



UNIVERSIDADE FEDERAL DO VALE DO SÃO FRANCISCO
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Ricardo Menezes Prates

**METODOLOGIA PARA CARACTERIZAÇÃO NÃO
INVASIVA DO TEMPO DE ENRIJECIMENTO DO GESSO**

Juazeiro-BA
2015



PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

PGCM - UNIVASF

Ricardo Menezes Prates

**METODOLOGIA PARA CARACTERIZAÇÃO NÃO
INVASIVA DO TEMPO DE ENRIJECIMENTO DO GESSO**

Dissertação apresentada à Pós-graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Vale do São Francisco - UNIVASF, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Alan C. da S. Dantas
Co-orientador: Prof. Dr. Isnaldo José de Souza Coêlho

Juazeiro-BA
2015

Dedico este trabalho aos meus pais Valternan Pinheiro Prates e Sonia Volusia Menezes Prates, pelo empenho para me propiciar uma boa formação e por todo amor dedicado. Ao meu irmão, Valternan Pinheiro Prates Filho (Tuca), pela amizade e companheirismo em todos os momentos dessa trajetória. Agradeço também a minha **esposa** (fiel parceira nesta jornada) o apoio, o carinho e a compreensão pelos meus momentos de ausência, em razão do tempo dedicado ao meu estudo.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por ter me dado saúde, uma bela família e a oportunidade de trabalhar pelo meu crescimento acadêmico e profissional. Iluminando sempre o meu caminho e me fazendo superar todos os obstáculos.

Aos meus pais, “pilares” na formação do meu caráter, que me fizeram valorizar o estudo e o trabalho honesto como caminho virtuoso para conquistar minhas metas profissionais. Ao meu irmão pelo apoio e a disposição para me ouvir em todos os momentos dessa trajetória. A minha belíssima esposa, por todo amor e cuidados dedicados, tantos nos momentos alegres quanto nas adversidades. Vocês me ajudaram a superar obstáculos que pensava ser intransponíveis.

Agradeço ao Prof. Alan pela dedicação e cuidados voltados a minha orientação. Mesmo estando fora do país na etapa final do trabalho, encontrou meios para realizar a correção e me ajudar a consolidar a dissertação. O Senhor foi um grande mentor e amigo neste processo! Agradeço ao Prof. Isnaldo José de Souza Coelho, meu “pai acadêmico”, pela orientação, amizade e conselhos fornecidos ao longo deste trabalho e de grande parte da minha vida acadêmica e profissional. Sou muito grato também à Prof.^a Andrea Ferraz, minha mentora e amiga, a quem credito grande parte dos méritos do trabalho. Aos Professores Márcio Pazet e Rodrigo Ramos e ao colega Guilherme Farias, pois sem eles, partes importantes deste trabalho nunca teriam “ganhado vida”. As minhas nobres colegas Amanda e Geiciane, por toda a ajuda fornecida ao longo desse processo. E, com toda propriedade, dedico a minha mais profunda gratidão a todos os professores do IPCM (Instituto de Pesquisa de Ciência dos Materiais), da UNIVASF.

A todos os colegas de Pós-graduação gostaria de externar minha satisfação de poder conviver com vocês durante a realização do curso.

A todos o meu muito obrigado!

Resumo

O presente trabalho apresenta uma nova metodologia para caracterização dos parâmetros temporais envolvidos no processo de cristalização do *sulfato de cálcio dihidratado* ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a partir do *sulfato de cálcio hemidratado* ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), a principal substância presente no material conhecido coloquialmente como gesso. Esta metodologia é caracterizada pelo monitoramento da transmissividade de sinais ópticos, na faixa do infravermelho, através de camadas do material após o processo de hidratação e conseqüente transição de fase. A radiação em trânsito interage com o referido material, incorporando informações sobre as diferentes etapas transcorridas durante a cristalização da substância, tais como: o período de indução, a fase de crescimento dos cristais de dihidrato e o final do processo de cristalização.

A partir desta nova metodologia, foram obtidas curvas características, com perfis similares aos daquelas fornecidas por métodos analíticos convencionais para caracterização do gesso hidratado, que possibilitaram diferenciar: os hemihidratos α e β ; os tipos de gessos utilizados para fundição e para revestimento; as mudanças devido à alteração das relações água/gesso e os efeitos provocados pelos aditivos (K_2SO_4 e K_2HPO_4) utilizados para acelerar ou retardar os tempos de hidratação da substância. As curvas obtidas apresentaram um alto nível de reprodutibilidade. A partir destes resultados, pode-se verificar que é possível explorar, à luz da teoria da cristalização, os comportamentos inerentes às mudanças nos parâmetros de mérito dos cristais de hemihidrato e de dihidrato, tais como o número e o volume das partículas presentes nas amostras de água-gesso durante o processo de enrijecimento do gesso.

A fundamentação teórica para este fenômeno está baseada na interação dos campos elétricos oscilantes com os meios dielétricos, por meio da concepção de funções-respostas da mistura água-gesso durante a aplicação de campos eletromagnéticos de fontes externas. Deste modo, foi possível propor um modelo baseado no oscilador harmônico forçado onde foram elaboradas equações matemáticas que descrevem o comportamento da cinética de cristalização do hemihidrato em dihidrato, correlacionando-as com as mudanças, ao longo do tempo, dos parâmetros microscópicos do material e do termo imaginário do índice de refração. Em suma, foi desenvolvida uma técnica capaz de caracterizar a transição de fase do gesso de forma

automatizada e não invasiva, respeitando os fundamentos do eletromagnetismo e da teoria da cristalização.

Abstract

This paper presents a new methodology to characterize the temporal parameters involved in the process of crystallization of calcium sulfate dihydrate ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) from calcium sulfate hemihydrate ($CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$), the main substance in the material commonly known as *plaster of Paris*. This methodology is characterized by monitoring the signals of optical transmissivity in the infrared range through the material layers after the hydration process and subsequent gypsum crystallization. The transit radiation interacts with the material, incorporating information on the different steps elapsed during crystallization of the substance, such as an induction period, the crystal growth of gypsum and the end of the crystallization process.

From this new methodology, characteristic curves were obtained with similar profiles to those provided by conventional analytical methods for characterization of hydrated gypsum, which made it possible to differentiate: the α and β hemihydrates; different kinds of plaster of Paris; differences due to changes in water/plaster ratio and the effects caused by additives (K_2SO_4 and K_2HPO_4) used to accelerate or delay the substance hydration times. The obtained curves showed a high level of reproducibility. From these results, it can be seen that it is possible to exploit, in the light of the crystallization theory, changes in behavior of merit parameters of the hemihydrate and the dihydrate crystals, such as the number and volume of the particles in the samples of gypsum mixed with water during the setting of the plaster.

The theoretical basis for this phenomenon is based on the interaction of oscillating electric fields with dielectric media through the design of mathematical-response functions of the mixing water-plaster over the application of electromagnetic fields from external sources. Thus, was proposed a model based on the forced harmonic oscillator, where were developed mathematical equations to describe the behavior of the hemihydrate crystallization kinetics to dihydrate, correlating them with the changes, over time, with the microscopic parameters of the material and the imaginary term the refractive index. Thereby, was created a technique to characterize the gypsum phase transition, performed in an automated and non-invasive manner, respecting the fundamentals of electromagnetism and the theory of crystallization.

Índice

LISTA DE FIGURAS.....	X
LISTA DE TABELAS	XII
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	XIII
1-INTRODUÇÃO.....	1
1.1- MOTIVAÇÃO/APRESENTAÇÃO.....	1
1.2- OBJETIVO.....	3
1.2.1- <i>Objetivos Específicos</i>	3
2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	4
2.1- GESSO	4
2.1.1- <i>Origem e formação</i>	4
2.1.2- <i>Fabricação de gesso</i>	7
2.1.3- <i>Exploração brasileira e mundial</i>	7
2.1.4- <i>Propriedades e microestrutura</i>	9
2.1.5- <i>Tipos de hemidrato (β e α)</i>	10
2.1.6- <i>Gesso de fundição e de revestimento</i>	12
2.2- CINÉTICA DE HIDRATAÇÃO DO HEMIDRATO	12
2.2.1- <i>Aditivos utilizados para alteração dos tempos de hidratação</i>	15
2.2.2- <i>Técnicas de caracterização da cinética de hidratação</i>	16
2.2.2- <i>Técnicas industriais de caracterização do gesso</i>	20
2.3- CAMPOS ELÉTRICOS OSCILANTES EM MEIOS DIELETRICOS	22
2.3.1- <i>Polarização elétrica</i>	23
2.3.2- <i>Irradiancia e o Índice de Refração</i>	24
2.3.3- <i>Modelo microscópico clássico de um sólido dielétrico</i>	28
3- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	31
3.1- MEDIÇÃO DO PARÂMETRO DE TRANSMITÂNCIA ÓPTICA DAS AMOSTRAS DE GESSO	31
3.2- CARACTERIZAÇÕES DAS MATÉRIAS PRIMAS	35
3.3- PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS E REALIZAÇÃO DAS MEDIÇÕES UTILIZANDO O SATEG	37
3.2.1- <i>Delineamento dos ensaios</i>	37
3.2.1- <i>Procedimento padrão de preparo das pastas e realização das medições</i>	38
3.2.2- <i>Avaliação do tempo de pega segundo a norma DIN1168</i>	39
4- RESULTADOS.....	40
4.1- CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA.....	40
4.1.1- <i>Pó de gesso β hemihidratado</i>	40
4.2- CURVA DE TRANSMITÂNCIA ÓPTICA VS TEMPO DE ENRIJECIMENTO DO GESSO BETA.....	44
4.2.1- <i>Avaliação da reprodutibilidade da técnica</i>	45
4.2.2- <i>Análise do efeito do percentual de água nas curvas</i>	47
4.2.3- <i>Efeito do tipo de hemihidrato nas curvas</i>	48
4.2.4- <i>Efeito da condição de umidade das amostras nas curvas</i>	50
4.2.5- <i>Efeito dos aditivos Sulfato de Potássio (K_2SO_4) e Fosfato de Potássio Dibásico (K_2HPO_4) nas curvas de PTO do HH-β</i>	52
4.2.6- <i>Efeito do tipo de gesso (HH-α)</i>	56
5-DISCUSSÃO.....	57
5.1- AVALIAÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS DA CURVA DOS PARÂMETROS DE TRANSMITÂNCIA ÓPTICA E LANÇAMENTO DAS HIPÓTESES	57
5.1.1- <i>Efeito do percentual de água nas curvas de PTO</i>	58

5.2.2- Efeito do tipo de hemihidrato nas curvas de PTO.....	59
5.2.3- Efeito de aditivos aceleradores e retardadores da pega nas curvas de PTO	59
5.2- MODELO MICROSCÓPICO DA CINÉTICA DE HIDRATAÇÃO DO GESSO B.....	60
5.2.1- Comportamento do termo imaginário do índice de refração	61
5.2.2- Definição de um parâmetro chave	62
6- CONCLUSÕES GERAIS	68
7-PERSPECTIVAS	70
8-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71

Lista de figuras

FIGURA 2. 1 – TIPOS DE GIPSITA: A) COCADINHA; B) PEDRA JOHNSON; C) ARRANJO CRISTALINO DO MINERAL GIPSITA; D) SELENITA (BALTAR, 2005; OLIVEIRA ET AL., 2012)	6
FIGURA 2. 2 – ARRANJO CRISTALINO DO MINERAL GIPSITA (KANNO, 2009)	09
FIGURA 2. 3 – AUTOCLAVE PARA PRODUÇÃO DE GESSO-ALFA A SECO (A) E POR PROCESSO ÚMIDO (B) (SOARES, 2005)	11
FIGURA 2. 4- (A) MORFOLOGIA DAS PARTÍCULAS DE GESSO B E (B) DOS CRISTAIS DE GESSO A OBTIDOS EM SOLUÇÃO HIDROTÉRMICA (SINGH, 2007).	11
FIGURA 2. 5- CURVAS DE SOLUBILIDADE DO HEMIDRATO E DO DIHIDRATO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA (AMATHEU, 1988).	13
FIGURA 2. 6- ESQUEMÁTICO DA FRAÇÃO DE HEMIHIDRATO HIDRATADO EM FUNÇÃO DO TEMPO NA DISTRIBUIÇÃO SIGMOIDAL (SINGH, 2007).	
FIGURA 2. 7- CURVA DE CALOR GERADA ATRAVÉS DA HIDRATAÇÃO DA PASTA DE GESSO	17
FIGURA 2. 8- CURVAS DE CALOR DAS PASTAS DE GESSO, EM RELAÇÃO A UMA AMOSTRA DE REFERÊNCIA (REF), SOB DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ADITIVOS RETARDADORES DA PEGA (SINGH ET AL, 2005)	18
FIGURA 2. 9- VARIAÇÃO DA CONDUTIVIDADE VS TEMPO DE ENRIJECIMENTO DO HH-B HIDRATADO EM PRESENÇA DE ADITIVOS (BADENS ET AL, 1999)	18
FIGURA 2. 10- PARCELA DE DIHIDRATO FORMADA NA MISTURA DE HEMIDRATO/ÁGUA DETERMINADA ATRAVÉS DO EMPREGO DAS TÉCNICAS DTA E TGA (LEWRY E WILLIAMSON, 1994A)	19
FIGURA 2. 11- CURVA DE VELOCIDADE E DE ENERGIA DA ONDA ULTRASSÔNICA ATRAVÉS DO GESSO HIDRATADO (YU, 2011)	20
FIGURA 2. 12- DESENHO ESQUEMÁTICO DO APARELHO VICAT	21
FIGURA 2.13- REPRESENTAÇÃO SIMPLIFICADA DO COMPORTAMENTO DA RADIAÇÃO LUMINOSA NO MATERIAL DIELÉTRICO.	22
FIGURA 2.14- ILUSTRAÇÃO DE UM MATERIAL DIELÉTRICO SOB A AÇÃO DE UM CAMPO ELÉTRICO EXTERNO	23
FIGURA 3.1- FLUXOGRAMA UTILIZADO NO DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO.	31
FIGURA 3.2- ESQUEMA APRESENTANDO A TÉCNICA PROPOSTA PARA CARACTERIZAÇÃO DOS TEMPOS DE HIDRATAÇÃO DO HEMIDRATO DE CÁLCIO UTILIZANDO TRANSMITÂNCIA ÓPTICA	32
FIGURA 3.3- DETALHAMENTO DOS CONJUNTOS PERTENCENTES AO SATEG.	33
FIGURA 3.4- PROTÓTIPO DO SISTEMA ELETRO-ÓPTICO; A) CÂMARA ESCURA ABERTA, B) CONJUNTOS DO SATEG CONTENDO UMA AMOSTRA DE GESSO NO PORTA-AMOSTRAS.	33
FIGURA 3.5- VISÃO TRIDIMENSIONAL DO INTERIOR DA CAIXA METÁLICA CONTENDO A ILUSTRAÇÃO DA DIREÇÃO E SENTIDO DO FLUXO DE AR.	34
FIGURA 3.6- CAIXA METÁLICA VISTA POR DIFERENTES ÂNGULOS.	34
FIGURA 3.7- INTERFACE DO SOFTWARE UTILIZADO PARA O MONITORAMENTO E REGISTRO DA TRANSMITÂNCIA.	35
FIGURA 3.8- CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA DO DH.	37
FIGURA 3.9- TÉCNICA PARA AVALIAÇÃO DE INÍCIO E FIM DE PEGA, SEGUNDO A NORMA DIN 1168. (ANTUNES, 1999).	39
FIGURA 4.1- DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO PÓ DE GESSO B HEMIDRATADO	40
FIGURA 4.2- ESPECTRO DE INFRAVERMELHO OBTIDO DO PÓ DE GESSO B HEMIDRATADO	42
FIGURA 4.3- MICROESTRUTURA DO PÓ DE GESSO B HEMIDRATADO	43
FIGURA 4. 4- EDS REFERENTE AO PÓ DE GESSO B HEMIDRATADO (CaSO ₄ . 0,5H ₂ O)	43

