito finos (DUR et al., 2004). Essa técnica se baseia no fenômeno em que as partículas dispersam luz em todas as direções obedecendo a um padrão de intensidade que depende do tamanho da partícula, que se assume apresentar forma esférica. Ao se direcionar um feixe de laser a uma amostra de material particulado, a dispersão do conjunto de partículas é, dentro de certos limites, idêntica à soma dos padrões de dispersão individuais de todas as partículas presentes. Ao se utilizar um modelo óptico para calcular padrões de dispersão para volumes unitários de partículas em classes de tamanho selecionadas, uma distribuição volumétrica de tamanho de partícula pode ser calculada, cujo padrão de dispersão se ajusta melhor com o padrão medido. De modo a realizar uma comparação adequada entre amostras diferentes, são utilizados os valores de diâmetro médio (D_{50}) e a medida de amplitude da distribuição definida pela diferença entre o 10º e o 90º valores de percentis ($D_{90} - D_{10}$). Esses valores são menos sujeitos a variações aleatórias (PYE; BLOTT, 2004).

A.2 Área superficial específica

A área superficial específica é uma propriedade importante dos materiais em pó, pois está diretamente relacionada à sua reatividade (FRIAS et al., 1991). Para os materiais cimentícios, é comum a determinação da área superficial específica pelo método de Blaine (ABNT, 1998), em que se mede o tempo que um fluxo de ar leva para atravessar uma amostra compactada do material. Porém, em situações que necessitem de uma medida mais precisa, utiliza-se o método BET (BRUNAUER; EMMET; TELLER, 1938), que se baseia em uma fórmula matemática que descreve a adsorção de um determinado gás sobre o material particulado, permitindo a medição tanto da área superficial externa quanto da interna, se o material apresentar poros abertos na sua superfície (ODLER, 2003; POTGIETER; STRYDOM, 1996). A Equação 48 descreve o modelo de maneira linear, onde n é a quantidade específica de gás adsorvido a uma determinada pressão relativa p/p^o , C é o parâmetro relacionado exponencialmente à energia da adsorção da monocamada e n_m é a capacidade específica da monocamada (THOMMES et al., 2015).

$$\frac{p/p^o}{n(1 - p/p^o)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} (p/p^o)$$

Equação 48

A.3 Densidade de massa aparente

A densidade de massa aparente é determinada de acordo com a NBR 12127 (ABNT, 1991b), o gesso é vertido através de um funil cônico, de 15 cm de altura, colocado sobre um tripé, e captado por um recipiente com capacidade de (1.000 ± 20) cm³, conforme ilustrado na Figura 144.

Figura 144– Aparelho para determinação da densidade de massa aparente.



Fonte: JOHN; CINCOTTO (2007).

A densidade de massa aparente (M_u), em $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, pode então ser calculada pela razão entre a massa do gesso (m) em gramas e o volume do recipiente (V) em centímetros cúbicos, de acordo com a Equação 49.

$$M_u = \frac{m}{V} \cdot 100$$

Equação 49

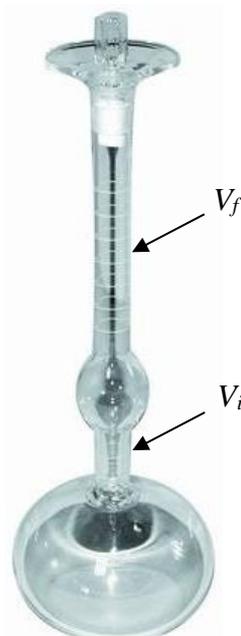
A.4 Massa específica

A determinação da massa específica, que corresponde à relação entre a massa de um material particulado e o volume ocupado pelos seus grãos, dos gessos na forma de hemidrato, é preconizada pela norma NBR NM 23 (ABNT, 2000).

O equipamento utilizado neste ensaio, chamado frasco volumétrico de Le Chatelier (Figura 145), deve ser preenchido com um líquido de baixa viscosidade que não seja reagente

com o pó analisado – como por exemplo querosene – até a marca inicial que corresponde à primeira linha na coluna logo acima do primeiro bulbo, identificado na Figura 145 por V_i . Uma massa de 50 g de gesso é introduzida no frasco e o mesmo deve ser deixado em repouso até a leitura do volume final, que deve ser realizada na coluna superior do frasco (V_f).

Figura 145– Frasco volumétrico de Le Chatelier.