FIGURA 4.5- CURVA DO PARÂMETRO DE TRANSMITÂNCIA ÓPTICA VS O TEMPO DO PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO DE UMA AMOSTRA TÍPICA DE HH-B DO TIPO LENTO (RELAÇÃO A/G DE 70% EM MASSA).....	44
FIGURA 4.6- CURVAS DOS PARÂMETROS DE TRANSMITÂNCIA ÓPTICA VS O TEMPO DO PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO DE TRÊS AMOSTRAS IDÊNTICAS (I.E, COM ORIGEM NO MESMO LOTE) DE HH-B LENTO COM RELAÇÕES A/G DE 70%.....	45
FIGURA 4.7- CURVAS DOS PARÂMETROS DE TRANSMITÂNCIA ÓPTICA VS O TEMPO DO PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO DE ENDURECIMENTO DE TRÊS AMOSTRAS IDÊNTICAS DE HH-B COM RELAÇÕES A/G DE 50%.....	46
FIGURA 4.8- DERIVADAS DAS CURVAS DOS PARÂMETROS DE TRANSMITÂNCIA ÓPTICA VS O TEMPO DO PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO DE DUAS AMOSTRAS IDÊNTICAS DE HH-B COM RELAÇÕES A/G DE 50%.....	47
FIGURA 4.9- CURVAS DOS PARÂMETROS DE TRANSMITÂNCIA ÓPTICA VS O TEMPO DO PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO DE AMOSTRAS DE GESSO COM DIFERENTES PROPORÇÕES DE ÁGUA.....	48
FIGURA 4.10- A) MEV PRODUTO DA RELAÇÃO A/G A 50%; B) MEV PRODUTO DA RELAÇÃO A/G A 70%.....	48
FIGURA 4.11- PARÂMETROS DE TRANSMITÂNCIA DAS CURVAS ÓPTICA VS O TEMPO DO PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO DE DUAS AMOSTRAS DE HH-B DO TIPO RÁPIDO (FUNDIÇÃO) E DO TIPO LENTO (REVESTIMENTO).....	49
FIGURA 4.12- DERIVADAS DOS PARÂMETROS DAS CURVAS DE TRANSMITÂNCIA ÓPTICA VS O TEMPO DO PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO DE DUAS AMOSTRAS DE GESSO B COM DIFERENTES NÍVEIS INICIAIS DE UMIDADE.....	50
FIGURA 4.13- PARÂMETROS DAS CURVAS DE TRANSMITÂNCIA ÓPTICA VS O TEMPO DO PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO DE DUAS AMOSTRAS DE GESSO B COM DIFERENTES NÍVEIS INICIAIS DE UMIDADE.....	51
FIGURA 4.14- CURVAS DOS PARÂMETROS DE TRANSMITÂNCIA ÓPTICA VS TEMPO DE PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO DE AMOSTRAS DE GESSO COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ADITIVO QUÍMICO ACELERADOR.....	52
FIGURA 4.15- PONTOS DAS CURVAS DO PTO QUE DELIMITARAM OS FINAIS DA ETAPA 1 EM FUNÇÃO DO PERCENTUAL DE ACELERADOR K ₂ SO ₄	52
FIGURA 4.16- CURVAS DAS DERIVADAS DOS PARÂMETROS DE TRANSMITÂNCIA ÓPTICA VS TEMPO DE PROCESSO CRISTALIZAÇÃO DE AMOSTRAS DE GESSO COM DIFERENTES PERCENTUAIS EM MASSA DE ADITIVO QUÍMICO ACELERADOR DE “PEGA”.....	53
FIGURA 4.17- VALORES, PERTENCENTES À ETAPA 2, DAS MÁXIMAS TAXAS DE VARIAÇÃO DO PTO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE K ₂ SO ₄	54
FIGURA 4.18- CURVAS NORMALIZADAS DA TRANSMITÂNCIA ÓPTICA VS TEMPO DO PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO DE AMOSTRAS DE GESSO COM DIFERENTES PERCENTUAIS DE ADITIVOS QUÍMICOS ACELERADORES (K ₂ SO ₄) E RETARDADORES (K ₂ HPO ₄) DE “PEGA”.....	55
FIGURA 4.19- DERIVADA DAS CURVAS NORMALIZADAS DA TAXA DE VARIAÇÃO DO PTO VS TEMPO DE AMOSTRAS DO MATERIAL INTRÍNSECO E DO MESMO COM ADITIVO QUÍMICO RETARDANTE DE “PEGA”.....	55
FIGURA 4.20- CURVA DO PARÂMETRO DE TRANSMITÂNCIA ÓPTICA VS O TEMPO DE ENDURECIMENTO DE UMA AMOSTRA DE GESSO A (RELAÇÃO A/G DE 50%).....	56
FIGURA 5.1- ETAPAS DO PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO SEGUNDO A CURVA DO PARÂMETRO DE TRANSMITÂNCIA ÓPTICA.....	5.1
FIGURA 5.2- COMPORTAMENTO PRESUMIDO DA PARTE IMAGINÁRIA (N ₂) DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO VS O TEMPO DE TRANSIÇÃO DE FASE DE UMA AMOSTRA DE GESSO BETA.....	61
FIGURA 5.3- CURVAS DOS VALORES NORMALIZADOS DE N ₂ E B VS O TEMPO DE ENDURECIMENTO DE UMA AMOSTRA DE GESSO B.....	65
FIGURA 5.4- CURVAS DOS VALORES NORMALIZADOS DE B E DO PARÂMETRO DE TRANSMITÂNCIA ÓPTICA VS O TEMPO DE ENDURECIMENTO DE UMA AMOSTRA DE GESSO B.....	67

Lista de tabelas

TABELA 2. 1– NOMENCLATURA, SISTEMA CRISTALINO E FÓRMULA QUÍMICA DAS FASES DO GESSO (SOUZA, 2009)	7
TABELA 2. 2– COMPOSIÇÕES QUÍMICAS DO SULFATO DE CÁLCIO DIHIDRATADO (BALTAR, 2005).....	9
TABELA 2. 2– PROPRIEDADES DAS DIVERSAS FORMAS DO SULFATO DE CÁLCIO. (BARBOSA APUD FERNANDES ET AL., 2010).....	10
TABELA 2. 2– PLANOS CRISTALINOS DO GESSO B HEMIDRATADO (2θ).....	41
TABELA 2. 2– FREQUÊNCIAS VIBRACIONAIS PARA O PÓ DE GESSO HEMIDRATADO (cm^{-1}).....	42

Lista de abreviaturas e símbolos

$\lim_{t \rightarrow \infty}$	Operador Limite com t se aproximando do infinito;
ω_0	Frequência natural do sistema;
C_α	Coefficiente de absorção do material;
I_0	Irradiância em $z = 0$;
k	Vetor de Onda;
k_1	Componente real do Vetor de Onda;
k_2	Componente imaginário do Vetor de Onda;
n	Índice de Refração do material;
n_1	Componente real do Índice de Refração do material;
n_2	Componente imaginário do Índice de Refração do material;
v_{fase}	Velocidade da onda eletromagnética no meio de propagação;
μ_0	Permeabilidade magnética do vácuo;
χ	Susceptibilidade elétrica;
χ_1	Componente real da susceptibilidade elétrica;
χ_2	Componente imaginário da susceptibilidade elétrica;
$\frac{\partial}{\partial t}$	Derivada parcial com respeito ao tempo;
$\frac{d^2}{dt^2}$	Derivada parcial de segunda ordem com respeito ao tempo;
∇	Operador Divergente;
$\nabla \times$	Operador Rotacional;
ϵ_0	Constante dielétrica do vácuo;
ϵ	Constante dielétrica;
ϵ_1	Componente real da constante dielétrica;
ϵ_2	Componente imaginário da constante dielétrica;
ϵ_r	Constante dielétrica relativa;

A	Água;
G	Gesso;
a/g	Razão água/gesso;
HH	Hemihidrato;
HH- β	Hemihidrato do tipo beta;
HH- α	Hemihidrato do tipo alfa;
DH	Dihidrato;
ΔH	Variação de entalpia
LACAME	Laboratório de Caracterização de Materiais Avançados;
SATEG	Sistema de Avaliação do Tempo de Enrijecimento do Gesso;
$I(z)$	Irradiância;
PTO	Parâmetro de Transmitância Óptica;
min	Minutos;
N	Número de dipolos do volume mesoscópico;
V	Volume mesoscópico da partícula;
c	Velocidade da Luz;
m	Massa da molécula;
q	Carga elétrica;
e	Carga do elétron;
t	Tempo;
B	Densidade de Fluxo Magnético;
D	Deslocamento Elétrico;
E	Campo Elétrico;
H	Intensidade de Campo Magnético;
J	Densidade de corrente elétrica;
P	Polarização Elétrica;
S	Vetor de Poynting;

$\langle S \rangle$	Valor médio no tempo de S ;
$ \langle S \rangle $	Módulo do valor médio de S ;
x	Deslocamento da carga em relação à posição de equilíbrio;
γ	Atenuação do sistema;
θ	Ângulo Inicial;
λ	Comprimento de onda da radiação eletromagnética;
μ	Permeabilidade magnética;
ρ	Densidade de carga elétrica;
σ	Condutividade elétrica;
ω	Frequência angular da onda eletromagnética;
Ω	Ohm;
z	Eixo vertical.

1- Introdução

1.1- Motivação/apresentação

O gesso (G) é uma substância normalmente encontrada na forma de um pó branco, produzida a partir da desidratação do mineral gipsita. Ele é composto em sua maior parte por *sulfato de cálcio hemidratado* ($CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$), também conhecido como hemihidrato (HH). Este material é amplamente utilizado na construção civil, para fabricação de placas e revestimentos, e na área biomédica para confecção de órteses e implantes ósseos e dentários (LEWRY e WILLIAMSON, 1994a; ANTUNES, 1999; MILCZEWSKI et al, 2006). Por se tratar de um produto natural, assim como o minério de gipsita, o gesso apresenta contaminantes naturais, como o SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 etc. (ARANHA e OLIVEIRA, 2002).

No Brasil, o gesso é considerado um recurso estratégico, principalmente na região do Araripe, situado no sertão de Pernambuco. Este local é responsável por 97% da produção nacional de gipsita, extraída de reservas naturais que apresentam elevadíssimos graus de pureza, avaliadas como as de melhor qualidade no mundo (AVELAR, 2012; SINDUGESSO, 2015). Atualmente, cerca de 650 empresas articulam-se na região para dinamizar este nicho de mercado, atuando desde a área de construção civil até a de fabricação de explosivos para mineração. É responsável pela geração de mais de 80 mil empregos diretos e indiretos.

De acordo com Clifton (1973), a partir da mistura do HH com a água (A), observa-se uma etapa preliminar de dissolução (fase líquida), seguida de uma etapa de cristalização, resultando na formação de uma estrutura rígida, composta basicamente por *sulfato de cálcio dihidratado* ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), também conhecido como dihidrato (DH). No Brasil, este processo é intitulado coloquialmente de “pega”. Atualmente, existem várias tecnologias aplicáveis para avaliar a cinética de cristalização do gesso. No entanto, a maior parte delas exige um complexo aparato de medição que inviabiliza a sua utilização em meio industrial. Neste meio, são aplicadas metodologias que sofrem grandes influências de erros aleatórios resultantes da subjetividade da avaliação do funcionário responsável pela realização dos testes, acarretando em uma baixa

confiabilidade nos resultados, que pode acarretar problemas à comercialização e utilização deste produto.

Estudos preliminares realizados por Ferraz et al. (2009) e Prates (2010) obtiveram resultados promissores no desenvolvimento de uma nova metodologia para caracterização do processo de cristalização do gesso. O estudo foi pautado na interação entre a radiação eletromagnética com as fases presentes numa amostra durante o processo de hidratação. Deste modo, através do aprofundamento desta pesquisa e do desenvolvimento de um aparato tecnológico, foram obtidas curvas, onde podem ser identificados parâmetros temporais característicos do processo de transição do HH em DH. As curvas são avaliadas através da variação de parâmetros chaves do material, de modo a fundamentar o fenômeno físico envolvido no processo de caracterização. Para isto, foi realizada uma discussão dos resultados experimentais, baseando-se na teoria da cristalização e nas equações clássicas do eletromagnetismo e da física do estado sólido, gerando subsídios para melhoria das análises feitas em laboratórios e na indústria.

Como principais vantagens desta técnica, pode-se destacar a maneira não invasiva para determinação dos parâmetros temporais relacionados à transição de fase do gesso, devido à inexistência de contato mecânico entre o sensor e a amostra. Além disso, esta metodologia não necessita de um ambiente hermético, diferente de outras metodologias apresentadas no *estado da arte*. Espera-se que esta tecnologia traga contribuições no que diz respeito à exploração dos fenômenos envolvidos nas interações da radiação eletromagnética com a matéria, como também à correção de incertezas, subjetividades e desigualdades dos dados adquiridos pelos atuais métodos de avaliação do gesso. Contribuindo, dessa forma, para obtenção de resultados mais precisos na caracterização desse material, otimização do processo produtivo no Setor Gesseiro e melhoria na capacitação dos profissionais que atuam na área.

1.2- Objetivo

Apresentar uma formalização teórica para a nova metodologia de caracterização do gesso hidratado a partir do princípio da interação entre a radiação eletromagnética, na faixa do infravermelho, e as fases presentes na amostra durante o processo de cristalização.

1.2.1- Objetivos Específicos

- » Estudar o processo de cristalização do sulfato de cálcio dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e a influência de aditivos químicos nos tempos de indução e de crescimento dos cristais de dihidrato.

- » Desenvolver o equipamento eletro-óptico (SATEG) capaz de emitir radiação eletromagnética através da amostra de gesso hidratado e registrar periodicamente o parâmetro elétrico relacionado à transmitância de forma automatizada.

- » Avaliar as curvas do parâmetro de transmitância óptica de diferentes tipos de hemihidratos utilizados industrialmente;

- » Avaliar o efeito de aditivos aceleradores e retardadores da pega nas curvas de parâmetro de transmitância óptica obtidas para o hemihidrato;

- » Desenvolver uma fundamentação teórica que descreva o comportamento da cinética de cristalização do hemihidrato em dihidrato, elucidando os parâmetros que influenciam a obtenção das curvas.

2-Revisão Bibliográfica

2.1-Gesso

2.1.1- Origem e formação

A substância popularmente denominada de gesso, empregada em larga escala na construção civil, é produzida a partir do mineral gipsita, um material composto predominantemente pelo *sulfato de cálcio dihidratado* ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). O pó proveniente da trituração e calcinação da gipsita guarda as propriedades químicas dos compostos do minério específico que lhe deu origem, que por sua vez tem composição determinada em função da jazida explorada e da sua classificação mineralógica (BALTAR et al., 2005). A calcinação envolve um processo térmico que promove a desidratação do dihidrato produzindo o *sulfato de cálcio hemihidratado* ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$).

De acordo com Kanno (2009), o gesso também é conhecido internacionalmente como “*plaster*”, termo este que tem origem na linguagem grega clássica que significa “revestir paredes”. Este material vem sendo utilizado desde o período neolítico pela humanidade, para fabricação de recipientes e rebocos que serviriam como base para afrescos e peças de decoração. Nesse mesmo período, as técnicas de calcinação já eram adotadas pelos egípcios quando utilizavam este material em argamassas para construção de esfinges, tumbas, pirâmides e revestimento de paredes para posterior pintura decorativa.

O processo de construção a partir da utilização do *plaster* teve início no período da invasão romana, se espalhando pela França e Península Ibérica, dando início aos procedimentos de construção denominados de “pedreiros de gesso”. Tal modelo construtivo era baseado na utilização do gesso para revestimento das edificações antigas de madeira. No século XVIII, o material foi empregado em larga escala nos arredores de Paris, na região de Montmatre, para a fabricação de esculturas e construção das edificações da cidade francesa, reafirmando seu importante papel como material de construção e ganhando um sinônimo em inglês muito utilizado até hoje, “*Plaster of Paris*” (RAMOS, 2011).

Após as descobertas de aditivos químicos e processos que permitissem controlar o tempo de enrijecimento da pasta de gesso, a sua aplicação na construção civil, como

material aglomerante, desenvolveu-se rapidamente e em escala mundial. Nos dias atuais, o gesso tem um elevado número de aplicações:

Na construção civil: para execução de revestimentos; acabamento de interiores; fabricação de placas de pré-moldado e painéis de gesso acartonados; elementos de decoração nas construções e também como uma das matérias primas constituintes do cimento *Portland* (RIBEIRO, 2006; KANNO, 2009).

Na medicina e odontologia: para confecção de próteses temporárias; fabricação de órteses e implantes ósseos; produção de materiais biocompatíveis (hidroxiapatita) e produção de modelos de usos ortodônticos (BARBOSA, 2012; MILCZEWSKI et al, 2006).

Na indústria alimentícia: alteração da dureza da água para fabricação de cerveja e limpeza de vinhos (RIBEIRO, 2006; KANNO, 2009).

Na indústria farmacêutica: como matéria prima de vários produtos, como, por exemplo, a pasta de dentes.

Na agricultura: como insumo agrícola de condicionamento de solos (FERNANDES, 2010).

Na indústria de cerâmicas: para fabricação de louças sanitárias e de mesas.

Segundo Baltar (2005), os Minerais, constituídos de *sulfato de cálcio* ($CaSO_4$) são encontrados na natureza de três formas: dihidratada (gipsita), desidratada (anidrita) e raramente na configuração semi-hidratada (bassanita). Esta última é de difícil identificação e representa apenas 1% dos depósitos do minério de *sulfato de cálcio*. A gipsita possui algumas variedades mineralógicas: o Espato Acetinado (variedade fibrosa com brilho sedoso), o Alabastro (variedade finamente granulada, de aspecto maciço, geralmente colorida), e a Selenita (variedade incolor e transparente, com foliação decorrente da clivagem) (OLIVEIRA et al., 2012).

No Brasil, mais especificamente no Polo do Araripe, são encontradas algumas variedades de gipsita, conhecidas como: cocadinha (variedade estratificada com raros

filmes de argila verde), rapadura (possui forma estratificada com filmes milimétricos de argila verde), estrelinha (apresenta em sua estrutura cristais radiados em forma de estrela), Johnson (variedade com maior teor de pureza, com coloração que varia do branco ao creme), o alabastro (possui aspecto fibroso que promove problemas na calcinação), a selenita (em forma de placas) e a anidrita (BORGES et al., 2002). A Fig. 2.1 ilustra algumas variações deste minério.

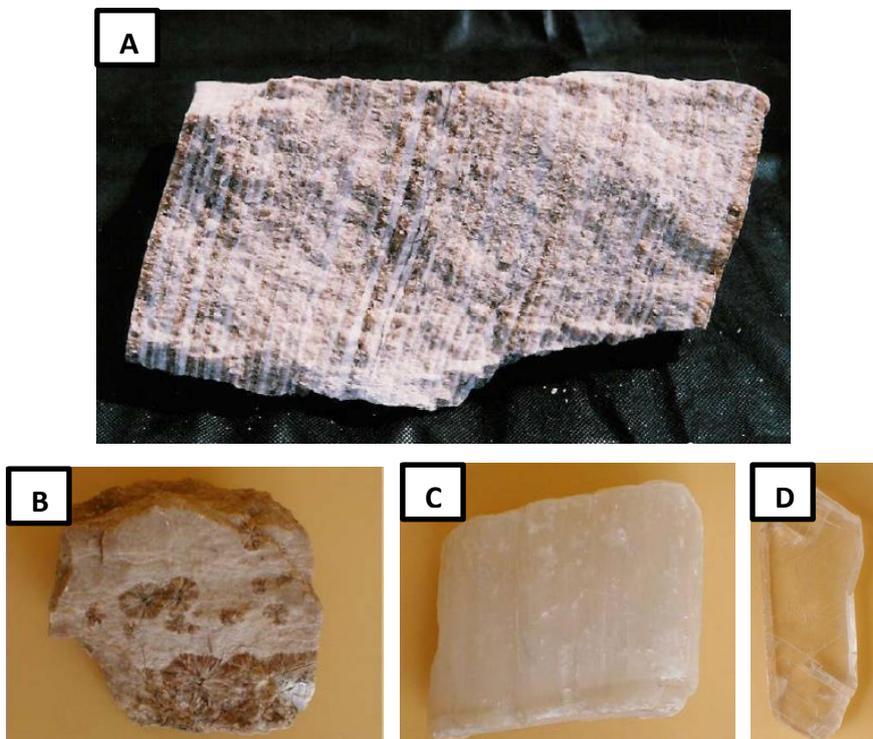


Figura 2. 1- Tipos de gipsita: A) Cocadinha; B) Pedra Johnson; C) Alabastro; D) Selenita (BALTAR, 2005; OLIVEIRA et al., 2012).

Ainda segundo Oliveira et al. (2012), a gipsita pode ser classificada de três (03) formas quanto a produção do gesso hemihidratado:

Tipo A: É constituído pelas pedras Johnson ou estrelinha. Indicado para uso odontológico, ortopédico ou cerâmico. O tipo de gesso produzido é o HH alfa.

Tipo B: É constituído pelas pedras rapadura ou cocadinha. Indicado para uso em revestimento ou fundição. O tipo de gesso produzido é o HH beta.

Tipo C: É formado pelo minério boró, utilizado para refugo ou como corretivo do solo.

2.1.2- Produção do gesso

No que se refere à produção do gesso natural, este processo ocorre basicamente em quatro etapas (ANTUNES, 1999): extração do minério, quebra da gipsita, calcinação e seleção. A composição da gipsita é basicamente dihidrato, anidrita e algumas impurezas, como a calcita, dolomita e material orgânico. Após o processo de extração deste minério, o material passa por procedimentos de quebra para adequação ao tipo de forno onde será calcinado. As etapas principais correspondem a: britagem (primeira quebra do minério gipsita), rebitagem (moagem grossa), estocagem, calcinação (processo térmico para desidratação do minério), moagem fina (última quebra) e embalagem.

Para obtenção do gesso hemihidratado, a gipsita deve ser calcinada a uma faixa de temperatura entre 125°C a 180°C. Entre 180°C e 250°C, forma-se a anidrita III ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$), também conhecida como anidrita ativa, caracterizada por ser um produto solúvel, instável e ávido por água, podendo absorver umidade atmosférica e passar à forma de hemidrato. Quando a temperatura de calcinação varia entre 300°C a 700°C, a anidrita III transforma-se em anidrita II (CaSO_4), produto totalmente desidratado e insolúvel. Já a anidrita I só pode ser obtida em temperaturas acima de 700°C (BALTAR, 2005). Sousa (2009) retrata que a mudança de fase relativa às reações promove também alterações na estrutura cristalina do material. As fórmulas químicas e os sistemas cristalinos desses minerais podem ser observados na Tabela 1.

Tabela 2.1: Nomenclatura, sistema cristalino e fórmula química das fases do gesso (SOUZA, 2009).

FÓRMULA	SISTEMA CRISTALINO	MINERAL
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Monoclínico	Gipsita
$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	Hexagonal	Hemihidrato
$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	Hexagonal	Anidrita III
CaSO_4	Ortorrômbica	Anidrita II
CaSO_4	Cúbica	Anidrita I

2.1.3-Exploração mundial e brasileira

De acordo com Oliveira et al. (2012), as reservas mundiais de gipsita correspondem a 2.360 milhões de toneladas. As principais reservas conhecidas se situam nos Estados Unidos, Brasil e Índia. O Brasil possui a segunda maior reserva

mundial do mineral, porém só representa 2,5% da produção. A produção mundial deste minério, no ano de 2012, foi de cerca de 150 milhões de toneladas. Atualmente, os maiores produtores mundiais de gipsita são: China (32%), Irã (9,3%), Espanha (7,7%), Estados Unidos da América (6,7%), Japão (6,6%) e Itália (3,8%) (BALANÇO MINERAL BRASILEIRO, DNPM, 2013).

O Brasil ocupa o lugar de maior produtor da América do Sul, com uma produção de 3,2 milhões de toneladas ao ano. Os principais depósitos nacionais associados às bacias sedimentares são Amazônica, Parnaíba, Potiguar, Araripe e Recôncavo. Do total das reservas brasileiras, 96% localizam-se nos Estados da Bahia (43%), do Pará (35%) e de Pernambuco (18%), vindo em seguida os Estados do Maranhão (2,7%), Tocantins (0,6%), Ceará (0,3%), Piauí (0,2%) e Amazonas (0,1%).

O consumo per capita de gesso no Brasil cresceu nos últimos anos, porém ainda é considerado baixo quando comparado a outros países da América do Sul. O Chile, na primeira colocação, possui um consumo médio anual de 41kg/hab, seguido da Argentina com um consumo de 21kg/hab e o Brasil em terceiro lugar consumindo 9,3kg/hab. O consumo no Brasil é considerado baixo quando se compara com os Estados Unidos (14kg/hab por ano). No Brasil, o setor mais importante para aplicação do gesso encontra-se na construção civil (52%), sendo utilizado também na agricultura, na indústria de jóias, cerâmica, automotiva, na medicina e odontologia, entre outras. (RIBEIRO, 2006).

De acordo com a SINDUGESSO, 97% da produção brasileira de gipsita encontra-se no estado de Pernambuco, mais precisamente na região do Sertão de Araripe, onde a reserva de gipsita corresponde a 2,8 milhões de toneladas, abrangendo 90% do gesso consumido em todo o país. Os Municípios que possuem reservas mais abundantes são: Araripina, Bodocó, Ipubi, Ouricuri e Trindade. As jazidas da região do Araripe são vistas atualmente como as de melhor qualidade no mundo e com extraordinárias condições de mineração (AVELAR, 2012). O Pólo Gesseiro encontra-se situado no epicentro do semi árido nordestino.

Atualmente, existem em média 650 empresas na região do Araripe que trabalham com o minério da gipsita. Dentre estas companhias, encontram-se mineradoras, calcinadoras, fábricas de blocos e de placas de gesso. Devido às suas importantes características econômicas e geográficas, o polo gesseiro do Araripe vem sendo classificado como um Arranjo Produtivo Local (APL) nos domínios

governamentais e institucionais, gerando em torno de 20 mil empregos diretos e 60 mil empregos indiretos, sendo visto como uma base econômica de forte influência nacional.

2.1.4- Propriedades e microestrutura

A gipsita é composta basicamente por DH ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), onde 79% corresponde a sulfato de cálcio e 21% a água (Tabela 2.2). Pode-se verificar também através da Tabela 2.3, as diferentes propriedades encontradas para o CaSO_4 , proporcionadas pela variação da água.

Tabela 2. 2- Composições químicas do *sulfato de cálcio dihidratado* (KARNI e KARNI, 1995).

Composto	Composição (% em massa)
CaO	32,5
SO ₃	46,6
H ₂ O	20,9

A microestrutura do DH é constituída por grupos sulfatos que são conectados por íons cálcio. A água de hidratação presente na sua composição é explicada pela ligação de hidrogênio, formada pelo hidrogênio da molécula de água e o oxigênio dos grupos sulfato. De acordo com Kanno (2012), a estrutura monoclinica dihidrato é formada por camadas de CaSO_4 , que se interconectam por ligações de hidrogênio entre o hidrogênio do sulfato de uma camada e o hidrogênio da água de hidratação da camada adjacente.

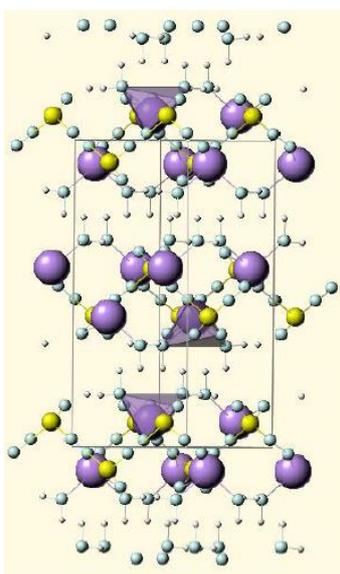


Figura 2. 2- Arranjo cristalino do mineral gipsita (KANNO, 2009).

Tabela 2. 3-Propriedades das diversas formas do sulfato de cálcio. (BARBOSA apud FERNANDES ET AL., 2010).

Fase cristalina							
Parâmetros	CaSO ₄ . 2H ₂ O	CaSO ₄ . 0,5H ₂ O		CaSO ₄ .εH ₂ O		CaSO ₄	CaSO ₄
Nome da fase cristalina	Dihidrato	Hemidrato		Anidrita III (solúvel)		Anidrita II	Anidrita I
Formas alotrópicas	-	β	α	-		-	-
Sistema cristalino	Monoclínico	Romboédrico		Hexagonal		Rômboico	Cúbico
Célula unitária, nm	a=1,047,b=1,51 5 c= 0,628	a=0,683,b=0,683 c=1,270		a=0,699,b=0,699 c=0,634		a=0,696,b=0,695 c=0,621	nd
Água de cristalização, % p/p	20,92	6,21	6,21	0,06-0,11 (Canut, 2006)		0,00	0,00
Densidade, g/cm ³	2,31	2,63	2,76	2,58		2,94	nd
Solubilidade, g/100 g de solução ^(a)	0,21	0,88	0,67	-		0,27	-
Massa molecular, g/mol	172,17	145,15	145,15	136,14		136,14	136,14
Propriedades termodinâmicas							
ΔH _o , kcal/mol	-483,42	-376,35	-375,85	-339,58	-340,64	-342,76	nd
ΔG _o , kcal/gmol	-429,60	-343,18	-343,41	-312,87	-313,93	-315,93	nd
ΔS _o , cal/grau.mol	46,40	32,10	31,20	25,90	25,90	25,50	nd

Notas: nd – não determinado; (a) solubilidade em água à 25 °C.

2.1.5- As duas formas do gesso hemidratado (α e β)

O processo de calcinação da gipsita conduz à formação de duas formas do gesso hemidratado, conhecidas pelos prefixos alfa (α) e beta (β) (LEWRY e WILLIAMSON, 1994a; SINGH, 2007). O gesso β é composto em sua maior parte por *sulfato de cálcio hemihidratado* do tipo beta (HH-β). Ele é a forma do material mais produzida atualmente e é amplamente empregada na indústria de construção civil, devido ao seu baixo custo e facilidade de produção. Este material é obtido quando desidratado à pressão atmosférica sob uma faixa de temperatura dos 150 a 170°C.

Por outro lado, quando a gipsita é desidratada com pressões elevadas, acima da atmosférica, obtém-se o gesso α (BASTOS, 2005), composto basicamente *sulfato de cálcio hemihidratado* do tipo alfa (HH-α). A produção desse material envolve uma

tecnologia mais sofisticada de fabricação do que a empregada para o gesso-beta. Soares (2005) descreve que esta técnica é empregada em sistemas pressurizados (autoclaves) e pode ser feito através de dois tipos de processos: sob alta pressão de vapor de água a temperaturas acima de 120°C (processo seco) e desidratação em solução hidrotérmica, onde a gipsita é pulverizada num reator (processo úmido) (ver Fig. 2.3).

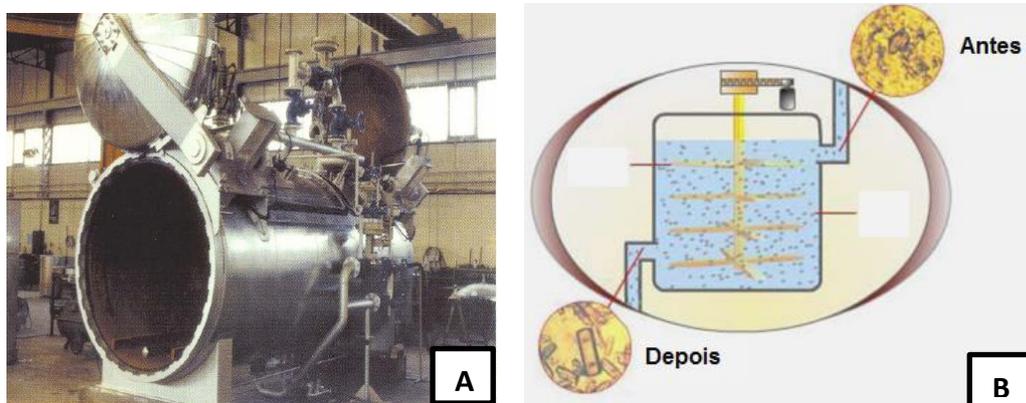


Figura 2.3- Autoclave para produção de gesso alfa a seco (a) e por processo úmido (b) (SOARES, 2005).

De acordo com Antunes (1999), essas duas formas de hemihidrato possuem a mesma estrutura cristalina, porém, morfologicamente (tamanho e superfície do cristal), apresentam algumas diferenças. O HH- α apresenta menor superfície específica e cristais com formatos mais regulares (ver Fig. 2.4), permitindo a esse material obter peças com menor porosidade, melhores propriedades mecânicas e menor coeficiente de absorção de água. No entanto, devido ao custo do HH- α ser muito superior ao HH- β , seu campo de atuação fica restrito à área médico-odontológica e cerâmica. O HH- β , por outro lado, em função da facilidade de produção e baixo custo é amplamente produzido e comercializado no Brasil, principalmente no segmento da construção civil.

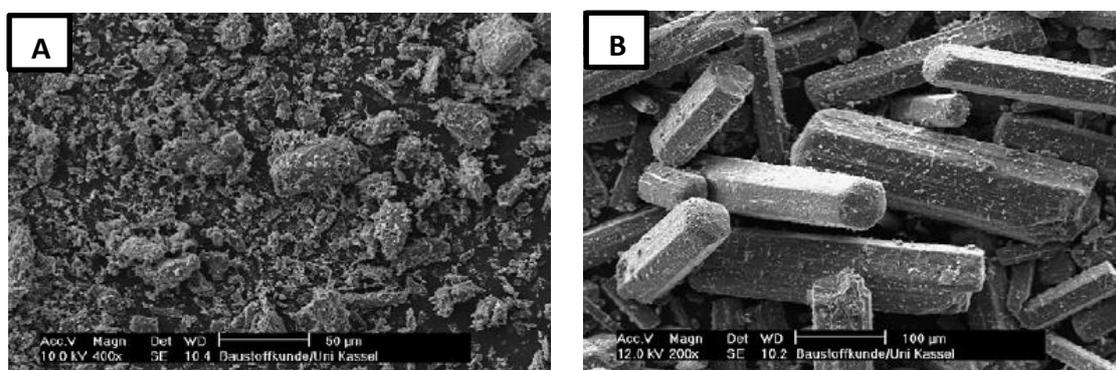


Figura 2.4- (a) Morfologia das partículas de gesso β e (b) dos cristais de gesso α obtidos em solução hidrotérmica (SINGH, 2007).

2.1.6- Gesso de fundição e de revestimento

A forma calcinada do gesso β é separada em dois grupos, o gesso de fundição e o de revestimento, também conhecidos coloquialmente como “gesso rápido” e “gesso lento”, respectivamente (BALTAR et al., 2005). Esses dois materiais são produzidos no Brasil sem o acréscimo de aditivos químicos e se distinguem pelos diferentes *tempos de pega* (CANUT, 2006).

O gesso de fundição possui tempo de início de pega inferior ao gesso de revestimento (na faixa de 9 a 14 minutos) e é utilizado para a confecção de pré-moldados de gesso, estando compreendidos nesse grupo os blocos para divisórias e as placas para execução de forros suspensos, destinados à construção civil. O gesso de revestimento possui o início de pega de aproximadamente 20 minutos (podendo variar de 17 a 24 minutos), e é usualmente empregado de forma manual, utilizado em paredes e tetos, geralmente para substituição de rebocos e/ou massas para acabamento.

Se o tempo de início de pega estiver na faixa compreendida dos 14 aos 17 minutos, o gesso é considerado como indefinido para essas duas variações do material. Para produção do gesso de revestimento, é necessário atingir um grau de calcinação superior ao gesso de fundição. A maior desidratação da gipsita reduz a velocidade de reidratação do hemidrato, aumentando o seu tempo de enrijecimento.

2.2- Cinética de hidratação do hemihidrato

Quando o hemihidrato é colocado em contato com água, ocorre um processo de *dissolução-precipitação*, onde o HH é dissolvido e o DH é precipitado (WITKAMP et al, 1990). Esta reação de conversão do hemihidrato em dihidrato é normalmente chamada de *reação de hidratação*, apesar de este fenômeno ser muito mais complexo, conforme será abordado a seguir (LEWRY e WILLIAMSON, 1994c). A reação química que rege este processo é exotérmica ($\Delta H < 0$). Ela pode ser vista na Eq. 2.1 (LANZÓN, 2012):



Segundo Clifton (1973), a cinética de hidratação do HH pode ser explicada através de diferentes abordagens, como a da teoria coloidal e a da teoria da cristalização. Contudo, estudos da cinética de cristalização do material através de metodologias que, por exemplo, monitoram o processo a partir do registro da temperatura e da condutividade elétrica da amostra ao longo do tempo, indicam que o mecanismo de *dissolução-precipitação* (teoria da cristalização), proposto por Le CHATELIER, em 1887, é a forma mais apropriada para o entendimento desse fenômeno (LUDWING, 1978).

De acordo com Amatheu e Boistelle (1988), o fenômeno da hidratação da pasta de gesso é pautado na diferença de solubilidade entre os materiais. O hemihidrato apresenta, a uma temperatura de 25°C, uma maior solubilidade em água do que o dihidrato – 8,72 g L⁻¹ do HH contra 2,62 g L⁻¹ do DH (ver Fig. 2.5). Dessa forma, quando o hemihidrato é colocado em contato com a água, ocorrerá a dissolução do HH e a formação e precipitação do DH, *devido a sua maior estabilidade a temperatura ambiente*.

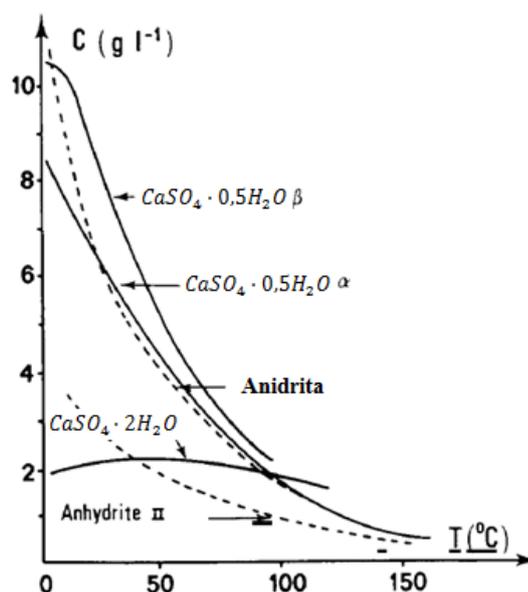


Figura 2.5- Curvas de solubilidade do hemidrato e do dihidrato em função da temperatura (AMATHEU, 1988).