FONTE: <http://civilgeeks.com/2015/06/27/metodo-del-cesto/>.

A massa específica (γ) pode então ser calculada pela razão entre a massa de material inserida no frasco (m) e a diferença entre o volume final (V_f) e o volume inicial (V_i) determinados no ensaio.

$$\gamma = \frac{m}{V_{\text{grãos}}} = \frac{m}{V_f - V_i}$$

Equação 50

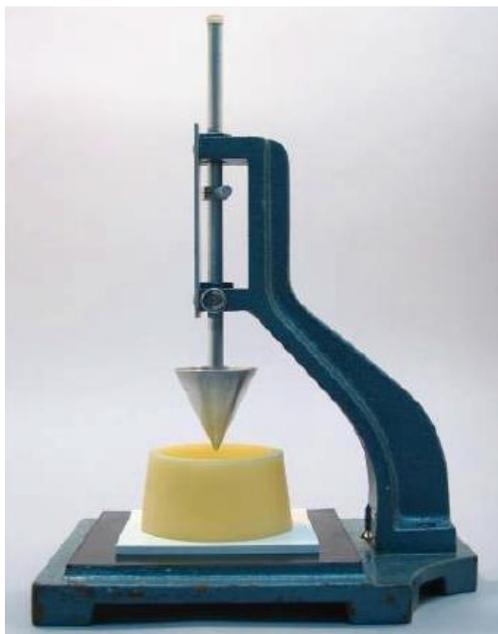
APÊNDICE B – Propriedades do gesso no estado fresco

B.1 Consistência normal da pasta – Aparelho de Vicat modificado

A consistência da pasta de gesso é um fator importante para que sua aplicação seja adequada, garantindo a moldagem e consistência do material. Esta propriedade é fortemente influenciada pela relação água/gesso, que depende da superfície específica e distribuição granulométrica das partículas do gesso (JOHN; CINCOTTO, 2007).

A consistência normal da pasta de gesso é determinada de acordo com a norma NBR 12128 (ABNT, 1991a), onde se utiliza o aparelho de Vicat modificado (Figura 146), em que a sonda cônica acoplada a uma haste deve penetrar (30 ± 2) mm na pasta de gesso preparada com aditivo retardador de pega.

Figura 146 – Aparelho de Vicat modificado.



Fonte: JOHN; CINCOTTO (2007).

A quantidade de água (m_a) misturada ao gesso para a produção de uma pasta que apresente este comportamento é então dividida pela massa de gesso (m_g) utilizada no ensaio (Equação 51) e esta relação água/gesso (a/g) deve ser mantida para a execução dos outros ensaios normatizados.

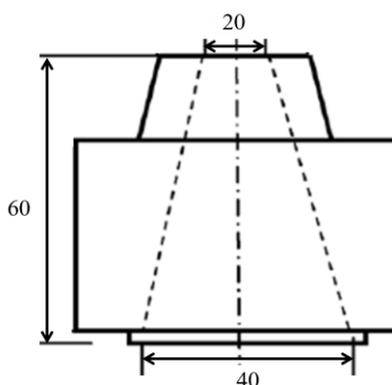
$$a/g(\%) = \frac{m_a}{m_g} \cdot 100\%$$

Equação 51

B.2 Consistência da pasta – *mini-slump*

A consistência das pastas de gesso pode ser avaliada pelo ensaio de *mini-slump*, que é rápido e de simples execução. Neste ensaio, mede-se a fluidez da pasta de gesso causada pela ação de seu peso próprio. Molda-se uma forma tronco-cônica aberta nas extremidades com as dimensões iguais a 20 mm (diâmetro superior), 40 mm (diâmetro inferior) e 60 mm de altura, com a pasta recém preparada, sobre uma placa de vidro disposta sobre uma folha de papel milimetrado para a centralização do molde (Figura 147). Após 60 s, a forma é retirada vertical e lentamente e o espalhamento do material é medido com o auxílio de um paquímetro em seus diâmetros ortogonais. O resultado é a média dos dois diâmetros em centímetros (BHATTACHARJA; TANG, 2001; MUNHOZ, 2008).

Figura 147 – Esquema da forma tronco-cônica para ensaio de consistência da pasta por *mini-slump* (medidas em mm).



Fonte: Autora (2017).