A reação de hidratação do hemidrato pode ser entendida em três etapas (LEWRY e WILLIAMSON, 1994a).

- I. os cristais de HH se dissolvem em água dando origem a uma solução saturada de íons Ca^{2+} e SO_4^{2-} .

- II. os cristais de DH, sendo menos solúveis em água que os de hemihidrato, adsorvem a água em solução, nucleiam-se e crescem até precipitarem na forma de agulhas;
- III. o aumento na concentração dos cristais de DH promove o enrijecimento da pasta de gesso, e a água não adsorvida é liberada por evaporação.

Para Hand (1994) os processos iniciais de dissolução do hemidrato e cristalização do dihidrato ocorrem simultaneamente, a taxas supostamente iguais, resultando em um estado de regime permanente chamado de período de indução. Após este período inicial, ocorrerá a fase de crescimento dos cristais que termina com a total conversão dos cristais de hemihidrato em dihidrato.

De acordo com Singh (2007), a cinética de hidratação do hemihidrato apresenta um comportamento no tempo com características de uma curva sigmoideal (ver Fig. 2.6), onde podem ser identificados os três estágios do processo de cristalização supracitados. Seguindo as fundamentações desse mesmo autor, até o momento em que foi realizado o estudo, a maneira mais convencional para descrever esse tipo de comportamento é através da equação de Avrami, que é geralmente utilizada para explicar processos de nucleação controlados. Essa equação pode ser visualizada como:

$$y = 1 - \exp(-at^u), \quad (2.2)$$

onde y é a fração de hemihidrato que foi hidratado no tempo t e a componente u depende tanto do tempo de formação do novo cristal quanto da sua taxa de crescimento individual. É sabido que a equação citada se concentra na nucleação e no crescimento dos cristais de dihidrato, mas não acompanha a fase de dissolução da reação, possuindo, dessa forma, uma validade limitada para explicar este tipo de sistema.

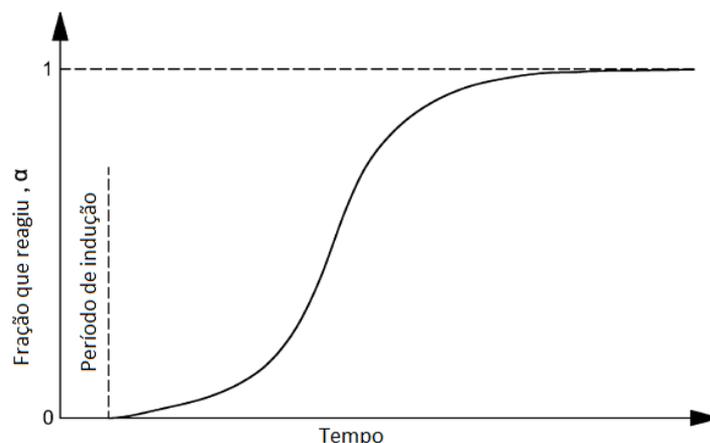


Figura 2.6- Esquemático da fração de hemihidrato hidratado em função do tempo na distribuição sigmoide (SINGH, 2007).

Outro ponto de vista, levantado por Antunes (1999), determina que o processo de cristalização do gesso também pode ser descrito segundo um fenômeno mecânico, apresentando o que, no meio industrial, se denomina como “*pega*” da pasta de gesso.

O início dessa reação corresponde à formação de núcleos de cristais de DH que crescem durante o período de indução. Após esse período, os cristais de dihidrato começam a precipitar ocasionando um aumento na consistência da pasta e, conseqüentemente, o *início da pega*. Com o aumento da taxa de reação de hidratação a pasta vai adquirindo cada vez mais resistência mecânica até o seu completo endurecimento; diz-se então que se deu o *fim de pega*. O período entre o início e o final de pega é chamado de *trabalhabilidade*. Dessa forma, o referido material passa de uma pasta visco elástica para um material duro e frágil.

2.2.1- Aditivos utilizados para alteração dos tempos de hidratação

Segundo Boisvert (2000), os profissionais do setor gesseiro usualmente se utilizam de aditivos químicos, chamados de *aceleradores* e *retardantes* da pega. Estes aditivos são utilizados para alterar a trabalhabilidade da pasta de gesso, sendo aplicados de acordo com as necessidades de cada tipo de trabalho.

Song (2010) relata que ácidos inorgânicos fortes, como também sais de ácidos inorgânicos e bases (fortes e fracas) podem ser utilizados como aditivos aceleradores do processo de hidratação do hemidrato. Por outro lado, ácidos orgânicos fracos ou sais derivados de bases fortes agem como retardantes. Considerando os aditivos aceleradores, Singh (2007) descreve a existência de duas maneiras diferentes para

reduzir o tempo de indução do material, a depender da substância utilizada. Os mecanismos responsáveis por este fenômeno podem ser descritos como:

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

Ridge et al (1962) estudaram o efeito de várias substâncias químicas na hidratação do hemihidrato onde observaram que o *Sulfato de Potássio* (K_2SO_4) foi o acelerador mais efetivo. Lewry e Williamson descreveram que o efeito desse acelerador é perceptível até a concentração de 2% da massa de gesso utilizada, depois disso não seriam detectadas mudanças nos parâmetros temporais da hidratação.

Quanto à influência dos retardantes, Singh (2007) também descreve a existência de substâncias que, quando adicionadas ao hemidrato, são adsorvidas na superfície dos núcleos de cristalização, retardando tanto o processo de cristalização quanto o endurecimento do material. Esses compostos se dividem em dois grupos básicos (RIDGE, 1962; HINCAPIÉ, 1997):

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

2.2.2- Técnicas de caracterização da cinética de hidratação

A cinética do processo de hidratação do hemihidrato pode ser monitorada a partir de diferentes abordagens experimentais. Estas técnicas são empregadas a partir da utilização de diferentes parâmetros físicos, tais como: temperatura, condutividade elétrica e velocidade ultrassônica, e são utilizadas para compor um registro no tempo do processo de cristalização de soluções aquosas puras e aditivadas. Elas ajudaram a

consolidar a *teoria da cristalização* como hipótese vigente para explicar o fenômeno da hidratação do HH e vem trazendo contribuições importantes para o entendimento dos processos de nucleação e formação da microestrutura do dihidrato, além de identificar as influências dos aditivos aceleradores e retardadores nos parâmetros temporais do processo de cristalização (LUDWING, 1978; LEWRY e WILLIAMSON, 1994c).

O método analítico mais empregado atualmente para monitorar a reação de hidratação do HH é a análise térmica (SOLBERG, 2001). Empregando-se esta metodologia é possível registrar as diferentes fases do processo de cristalização. Esse comportamento pode ser visualizado através de curvas de calor obtidas pela calorimetria adiabática (ver Fig. 2.7). As etapas do mecanismo de hidratação da pasta de gesso são descritas como (CLIFTON, 1973):

Primeira etapa: ocorre logo após a mistura do hemihidrato com a água. É entendida como o período de indução. Ela é finalizada no instante em que a taxa de elevação da temperatura ultrapassa $0,1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (RIGDE, 1959).

Segunda etapa: compreendida entre o *início e final de pega*, revela uma elevação rápida da temperatura, obtém-se uma acentuada evolução da reação de hidratação.

Terceira etapa: dá-se quando a reação atinge o maior valor de temperatura que corresponde à conclusão da hidratação, isto é, o *final de pega*.

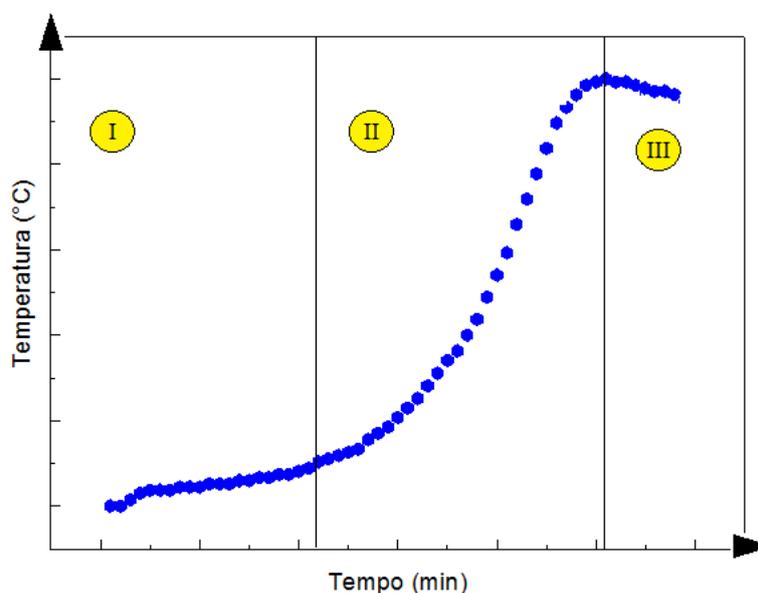


Figura 2.7- Curva de calor gerada através da hidratação da pasta de gesso.

Através da técnica calorimétrica, é possível também visualizar as influências de diferentes aditivos químicos que alteram a cinética de hidratação da pasta. A Figura 2.8 ilustra os comportamentos da pasta sob diferentes concentrações de aditivos retardadores da pega.

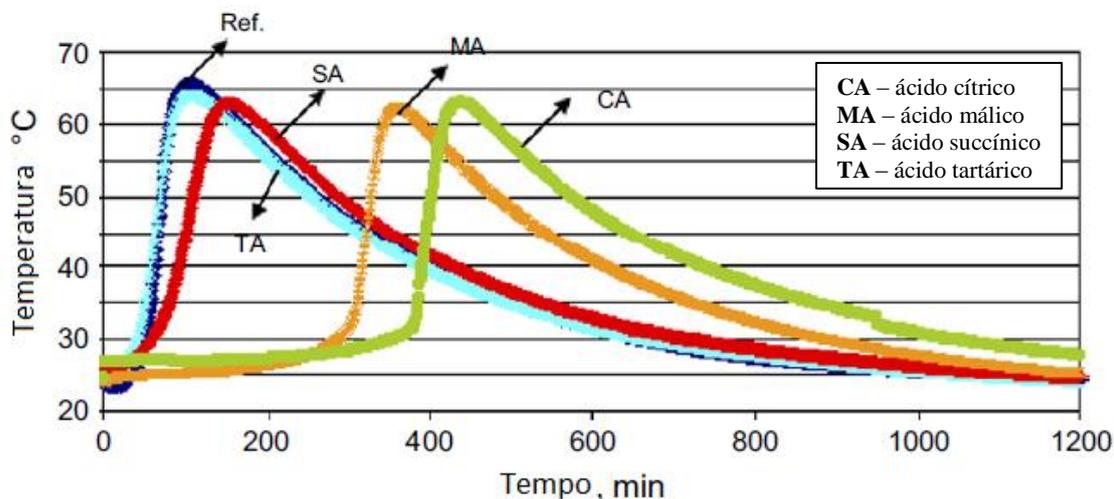


Figura 2.8- Curvas de calor das pastas de gesso, em relação a uma amostra de referência (Ref), sob diferentes concentrações de aditivos retardadores da pega (SINGH et al, 2005).

Em outro experimento em que são avaliadas as curvas de condutividade elétrica para o HH- β em soluções aquosas puras e aditivadas, revelam-se padrões no comportamento do material (ver Fig. 2.9). São vistos, assim como na análise térmica, as três etapas do mecanismo de hidratação. Os pontos de inflexão presentes nas curvas contidas na figura são representativos para os diferentes intervalos nos tempos de hidratação (BADENS et al, 1999).

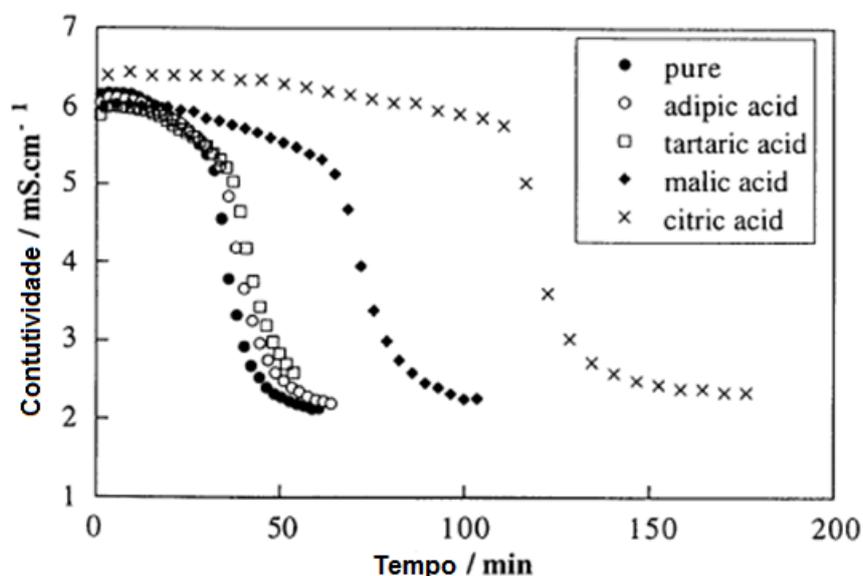


Figura 2.9- Variação da condutividade vs tempo de enrijecimento do HH- β hidratado em presença de aditivos (BADENS et al, 1999).

De acordo com Lewry e Williamsom (1994a), o estágio da cristalização do dihidrato também pode ser acompanhado através do emprego da Análise Térmica Diferencial (DTA) e Análise Termogravimétrica (TGA). A utilização dessas técnicas possibilita que as proporções de HH e DH sejam calculadas, conforme pode ser visto na Fig. 2.10. Segundo este autor, é possível utilizar a técnica da Difração de Raios-X (DRX) para confirmar semi-quantitativamente os resultados através da determinação das fases cristalinas presentes na reação de hidratação. Para realização destes experimentos, foram extraídas pequenas quantidades da pasta de gesso, em intervalos de tempo determinados, para posteriormente realizar a caracterização. As amostras foram lavadas em etanol para interrupção da reação logo após a coleta do material.

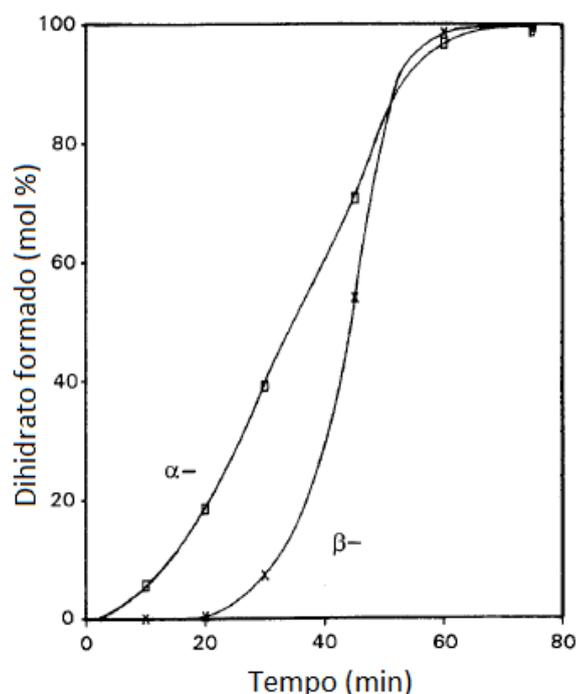


Figura 2.10- Parcela de dihidrato formada na mistura de hemidrato/água determinada através do emprego das técnicas DTA e TGA (LEWRY e WILLIAMSOM, 1994a).

Uma nova técnica descrita por Yu (2011) relata que é possível realizar a medição do processo de hidratação do hemidrato através da curva de velocidade e de energia da onda ultrassônica (Fig. 2.11). Ele enumerou as seguintes características para os resultados obtidos: a primeira parte da curva é o período de repouso da reação, que é caracterizado por uma velocidade constante de baixo valor. Ele é seguido de uma segunda parte em que a velocidade aumenta rapidamente até chegar ao seu patamar final, que também é caracterizado por um valor constante.

O valor constante observado no primeiro período indica que a microestrutura do sistema em hidratação permanece estável ou podemos considerar esse como o período de indução do hemidrato em água. A velocidade ultrassônica muda rapidamente após o período de indução devido à mudança das propriedades físicas do sistema em hidratação, o que indica a geração e precipitação do dihidrato.

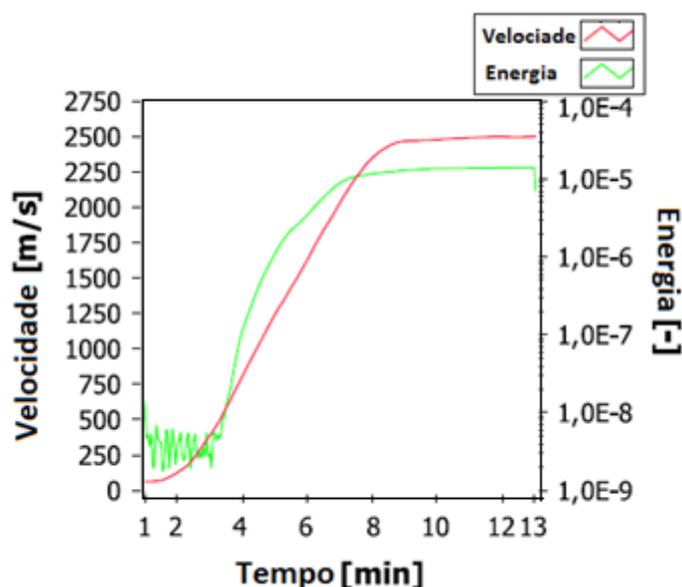


Figura 2.11- Curva de velocidade e de energia da onda ultrassônica através do gesso hidratado (YU, 2011).

2.2.3- Técnicas industriais de caracterização do gesso

Atualmente, as metodologias empregadas na indústria para aferição dos parâmetros temporais, característicos do processo de cristalização do gesso, estão estabelecidas segundo a norma alemã DIN 1168 (1975) e a norma brasileira NBR 12128 (ABNT, 1991) que utiliza aparelho Vicat. Ambas as normas avaliam a variação da resistência mecânica da pasta de gesso em relação ao tempo.

NORMA DIN 1168

Os procedimentos, segundo a Norma DIN, consistem em: 1) determinação da razão água-gesso, utilizando uma balança analítica para determinação das massas correspondentes; 2) polvilhamento do pó (hemihidrato) na superfície da água, durante 1 minuto; 3) repouso da mistura durante dois minutos à temperatura ambiente; 4)

homogeneização da mistura durante um minuto; 5) deposição da mistura num molde circular específico.

Segundo a referida norma, a determinação do tempo de pega é feita da seguinte maneira: 1) quando um corte feito com uma espátula na amostra não mais se fechar, dá-se o início da pega; 2) quando o dedo humano, após pressionar a amostra não mais deixar impressão digital na mesma, finaliza-se a pega.

NBR 12128

No Brasil, o método utilizado atualmente para medir o *tempo de pega* segue a NBR 12128 (ABNT, 1991). Este método necessita de um operador humano e é realizado de forma manual, utilizando-se uma ferramenta chamada de “Agulha de Vicat”.

Esse aparelho é composto por: parafuso para ajuste da altura, haste, parafuso para ajuste da sonda, molde Ø80x40 mm, agulha Vicat, base, sonda de Tetmajer, molde cônico e escala (ver Fig. 2.12).

Através do Vicat, considera-se o tempo de *início de pega* aquele decorrido desde a preparação da pasta de consistência normal até o instante em que a agulha estaciona a 1mm da base da amostra; o *final de pega* é caracterizado pelo instante em que a agulha não mais penetra até o fundo da pasta contida no molde tronco-cônico, deixando apenas uma leve impressão.

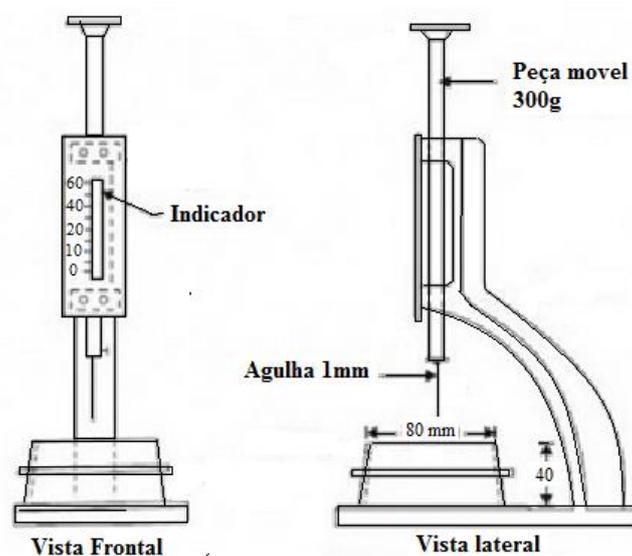


Figura 2.12- Desenho esquemático do aparelho Vicat.

2.3 Campos elétricos oscilantes em meios dielétricos

Diversas propriedades físicas e químicas dos sólidos isolantes podem ser avaliadas através da aplicação de campos elétricos oscilantes. De acordo com Oliveira (2011), a resposta medida à aplicação de tais campos contém informações relevantes sobre a estrutura microscópica do material, como também das suas propriedades macroscópicas, e nos diz como a radiação eletromagnética se relaciona com o meio através da sua propagação ao longo de uma amostra de material. Neste capítulo estudaremos as funções-respostas dos materiais com elevada rigidez dielétrica à aplicação de campos eletromagnéticos monocromáticos de fontes externas.

Considerando um feixe de luz monocromático que se propaga no ar sem mudanças na sua direção ou intensidade; caso um meio material seja interposto no caminho ótico, perturbações à onda eletromagnética modificarão seu comportamento. Segundo Mishchenko (2004), existem dois fenômenos de interesse na interação supracitada. Primeiramente, a onda eletromagnética converterá parte de sua energia em outras formas de energia, como calor, esse fenômeno é conhecido como *absorção intrínseca*. Em outra condição, o meio “espalha” o feixe incidente em todas as direções, gerando uma radiação difusa na frequência da onda eletromagnética original, sendo esse fenômeno conhecido como *espalhamento elástico*. Como resultado desses dois fenômenos a energia da onda incidente, propagante no caminho ótico do feixe principal, é reduzida, resultando em um feixe de luz atenuado.

A Fig. 2.13 expressa o comportamento de um feixe de radiação eletromagnética incidindo em uma mistura formada por gesso e água destilada, um meio material que pode ser retratado (por hipótese) como sendo de alta resistividade elétrica. É possível identificar que o feixe direto atenuado representa somente uma parcela da energia do feixe incidente.

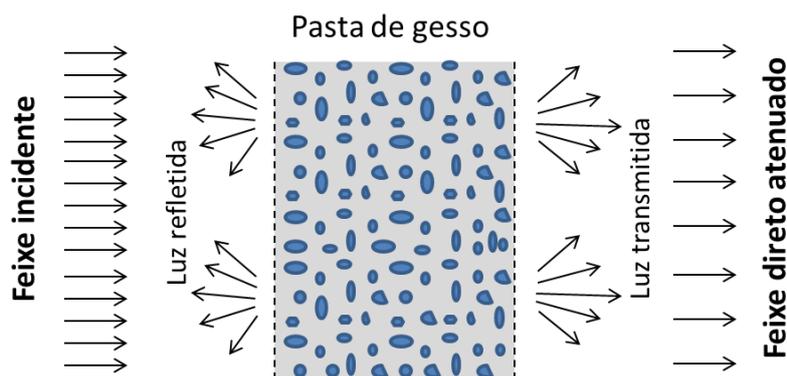


Figura 2.13- Representação simplificada do comportamento da radiação luminosa no material dielétrico.

2.3.1- Polarização elétrica

Para a compreensão do comportamento dos campos elétricos oscilantes em meios dielétricos é necessária a visão microscópica do material, que envolve a compreensão do conceito da polarização elétrica (MACHADO, 2014). A polarização elétrica \mathbf{P} no material aparece quando, em consequência da aplicação de um campo elétrico, surgem deslocamentos de cargas positivas em relação às cargas negativas do sólido. Esse fenômeno pode ocorrer de duas formas distintas, descritas abaixo:

i) Quando o campo elétrico externo atua sobre um material dielétrico formado por moléculas que possuem *dipolos intrínsecos*, como no caso da água. Esses dipolos intrínsecos sofrem ação de forças elétricas que tendem a orientar os vetores de dipolo na mesma direção e sentido que o campo externo aplicado, reduzindo, dessa forma, a energia orientacional de interação associada (ver Fig. 2.14). No entanto, devido à influência da temperatura do sistema, a orientação estabelecida não é perfeita, circunstância que tende a perturbar o alinhamento dos dipolos, introduzindo um fator entrópico.

ii) Em um material dielétrico constituído por moléculas apolares pode ocorrer a formação de dipolos elétricos quando este é submetido à ação de um campo elétrico externo. Esse comportamento, conhecido como *dipolo elétrico induzido*, advém da influência do campo elétrico no material, que induz a formação de dipolos elétricos nas moléculas apolares alterando os centros geométricos das cargas positivas em relação aos centros das cargas negativas. Os vetores momento de dipolo gerados se orientam na mesma direção e sentido que o do campo elétrico externo, apresentando um comportamento semelhante aos dipolos intrínsecos.

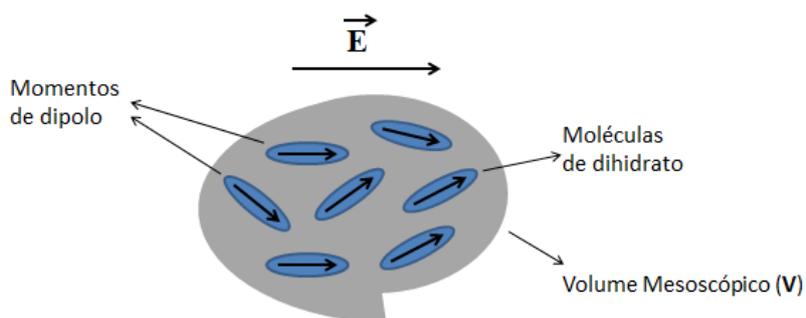


Figura 2.14- Ilustração de um material dielétrico sob a ação de um campo elétrico externo.

Levando em consideração o alinhamento parcial dos vetores momento de dipolo proporcionado pelo campo elétrico externo aplicado, aparecem, em cada volume V do material, também conhecido com volume mesoscópico, vários momentos de dipolo “resultantes” microscópicos. Para determinar o valor da polarização \mathbf{P} , vamos considerar um material dielétrico que foi dividido em vários elementos mesoscópicos de volume. Considerando r_i o deslocamento relativo entre a carga $-q_i$ e a carga $+q_i$ de cada vetor momento de dipolo, e N_i o número de dipolos do volume mesoscópico, a polarização elétrica pode ser definida por

$$\mathbf{P} = \frac{1}{V} \sum_i N_i q_i \mathbf{r}_i . \quad (2.1)$$

2.3.2- Irradiância e o índice de refração

Para os sólidos com elevada rigidez dielétrica, as principais observáveis relacionadas à aplicação de um Campo Elétrico \mathbf{E} são: a densidade de corrente elétrica \mathbf{J} , a polarização elétrica \mathbf{P} e o deslocamento elétrico \mathbf{D} . De acordo com Hayt (2001), essas relações podem ser visualizadas em meios lineares, isotrópicos e homogêneos como

$$\mathbf{P} = \chi \mathbf{E} , \quad (2.2)$$

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} , \quad (2.3)$$

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E} , \quad (2.4)$$

onde χ é a susceptibilidade elétrica, ϵ é a constante dielétrica e o σ é a condutividade elétrica dos meios materiais. Considerando as equações dinâmicas de Maxwell (SADIKU, 2012), demonstradas nas relações

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_v , \quad (2.5)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 , \quad (2.6)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} , \quad (2.7)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} , \quad (2.8)$$

é possível obter a equação de uma onda eletromagnética monocromática plana e transversal com o seguinte campo elétrico (JACKSON, 1998; MISHCHENKO, 2004)

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} . \quad (2.9)$$

Para um campo eletromagnético, com vetor de onda \mathbf{k} se propagando ao longo da direção z e incidindo sobre uma amostra de um material isotrópico e homogêneo com constantes χ , ϵ , σ , encontramos

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i(k.z - \omega t)}. \quad (2.10)$$

De acordo com Griffiths (2011) se o campo da onda eletromagnética depender do tempo, t , \mathbf{P} também dependerá de t , e sua derivada será

$$\frac{d\mathbf{P}}{dt} = \sum_i N_i q_i \mathbf{v}_i = \mathbf{J}, \quad (2.11)$$

onde \mathbf{v}_i é a velocidade da carga q_i e $d\mathbf{P}/dt$ pode ser entendido como uma densidade de corrente elétrica. Por outro lado, utilizando a igualdade $\mathbf{P} = \chi\mathbf{E}$, obtemos a relação

$$\mathbf{J} = -i\chi\omega\mathbf{E}, \quad (2.12)$$

em que a condutividade elétrica pode ser obtida através da Eq.2.4:

$$\sigma = -i\omega\chi. \quad (2.13)$$

A presença da unidade imaginária ‘ i ’ na frente da relação entre σ e χ é decorrente das respostas dos fasores ao campo oscilante estarem defasadas entre si em noventa graus. Para levar em conta esta defasagem, definem-se as *funções-resposta* como números complexos, isto é, as quantidades são divididas em uma parte real e outra imaginária (OLIVEIRA, 2011). Podemos considerar então que

$$\chi = \chi_1 + i\chi_2, \quad (2.14)$$

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2, \quad (2.15)$$

$$\sigma = \sigma_1 + i\sigma_2. \quad (2.16)$$

Para o vetor de onda k , sabemos que

$$k = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\mu}{\mu_0} \frac{\epsilon}{\epsilon_0}} = \frac{\omega}{c} n. \quad (2.17)$$

A inter-relação entre k e ω é chamada de *relação de dispersão*. Ela nos diz que a propagação da onda eletromagnética no material dependerá da sua frequência. Então, se uma onda com várias frequências (por exemplo, um pulso) incidir sobre um meio dielétrico, ela se dispersará em seus vários componentes. Tratando-se de um material que não contém caráter ferromagnético, pode-se assumir que $\mu = \mu_0$, de modo que

$$\sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_0}} = \sqrt{\epsilon_r}. \quad (2.18)$$

Como ϵ pode ser representado por um número complexo (Eq. 2.15), k também poderá. Através da Eq.2.17, é possível definir $\sqrt{\epsilon_r}$ como *índice de refração do material*:

$$n = n_1 + in_2 = \sqrt{\epsilon_r}, \quad (2.19)$$

e o vetor de onda pode ser observado como

$$k = \frac{\omega}{c}(n_1 + in_2) = k_1 + ik_2. \quad (2.20)$$

Conseqüentemente, teremos dois comportamentos para relações de dispersão:

$$\begin{cases} k_1 = \frac{\omega}{c}n_1 \\ k_2 = \frac{\omega}{c}n_2 \end{cases}$$

Inserindo os componentes da Eq. 2.20 na Eq. 2.9, encontramos

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= \mathbf{E}_0 e^{i\left[\frac{\omega}{c}(n_1+in_2).z-\omega t\right]}, \\ \mathbf{E} &= \mathbf{E}_0 e^{\left(-\frac{\omega}{c}n_2.z\right)}. e^{i\left(\frac{\omega}{c}n_1.z-\omega t\right)}. \end{aligned} \quad (2.21)$$

Segundo Mishchenko (2004) se a parte imaginária do índice de refração for diferente de zero, ocorrerá o decaimento da amplitude da onda eletromagnética se propagando no meio, que estará absorvendo.

Classicamente, descreve-se o vetor de Poynting através da seguinte relação (GHATAK, 1998):

$$\mathbf{S} = \mathbf{E} \times \mathbf{H}. \quad (2.22)$$

A intensidade de campo magnético \mathbf{H} pode ser expressa em função de \mathbf{E} , como:

$$\mathbf{H} = \frac{K}{\omega\mu_0} \hat{\mathbf{y}} E_0 \cos(\omega t - kz + \theta). \quad (2.23)$$

Então, quando o campo \mathbf{E} está orientado paralelamente ao eixo-x, obtemos a partir da definição 2.22,

$$\mathbf{S} = \frac{K}{\omega\mu_0} \hat{\mathbf{z}} E_0^2 \cos(\omega t - kz + \theta). \quad (2.24)$$

O valor médio no tempo de \mathbf{S} pode ser obtido através de

$$\langle \mathbf{S} \rangle = \frac{K}{2\omega\mu_0} E_0^2, \quad (2.25)$$

sabendo que

$$\langle \cos(\omega t - kz + \theta) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T \cos^2(\omega t - kz + \theta) dt = 1/2, \quad (2.26)$$

O comportamento do $|\langle \mathbf{S} \rangle|$ é descrito como *irradiância*, I . Temos então a relação

$$I(z) = I_0 e^{(-2\frac{\omega}{c} n_2 \cdot z)}, \quad (2.27)$$

em que I_0 corresponde a irradiância em $z = 0$. De acordo com Jonasz e Fournier (2007), esta variável é tradicionalmente utilizada para obtenção do fluxo de potência da onda eletromagnética por unidade da área da superfície perpendicular ao vetor de onda. O *coeficiente de absorção* do material C_α pode ser estimado através de

$$C_\alpha = 2 \frac{\omega}{c} n_2. \quad (2.28)$$

Outro ponto que deve ser avaliado na Eq. 2.20, é a parcela onde está inserida a *parte real* do índice de refração complexo. O parâmetro n_1 determinará a mudança de velocidade da onda eletromagnética, onde

$$v_{fase} = \frac{\omega}{k_1} = \frac{c}{n_1}, \quad (2.29)$$

em que

$$n_1 = \frac{k_1 c}{\omega}, \quad (2.30)$$

relação condizente com a igualdade apresentada na Eq.2.18. A velocidade original, c , será reduzida pela parte real do índice de refração. Para o cálculo de λ da onda eletromagnética no espaço livre, podemos utilizar

$$\lambda = \frac{c}{f} = \frac{2\pi c}{\omega}, \quad (2.31)$$

e sabendo que

$$\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}, \quad (2.32)$$

chegamos a seguinte equação para a irradiância

$$I = I_0 e^{\left(-\frac{4\pi n_2}{\lambda} \cdot z\right)}. \quad (2.33)$$

A partir das fundamentações demonstradas neste capítulo, podemos afirmar que um material dielétrico, em transição de fase, que apresente alterações no valor da transmitância óptica, pode ter o comportamento de n_2 monitorado ao longo do tempo. Isolando o termo n_2 presente na Eq.2.27, teremos

$$n_2(t) = -\frac{\lambda}{4\pi z} \ln[I(t)/I_0]. \quad (2.34)$$

2.3.3- Modelo microscópico clássico de um sólido dielétrico

Partindo das fundamentações descritas por Jackson (1998), será apresentado um modelo baseado no *oscilador harmônico forçado*, com termo de atenuação. Para isto, é utilizada a equação de movimento de uma partícula com massa m e carga $-e$, sujeito a uma força restauradora, com atenuação, e sob ação de um campo elétrico E , obtemos a equação diferencial

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + m\gamma \frac{dx}{dt} + m\omega_0^2 x = -eE, \quad (2.35)$$

onde γ representa a atenuação, m a massa da molécula, x o deslocamento da carga em relação à posição de equilíbrio, e ω_0 a frequência natural do sistema estudado. Como não existem termos de derivadas espaciais nesta equação uma vez que a molécula não se deslocaria (por hipótese), podemos omitir a parte espacial do campo elétrico da onda eletromagnética que excita a molécula com a frequência “ ω ”, e escrever simplesmente

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}. \quad (2.36)$$

Para a resolução dessa equação diferencial, podemos utilizar as soluções estacionárias do tipo

$$x = x_0 e^{-i\omega t}. \quad (2.37)$$

O resultado para um elétron será:

$$\mathbf{x} = \frac{-e}{m} (\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)^{-1} \mathbf{E}. \quad (2.38)$$

A transição para um sólido é feita através da (Eq. 2.1), considerando $q = -e$, temos

$$\mathbf{P} = -\frac{Nex}{V} = \frac{e^2 N}{mV} (\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)^{-1} \mathbf{E}. \quad (2.39)$$

A suscetibilidade elétrica é dada pela Eq.2.2:

$$\chi = \frac{e^2 N}{mV} (\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)^{-1}. \quad (2.40)$$

Podemos escrever a suscetibilidade elétrica na forma $\chi = \chi_1 + i\chi_2$ (OLIVEIRA, 2011):

$$\chi_1 + i\chi_2 = \left(\frac{e^2 N}{mV} \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \right) + i \left(\frac{e^2 N}{mV} \frac{\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \right). \quad (2.41)$$

As componentes complexas de ϵ podem ser encontradas utilizando as relações descritas no sistema SI:

$$\epsilon_1 = 1 + 4\pi\chi_1 \quad (2.42)$$

e

$$\epsilon_2 = 4\pi\chi_2. \quad (2.43)$$

Substituindo os valores de χ_1 e χ_2 nas Eq.s 2.42 e 2.43, podemos escrever os termos real e imaginário da constante dielétrica do material:

$$\epsilon_1 = 1 + 4\pi \frac{e^2 N}{mV} \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad (2.44)$$

e

$$\epsilon_2 = 4\pi \frac{e^2 N}{mV} \frac{\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}, \quad (2.45)$$

onde N é o número de cargas da partícula, V é o volume mesoscópico e ω a frequência da radiação luminosa. Como já exposto na Eq. 2.17, as componentes de n estão relacionadas às componentes de ϵ da forma:

$$(n_1 + in_2)^2 = \frac{1}{\epsilon_0} [\epsilon_1 + i\epsilon_2] = \epsilon_{r1} + i\epsilon_{r2},$$

$$n_1^2 - n_2^2 + 2in_1n_2 = \epsilon_{r1} + i\epsilon_{r2},$$

Encontramos então duas relações para a constante dielétrica:

$$\epsilon_{r1} = n_1^2 - n_2^2 \quad (2.46)$$

e

$$\epsilon_{r2} = 2n_1n_2. \quad (2.47)$$

Trabalhando as Eq.s. 2.46 e 2.47, obtemos uma equação polinomial para o índice de refração imaginário, cujos valores são dependentes dos componentes reais e imaginários de ϵ .

$$n_2^4 + \epsilon_{r1} n_2^2 - \frac{\epsilon_{r2}^2}{4} = 0 . \quad (2.48)$$

Substituindo as relações obtidas para ϵ_1 e ϵ_2 na Eq.2.48, e considerando que essa equação varia no tempo, é encontrada uma função-resposta para o comportamento dinâmico de n_2 :

$$n_2(t)^4 + \frac{1}{\epsilon_0} \left(1 + 4\pi \frac{e^2 N}{mV} \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \right) n_2(t)^2 - \frac{1}{4} \left(4\pi \frac{e^2 N}{mV \epsilon_0} \frac{\gamma \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \right)^2 = 0 . \quad (2.49)$$

Essa equação utiliza como coeficientes alguns parâmetros microscópicos do gesso que se alteram ao longo do processo de cristalização, como, por exemplo, o volume da partícula (V) e a massa molecular dos produtos da reação (m).