B.3 Tempo de pega

A pega das pastas de gesso pode ser definida como o tempo que o material leva para se solidificar após entrar em contato com a água. O início de pega corresponde ao momento em que são formados os primeiros cristais na hidratação e depende dos componentes com maior reatividade. O fim de pega consiste no momento em que a hidratação dos compostos gera a temperatura máxima das reações de hidratação. O endurecimento da pasta de gesso depende dos constituintes com menor reatividade, como as anidritas II, cuja hidratação preenche os vazios entre os cristais já formados (JOHN; CINCOTTO, 2007).

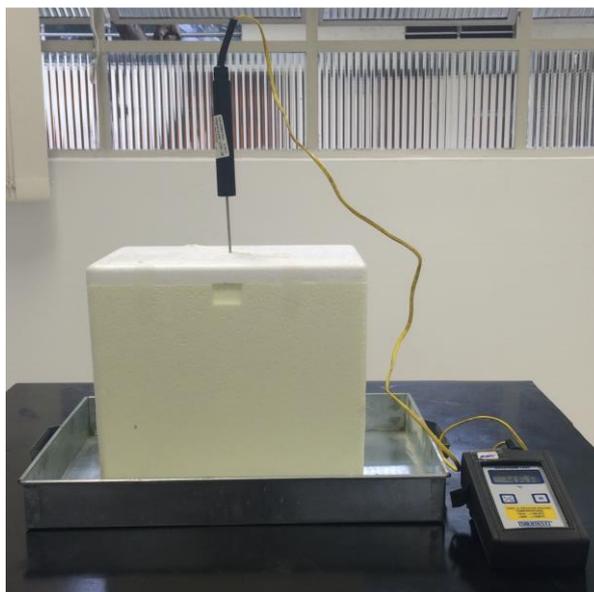
Para a determinação do tempo de pega é produzida uma pasta com a quantidade de água definida no ensaio de consistência normal, agora sem o aditivo retardador de pega. Neste

ensaio, preconizado pela NBR 12128 (ABNT, 1991a), utiliza-se o aparelho de Vicat provido com uma agulha de diâmetro igual a $(1,13 \pm 0,02)$ mm. Define-se o início de pega como o instante em que a agulha estaciona a 1 mm da base e o fim de pega quando a agulha deixa apenas uma impressão na superfície, não penetrando mais na pasta.

B.4 Cinética de temperatura

A cinética de temperatura do gesso pode ser estudada a partir de ensaios de calorimetria. Para a tomada de medidas de temperatura em função do tempo foi construído um calorímetro pseudo-adiabático semelhante aos utilizados por Antunes (1999), Carvalho (2008) e Pinheiro (2011), constituído por um recipiente fechado de isopor para isolamento do sistema do meio externo preenchido por esferas de isopor para aumento da eficiência de retenção do calor, um copo de isopor para a colocação da pasta de gesso, um termopar do tipo K (Cromel-Alumel), acoplado a um termômetro digital com $0,1$ °C de precisão e um cronômetro, como ilustrado na Figura 148.

Figura 148 – Calorímetro pseudo-adiabático.



Fonte: Autora (2016).

A pasta de gesso deve ser preparada de acordo com a norma NBR 12128 (ABNT, 1991a) já dentro do copo de isopor e imediatamente inserida no calorímetro em meio às esferas de isopor. O termopar utilizado para a medição da temperatura é então inserido na pasta e o conjunto fechado para evitar exposição ao meio externo. Os valores de temperatura, em °C, são tomados a cada 15 s.

APÊNDICE C – Propriedade do gesso no estado endurecido

C.1 Resistência à compressão

A resistência à compressão do gesso endurecido é determinada de acordo com a norma NBR 12129 (ABNT, 1991c). Para a produção dos corpos-de-prova, mistura-se o gesso com a quantidade de água destilada determinada pelo ensaio de consistência normal e molda-se uma forma com capacidade para a produção de 3 amostras cúbicas com 50,0 mm de aresta cada. Após o completo endurecimento os corpos de prova são submetidos à compressão em uma prensa mecânica, a uma taxa de $250 \text{ N}\cdot\text{s}^{-1}$ a $750 \text{ N}\cdot\text{s}^{-1}$, até sua ruptura e a resistência (R , em MPa) é calculada pela relação entre a carga de ruptura (P , em N) e a área de aplicação do esforço (S , em mm^2), como mostra a Equação 52.

$$R = \frac{P}{S}$$

Equação 52