3-Procedimento Experimental

Nesta etapa do trabalho, serão descritas diferentes abordagens experimentais utilizadas para avaliar o comportamento e os limites de validade do aparato tecnológico que será apresentado neste capítulo. Fez-se também o levantamento dos parâmetros necessários para a discussão do princípio físico de funcionamento dessa nova tecnologia e da sua interação com o processo de dissolução do hemihidrato e de cristalização do dihidrato. A Fig. 3.1 apresenta de forma esquemática o fluxograma de ensaios realizados para o desenvolvimento deste estudo.

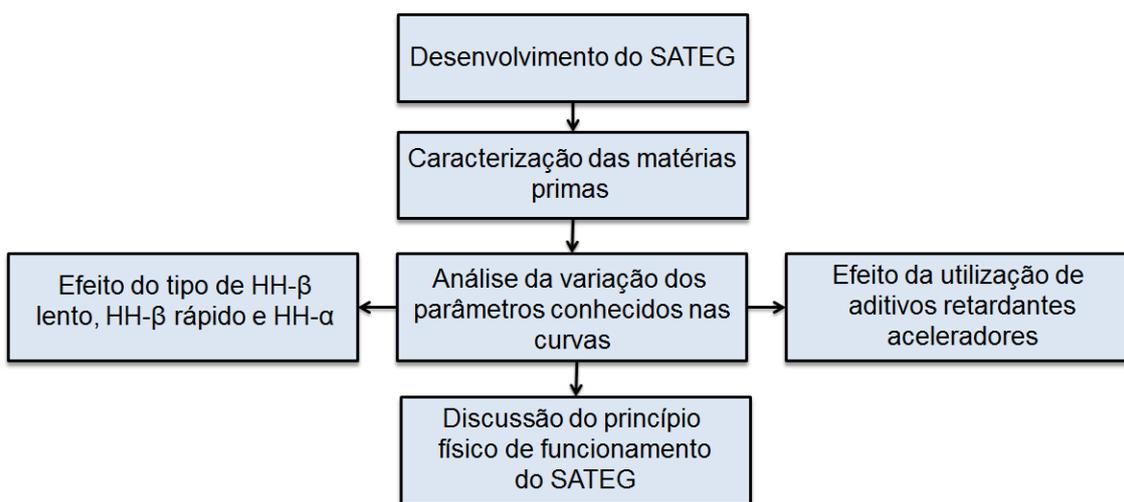


Figura 3.1 - Fluxograma utilizado no desenvolvimento do trabalho.

3.1- Medição do parâmetro de transmitância óptica das amostras de gesso

O equipamento eletro-óptico utilizado para caracterização das amostras de gesso, intitulado de SATEG (Sistema de Avaliação do Tempo de Enrijecimento do Gesso), foi desenvolvido nas dependências do LACAME (Laboratório de Caracterização de Materiais Estratégicos), localizado no IPCM (Instituto de Pesquisa em Ciência dos Materiais), nas dependências da UNIVASF. Este equipamento é capaz de fornecer um nível de radiação eletromagnética constante, numa determinada faixa do infravermelho, e de registrar um *parâmetro da transmitância óptica* (PTO) do meio de propagação.

Uma representação esquemática do princípio de medição do equipamento pode ser visualizado na Fig. 3.2. A radiação eletromagnética emitida pelo conjunto foto-emissor

interage com a pasta formada pela mistura do pó de gesso, rico em hemihidrato, com água, durante seu processo de hidratação. O sinal da radiação transmitida é então detectado pelo sensor e computado, em determinados intervalos de tempo, até o completo enrijecimento da pasta e, conseqüentemente, total conversão do hemihidrato em dihidrato. Ao final do processo, uma curva do parâmetro de transmitância óptica é traçada em função do tempo, obtendo o comportamento dinâmico do processo de cristalização do material.

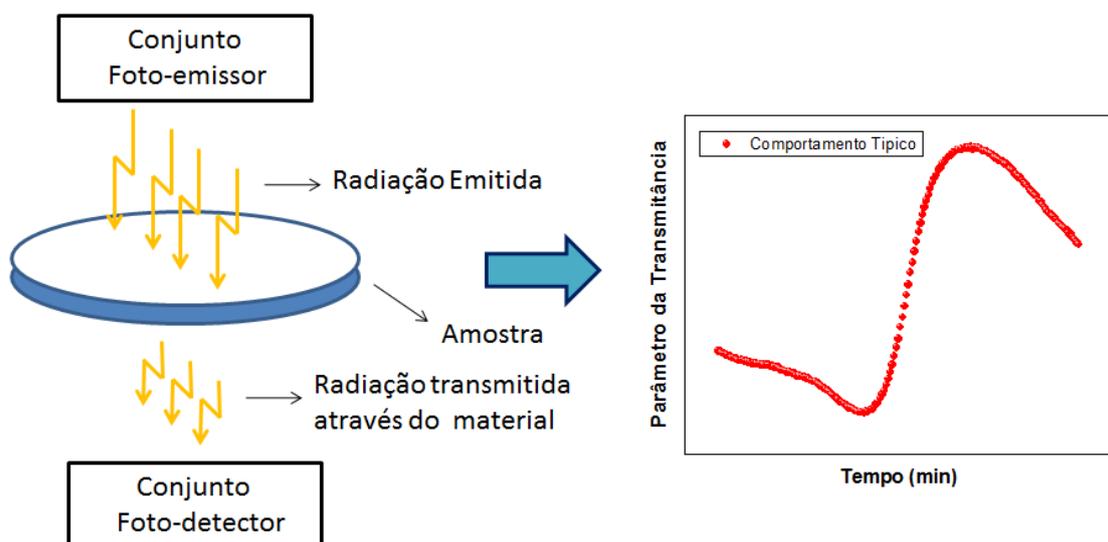


Figura 3.2 - Esquema apresentando a técnica proposta para caracterização dos tempos de hidratação do hemidrato de cálcio utilizando transmitância óptica.

O *Hardware* desenvolvido e sua comunicação com o computador podem ser entendidos através da Fig. 3.3. Neste sistema, a placa de controle (1) estabelece o nível de sinal dos dispositivos foto-emissores (2); o conjunto de foto-emissores (2) fornece o sinal óptico que atravessa o porta-amostras (3) interagindo com o material (amostra); o porta-amostras (3) acomoda a porção da pasta de gesso moldando sua forma num volume com dimensões padronizadas; o conjunto de dispositivos foto-receptores (4) recebe o sinal óptico transmitido que emerge do lado oposto da amostra (trazendo a informação do *status* instantâneo dos processos de dissolução e cristalização no interior do material); a placa de aquisição (5) registra o nível de sinal incidentes nos foto-receptores, e o tempo transcorrido ao longo do período de monitoramento da amostra, simultaneamente. Estes dispositivos são confinados no interior de uma câmara escura (6) - caixa metálica dotada de compartimentos - concebida para acomodar os dispositivos e blindar o porta-amostras contra as radiações eletromagnéticas espúrias do

ambiente externo. O computador dedicado (7) contém um *software* que monitora e registra os dados relativos às amostras.

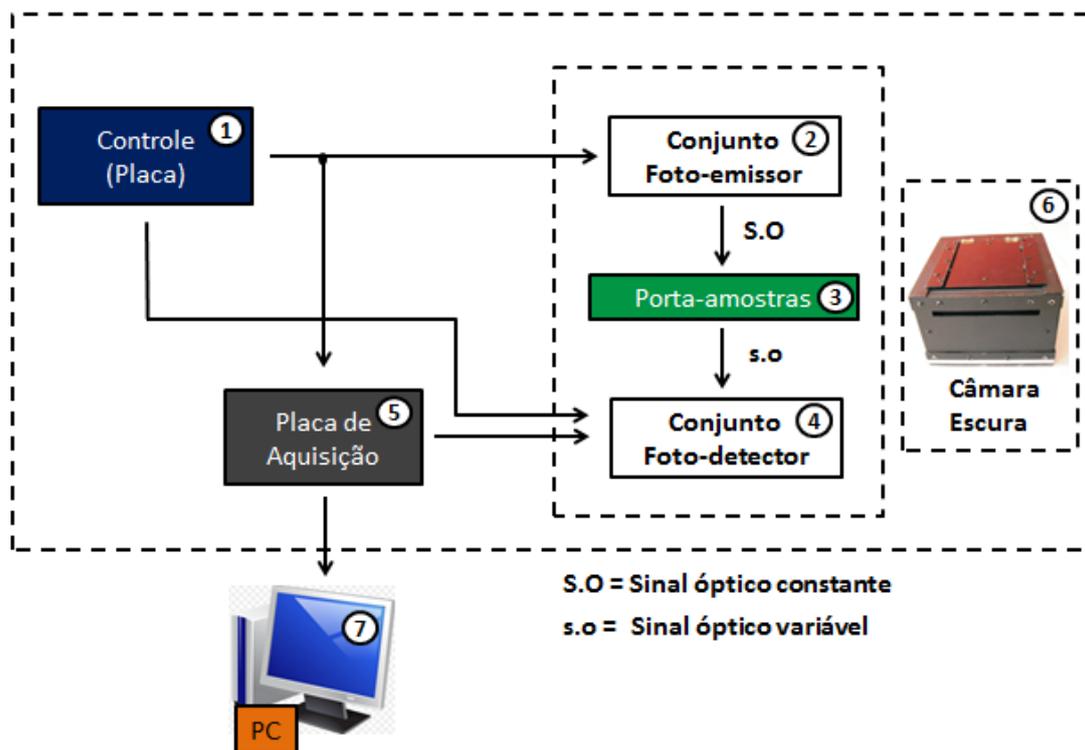


Figura 3.3 - Detalhamento dos conjuntos pertencentes ao SATEG.

O protótipo construído para a realização dos experimentos pode ser visualizado na Fig. 3.4.

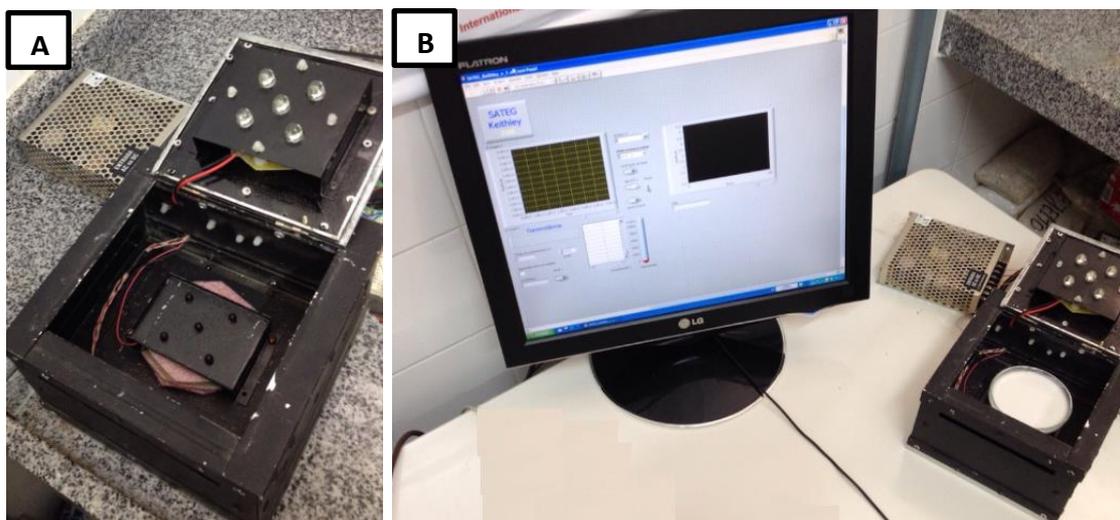


Figura 3.4 - Protótipo do sistema eletro-óptico; a) câmara escura aberta, b) conjuntos do SATEG contendo uma amostra de gesso no porta-amostras.

Este equipamento foi projetado para possuir ventilação forçada, através da utilização de um *cooler* localizado na base da câmara escura, cuja finalidade é de

equalizar as características de temperatura e umidade do porta-amostras com a do ambiente externo. A Fig. 3.5 fornece uma visão detalhada do interior da caixa metálica e evidencia a direção e o sentido do fluxo de ar (linhas vermelhas) em todos os compartimentos do equipamento.

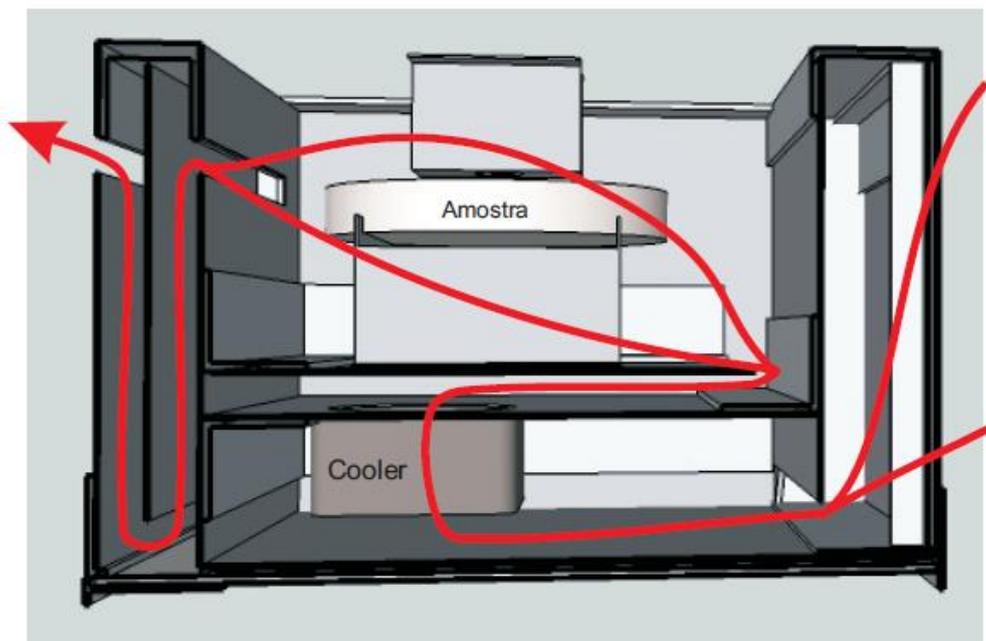


Figura 3.5- Visão tridimensional do interior da câmara escura, contendo a ilustração da direção e sentido do fluxo de ar.

A Fig.3.6 ilustra a parte móvel da caixa metálica, deixando visíveis os compartimentos utilizados para armazenar a placa de aquisição de dados e o *cooler* de ventilação da câmara escura.

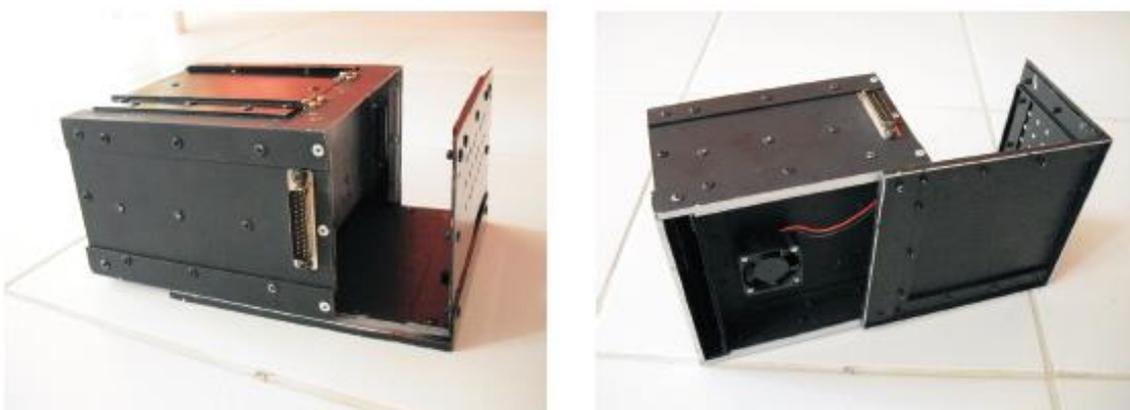


Figura 3.6- Caixa metálica vista por diferentes ângulos.

Para este sistema, foi desenvolvido um *software* específico destinado ao monitoramento do processo de cristalização do gesso. O *LabView*® foi o ambiente de

trabalho escolhido para o desenvolvimento dos algoritmos. A Fig.3.7 ilustra o “painel frontal” do programa desenvolvido para comunicação com a placa de aquisição de dados. Este recurso obtém, em tempo real, a curva de tendência do PTO em função do tempo e a registra num banco de dados do computador.

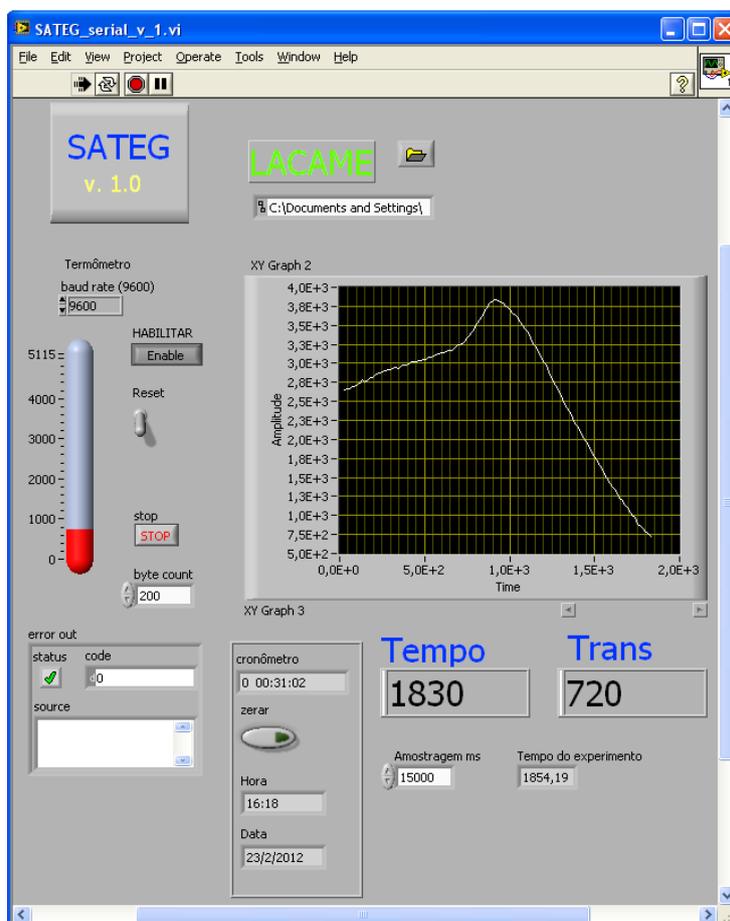


Figura 3.7- Interface visual do *software* utilizado para o monitoramento e o registro da transmitância.

3.2- Caracterizações das matérias primas

De modo a obter a assinatura do equipamento para diferentes tipos de hemihidrato, foram utilizados três (03) tipos de hemihidrato: um HH- β lento, um HH- β rápido e outro HH- α . Todos os hemihidratos foram fornecidos pela empresa Gesso Mineral, localizada no polo gessoso do Araripe-PE. A caracterização física dos materiais foi realizada utilizando os métodos de difração de raios-X (DRX), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia

eletrônica de varredura (MEV). As descrições dos equipamentos e do procedimento de análise encontram-se descritos abaixo:

DIFRAÇÃO DE RAIOS-X – DRX

Para o estudo microestrutural e identificação qualitativa dos materiais cristalinos utilizados neste trabalho, foi utilizado o equipamento de DRX, localizado no Departamento de Química da UFPE, marca SIEMENS, modelo Difract ACT série 1000, utilizando fonte de radiação Cu-K α , com difratogramas registrados com um passo de 0,02° em 2 θ e tempo de integração de 1s por ponto.

ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO – FTIR

Este equipamento foi utilizado com o intuito de obter uma análise qualitativa para o reconhecimento dos grupos funcionais característicos das bandas de absorção presentes nos espectrogramas das amostras de hemihidrato e dihidrato em estudo. O equipamento de FTIR utilizado foi o de modelo FS66, da marca Bruker, localizado no Instituto de Pesquisa em Ciência dos Materiais da UNIVASF. As amostras foram misturadas com 0,3 g de KBr e prensadas em forma de pastilhas, estas foram analisadas por técnica de transmitância, na região de 4000 a 500 cm⁻¹.

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA – MEV/EDS

Com a finalidade de analisar a morfologia e o tamanho das partículas presentes nas amostras de gesso, foram obtidas imagens por meio do equipamento MEV, modelo TM-1000, da marca HITACHI, localizado no Instituto de Pesquisa em Ciência dos Materiais da UNIVASF.

Foram obtidos também espectros na microanálise por energia dispersiva, por meio do equipamento de EDS acoplado ao MEV, para observação química qualitativa da composição das amostras em uma determinada região.

3.3- Preparação das amostras e realização das medições utilizando o SATEG.

3.3.1- Delineamento dos ensaios

Depois de devidamente caracterizadas, as amostras de gesso foram analisadas utilizando a seguinte metodologia:

- *Levantamento da curva característica do HH- β lento, do HH- β rápido e do HH- α :* Todas as amostras de hemihidrato foram utilizadas após a realização de um procedimento térmico para a secagem do material: os hemidratos foram submetidos a uma temperatura de 100°C, durante oito (08) horas. O objetivo desta etapa foi a de equalizar as condições iniciais de umidade dos materiais. As pastas foram produzidas segundo a NBR 12128 utilizando a mesma relação água/gesso (A/G) de 70%.

É importante ressaltar que a secagem não causará nenhuma alteração química no HH, já que até a temperatura de 100°C não ocorre liberação de água quimicamente ligada. Essa alegação é comprovada pela análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) mostrada na Fig. 3.8, onde se observa a ocorrência de picos endotérmicos apenas para temperaturas superiores a 100°C. Portanto, o objetivo da metodologia proposta foi apenas de retirar a água que não estava ligada à estrutura do material.

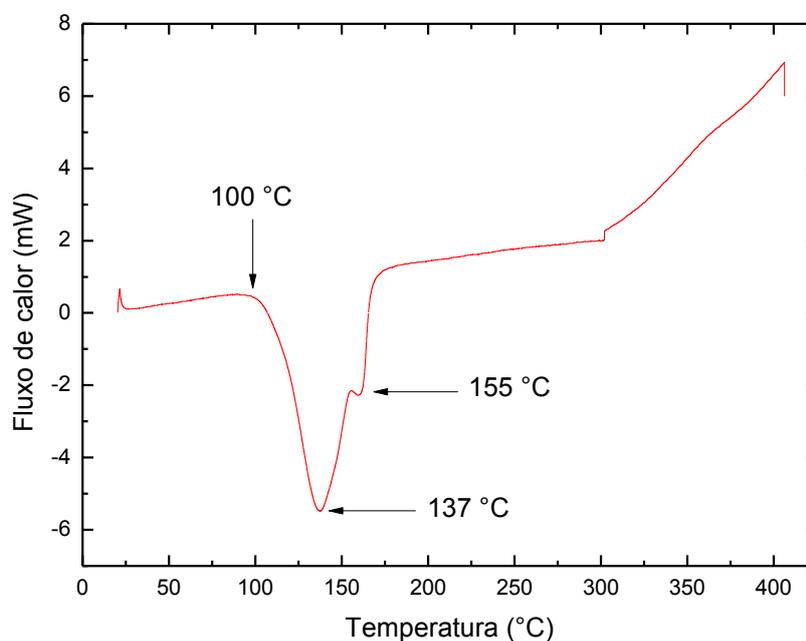


Figura 3.8 - Calorimetria diferencial de varredura do DH.

Dessa forma, verifica-se que a condição inicial da umidade do hemidrato é uma variável importante para caracterização das amostras. As condições ambientais que interferem na umidade podem alterar drasticamente os resultados das análises. Uma das medidas adotadas para manter a reprodutibilidade dos ensaios foi a inclusão da etapa de desidratação das amostras antes dos experimentos de avaliação da transmissividade óptica.

- **Avaliação do efeito da relação água/gesso nas curvas:** Para esta avaliação, o HH- β lento foi utilizado como material de referência. As pastas de gesso foram produzidas variando-se a quantidade de água para uma massa fixa de gesso de 8,4 gramas. Foram utilizadas duas (02) relações A/G diferentes: 50 e 70% em massa.

- **Avaliação da prévia da umidade do hemihidrato nas curvas de transmitância:** O HH- β lento foi novamente utilizado como referência. As pastas foram preparadas com o hemihidrato após a secagem em estufa e assim como recebido pelo fabricante.

- **Efeito do uso de aditivos retardantes e aceleradores nas curvas:** Para a análise do efeito dos aditivos retardantes e aceleradores nas curvas do parâmetro de transmitância ótica, foram utilizados o Sulfato de Potássio (K_2SO_4 , P.A., VETEC) e Fosfato de Potássio Dibásico (K_2HPO_4 , P.A., ISOFAR). Onde as massas dos aditivos foram adicionadas com relação à massa total do HH utilizado. A água utilizada no processo foi deionizada (produzida através de filtros Millipore).

3.3.2- Procedimento padrão de preparo das pastas e realização das medições

O preparo das “pastas” de gesso que foram analisadas pelo SATEG foi realizado segundo a norma NBR 12128, (ABNT, 1991), a qual é descrita de acordo com a seguinte sequência de etapas:

- 1- Determinação precisa das massas correspondentes;
- 2- Polvilhamento do pó de gesso hemidratado na superfície da água durante um minuto;
- 3- Repouso da mistura durante dois minutos à temperatura ambiente
- 4- Homogeneização da mistura por um minuto.

5-Deposição da mistura num molde circular específico (placa de Petri).

O processo de medição do SATEG tem duração de 90min, e o período de amostragem pode ser configurado para 15 ou 30s, a depender da velocidade da reação de hidratação da amostra analisada. Amostras de A/G contendo aditivos aceleradores podem cristalizar-se de forma muito rápida, necessitando de uma maior frequência de amostragem para identificação do comportamento da substância.

O tempo de duração da medição também pode ser alterado em função da utilização de um aditivo retardante que atrase o processo de endurecimento da pasta. Nestes casos, a aquisição de dados do equipamento é interrompida manualmente após 30min da ocorrência do pico do sinal medido pelo equipamento.

3.3.3- Avaliação do tempo de pega segundo a norma DIN1168

De modo a comparar os resultados obtidos pelo SATEG, com a metodologia utilizada industrialmente, foram levantados os tempos de início e final de pega utilizando a norma DIN 1168, também conhecida como Método da espátula, (Antunes, 1999). As proporções de água, utilizadas para obtenção das amostras, foram alteradas nas razões, A/G, em % de massa, de 50% e 70%. A Fig. 3.9 detalha a técnica de avaliação.

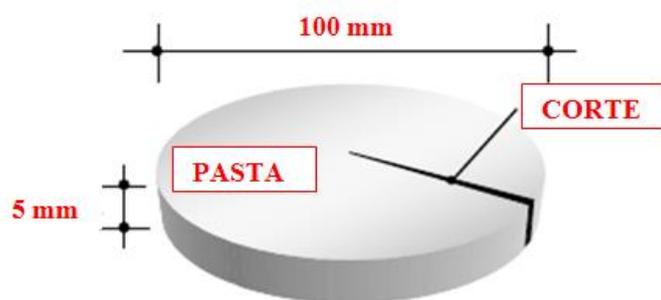


Figura 3.9- Técnica para avaliação de início e fim de pega, segundo a norma DIN 1168. (Antunes, 1999).

Segundo a referida norma, a determinação do tempo de pega é feita da seguinte maneira:

- 1- Quando um corte feito com uma espátula na amostra não mais se fechar, dá-se o início da pega;
- 2- Quando o dedo humano, após pressionar a amostra não mais deixar impressão digital na mesma, finaliza-se a pega.

4- Resultados

4.1- Caracterização da Matéria Prima

O pó de gesso β ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), fornecido pela Indústria Gesso Mineral, foi caracterizado através das técnicas Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia de Infravermelho (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectro de Energia Dispersiva (EDS). Estes procedimentos foram utilizados de modo a realizar uma identificação qualitativa das fases cristalinas e dos grupos funcionais presentes no material, e obter uma visão microestrutural dos pós de gesso utilizados para o desenvolvimento deste estudo.

4.1.1- Pó de gesso β hemihidratado

A Fig. 4.1 apresenta o espectro de raios-X do pó de gesso β hemihidratado, onde é possível identificar as fases cristalinas, características do *sulfato de cálcio hemidratado*. Além desta fase, foram observados picos referentes à anidrita natural (CaSO_4). Esta segunda fase assemelha-se muito com a primeira, porém não possui a meia molécula de água, o que a torna insolúvel. No entanto, nenhum efeito positivo ou negativo no tempo de pega do gesso é esperado pela presença desta fase (KANNO, 2009).

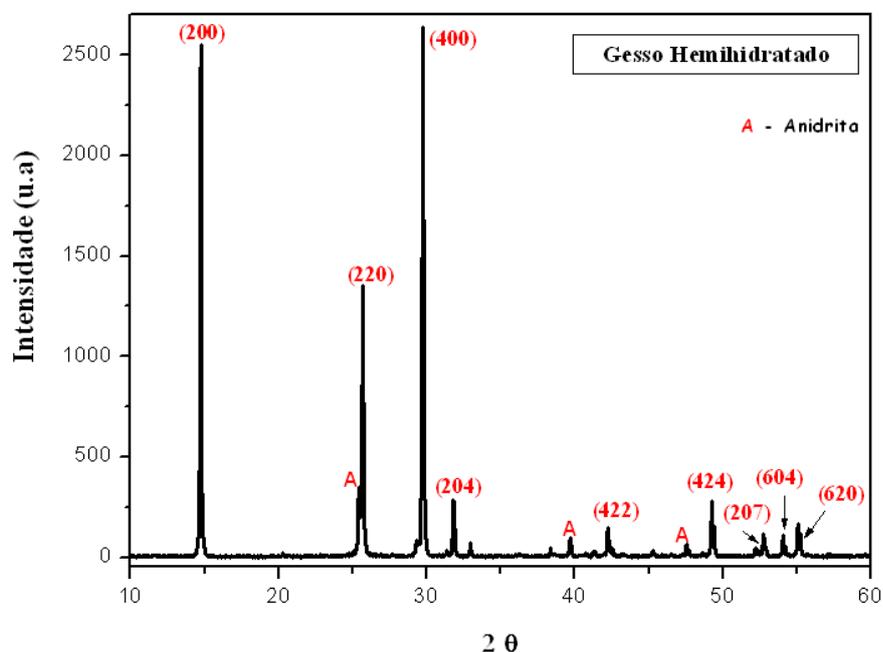


Figura 4.1- Difratograma de Raios-X do pó de gesso β hemidratado.

Através da comparação dos dados experimentais com resultados descritos por Silva (2010) para o $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, é possível identificar na Tabela 4.1 que os picos com maior intensidade em relação ao eixo 2θ ($14,67^\circ$; $25,72^\circ$ e $29,79^\circ$), correspondem, respectivamente, aos planos (200), (220) e (400). Os picos de menor intensidade foram observados em $2\theta = 31,79^\circ$; $42,24^\circ$; $49,18^\circ$; $52,92^\circ$; $54,09^\circ$ e $55,11^\circ$, estes são associados aos planos (204), (422), (424), (207), (604) e (620).

No difratograma também foram obtidos picos de mínima intensidade em $2\theta = 25,33^\circ$, $39,66^\circ$ e $47,58^\circ$, correspondentes ao CaSO_4 .

Tabela 4. 1- Planos cristalinos do Gesso β hemidratado (2θ).

Experimental	Literatura (Silva, 2010)	Planos
14,67	14,4	200
25,33	-	-
25,72	25,4	220
29,79	29,4	400
31,79	31,5	204
39,66	-	-
42,24	41,9	422
47,58	-	-
49,18	49	424
52,92	53	207
54,09	53,8	604
55,11	55	620

A Fig. 4.2 apresenta as bandas de absorção do material obtidas pela Espectroscopia de Infravermelho. A presença das bandas de absorção em 1625 , 3556 e 3612 cm^{-1} , referentes ao grupo (O-H), confirmam a existência da água encontrada na estrutura do hemidrato. Os grupos de SO_4^{2-} (sulfato) também podem ser identificados em 591 , 663 , 1007 e 1132 cm^{-1} . A Tabela 4.2 compara os dados experimentais com resultados apresentados por Soares (2005).

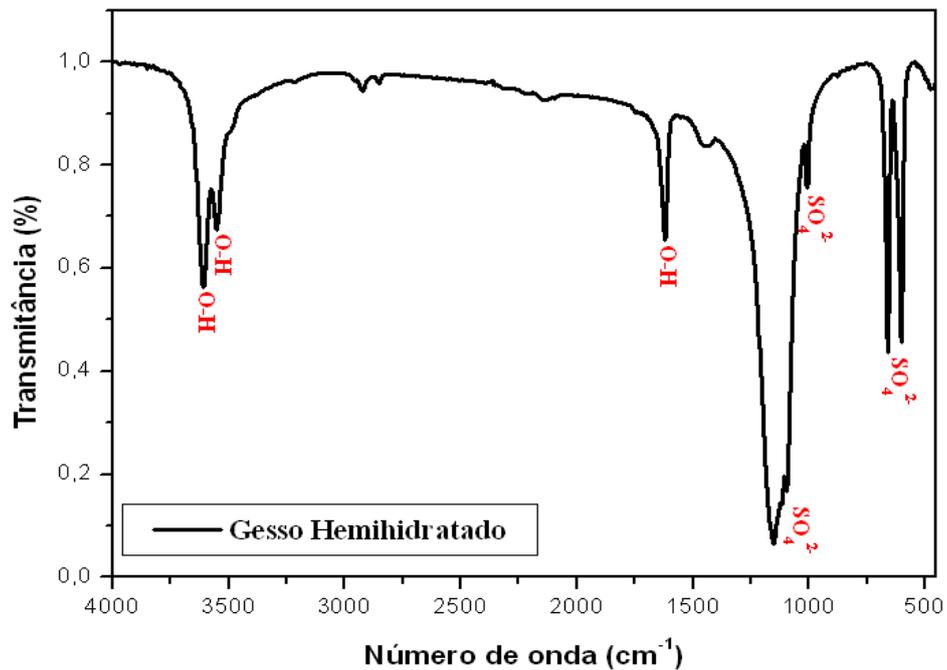


Figura 4.2- Espectro de infravermelho obtido do pó de gesso β hemidratado.

Tabela 4. 2- Frequências vibracionais para o pó de Gesso Hemidratado (cm^{-1}).

Experimental	Literatura (Soares, 2005)	Atribuições
468	488	ν_2, SO_4^{2-}
-	-	$\nu_T (\text{O-H})$
591	630	
663	672	ν_4, SO_4^{2-}
1007	1017	ν_1, SO_4^{2-}
	1080	
	1110	ν_3, SO_4^{2-}
1132	1124	ν_1, SO_4^{2-}
1625	1620	$\delta(\text{O-H})$
	-	
	-	
	-	$\nu (\text{O-H})$
	-	
3556	3550	
3612	3600	

A microestrutura do pó de gesso hemihidratado pode ser vista na Fig. 4.3. A morfologia do material é constituída, em sua maior parcela, de estruturas com formas lamelares características do gesso hemidratado (SILVA, 2010).

O EDS do pó de gesso mostrado na Fig. 4.4, apresentou somente os elementos químicos que compõem a estrutura química do *sulfato de cálcio*: cálcio (Ca), enxofre (S) e o oxigênio (O).

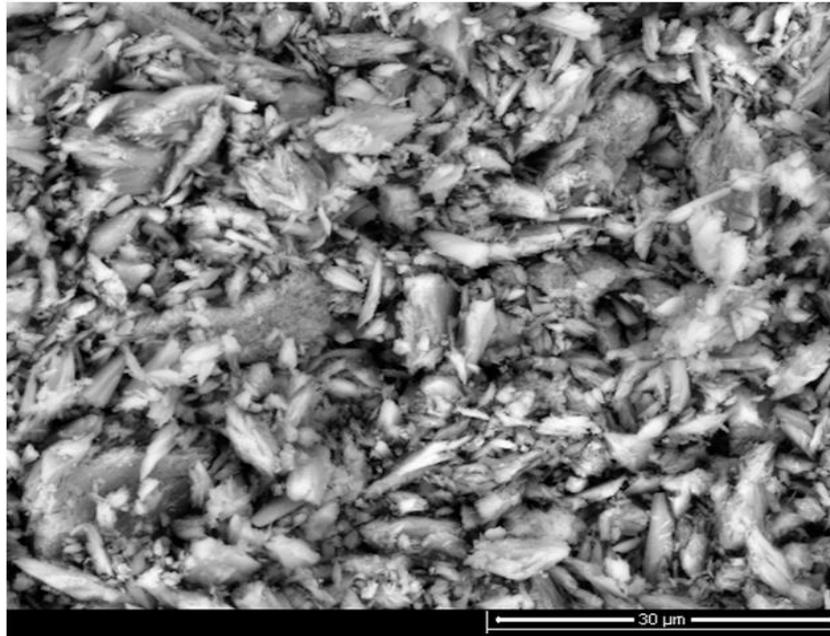


Figura 4.3- Microestrutura do pó de gesso β hemidratado.

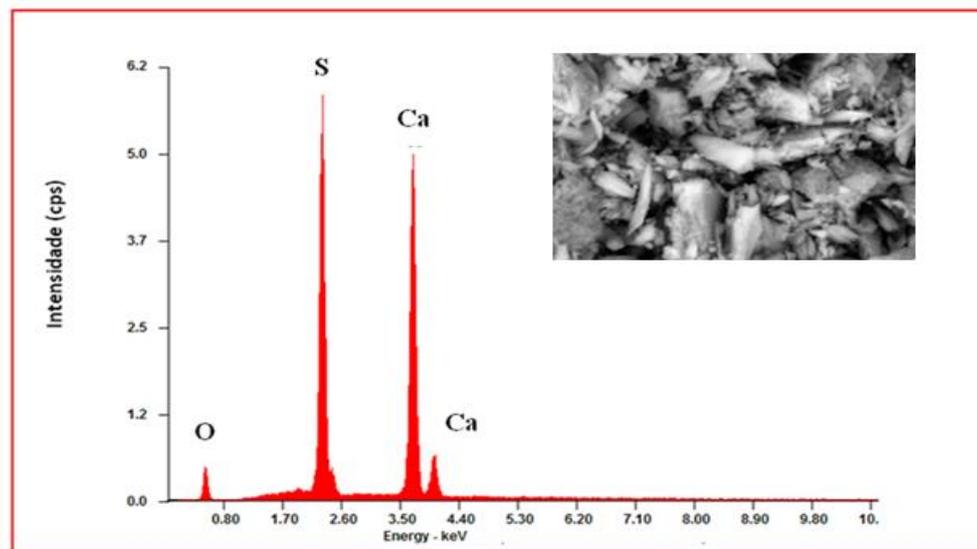


Figura 4. 4- EDS referente ao pó de gesso β hemidratado ($CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$).

4.2- Curva de transmitância óptica VS o tempo de enrijecimento do gesso beta

A partir da medição do sinal emergente das amostras, foi possível obter a curva do parâmetro de transmitância óptica apresentada na Fig. 4.5. Ela apresenta o comportamento de um PTO como função do tempo para uma amostra de HH- β lenta, com relação A/G igual a 70% em massa, ao longo do seu processo de cristalização.

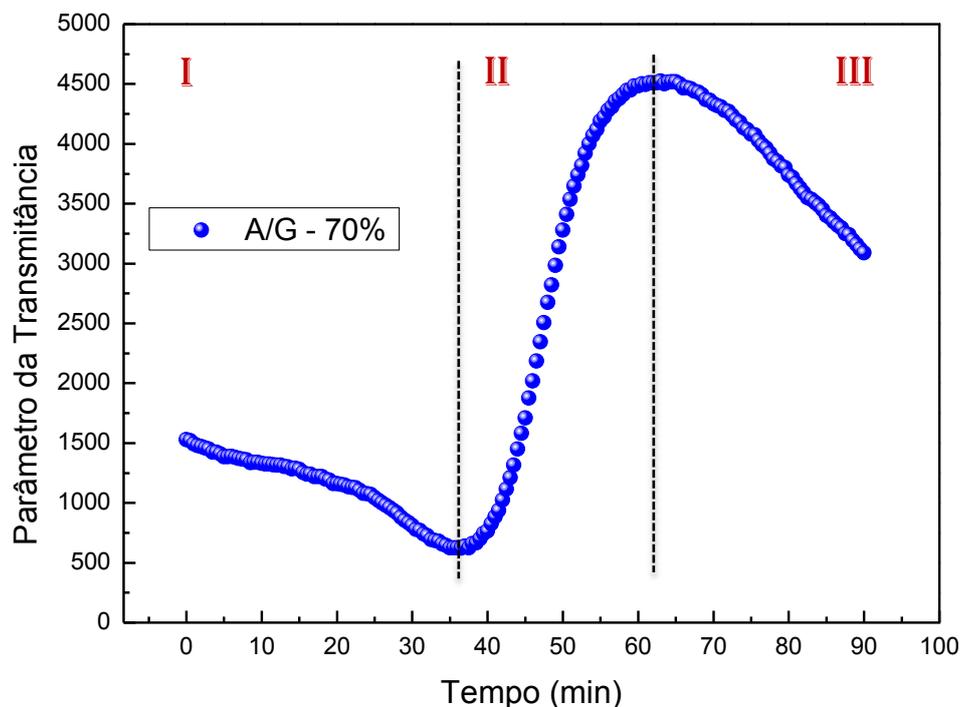


Figura 4.5 - Curva do parâmetro de transmitância óptica vs o tempo do processo de cristalização de uma amostra típica de HH- β do tipo lento (relação A/G de 70% em massa).

A curva característica da transição de fase da substância apresenta três etapas distintas:

- i) Uma primeira etapa (I), onde o PTO decresce lentamente até atingir um valor mínimo;
- ii) Um aumento nítido na intensidade do sinal transmitido (etapa II), seguido de um pico de intensidade máxima;
- iii) Uma última etapa (III), onde o parâmetro de transmitância decresce lentamente a partir do ponto de máximo.

4.2.1 - Avaliação da reprodutibilidade da técnica

Para avaliar a reprodutibilidade da técnica empregada nesta dissertação, foi repetido o procedimento de medida para três amostras do material provindas do mesmo lote de fabricação. Os testes foram realizados com amostras de HH- β do tipo lento, contendo a mesma relação A/G em massa e com temperaturas da água “de amassamento” de 25°C.

Nas Fig.s. 4.6 e 4.7, é possível visualizar as curvas registradas nos experimentos com relações A/G, respectivamente, iguais a 70% e 50% em massa. Os ensaios realizados para as duas configurações mostraram de forma clara todos os parâmetros da curva supracitados, e com um alto grau de reprodutibilidade. As três amostras apresentaram tempos muito próximos para os pontos “de mínimo” e “de máximo” das curvas de PTO.

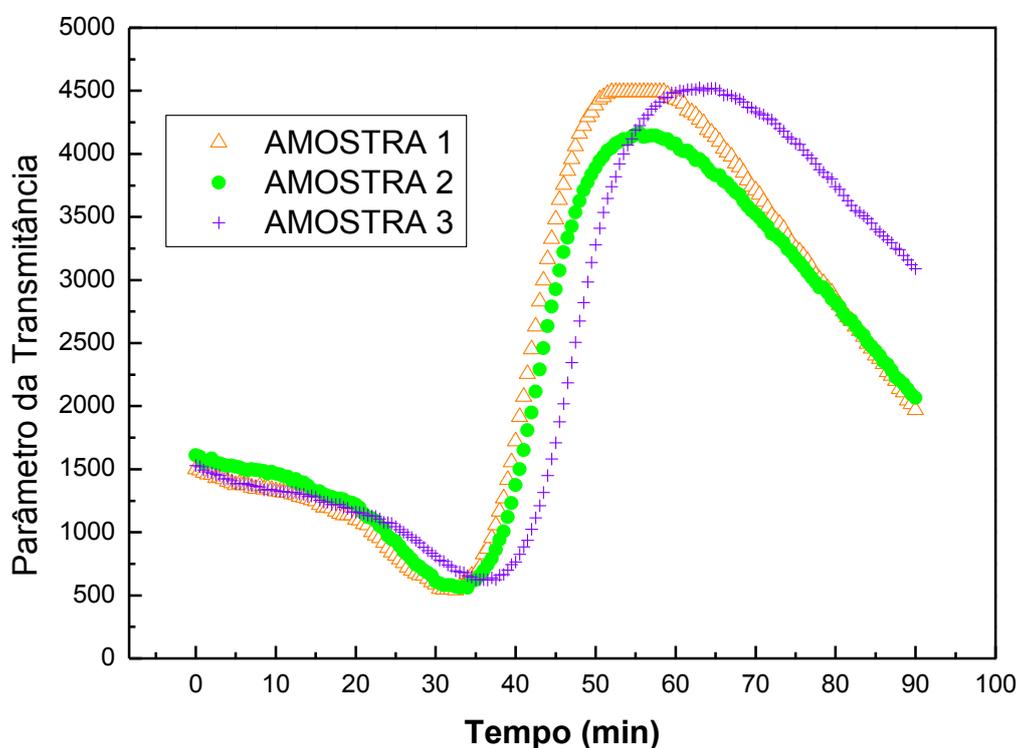


Figura 4.6 - Curvas dos parâmetros de transmitância óptica vs o tempo do processo de cristalização de três amostras idênticas (i.e, com origem no mesmo lote) de HH- β lento com relações A/G de 70%.

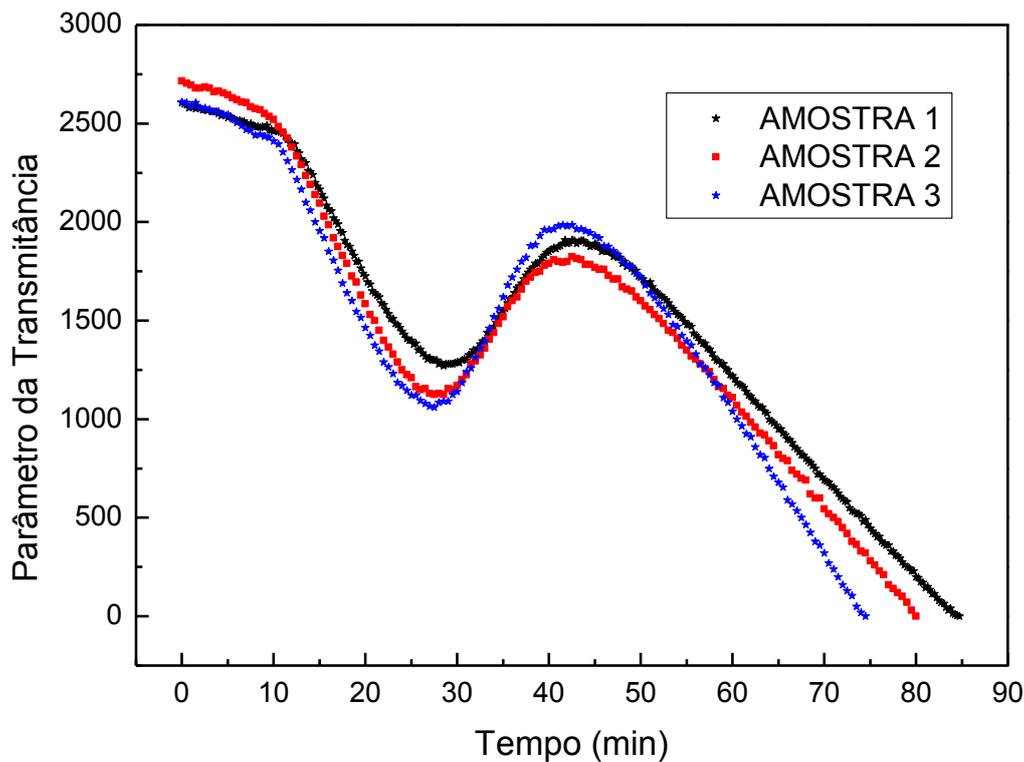


Figura 4.7 - Curvas dos parâmetros de transmitância óptica vs. o tempo do processo de cristalização de endurecimento de três amostras idênticas de HH- β com relações A/G de 50%.

Avaliando as derivadas em função do tempo das curvas obtidas em dois experimentos com relações A/G iguais a 50% em massa (ver Fig. 4.8), extraídas dos gráficos da Fig.4.7, podemos identificar as semelhanças relativas às taxas de variação dos parâmetros de transmitância. Esta figura demonstra, de forma muito consistente, que também é possível identificar as velocidades das reações inerentes às três etapas da curva. Os resultados obtidos para a etapa I e para a etapa II apresentaram comportamentos muito similares.

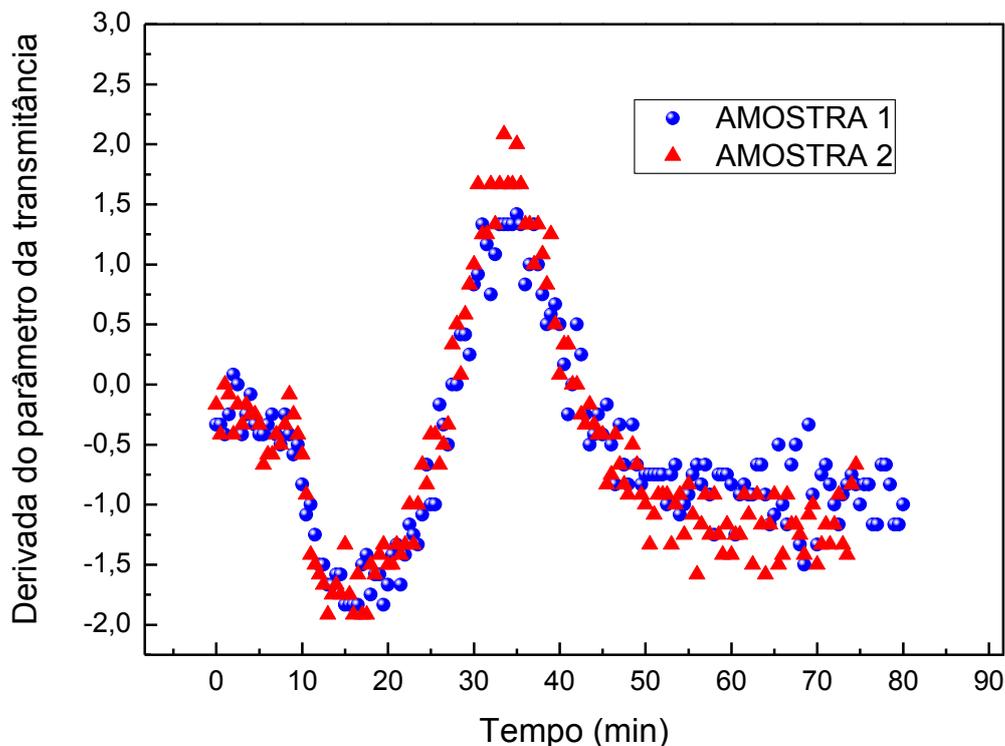


Figura 4.8 - Derivadas das curvas dos parâmetros de transmitância óptica vs. o tempo do processo de cristalização de duas amostras idênticas de HH- β com relações A/G de 50%.

4.2.2- Análise do efeito do percentual de água nas curvas

A Fig. 4.9 apresenta as diferentes curvas obtidas para o HH- β , quando são avaliadas relações A/G distintas. Nela, é possível identificar que o tempo relacionado com a etapa I aumentou com a elevação da proporção de água. O vale da curva transladou para direita em aproximadamente 4,5 min.

Por outro lado, para maiores percentuais em massa de água, a etapa 2 foi mais longa e com taxas de variação muito mais acentuadas. A amplitude de crescimento apresentada foi 570% maior e com período de duração superior em 13,25 min. A Fig. 4.10 revela o MEV dos produtos da reação para essas duas relações A/G. Através dessa imagem é possível identificar que os cristais de DH obtidos com o percentual de 70% de água são maiores e mais regulares.

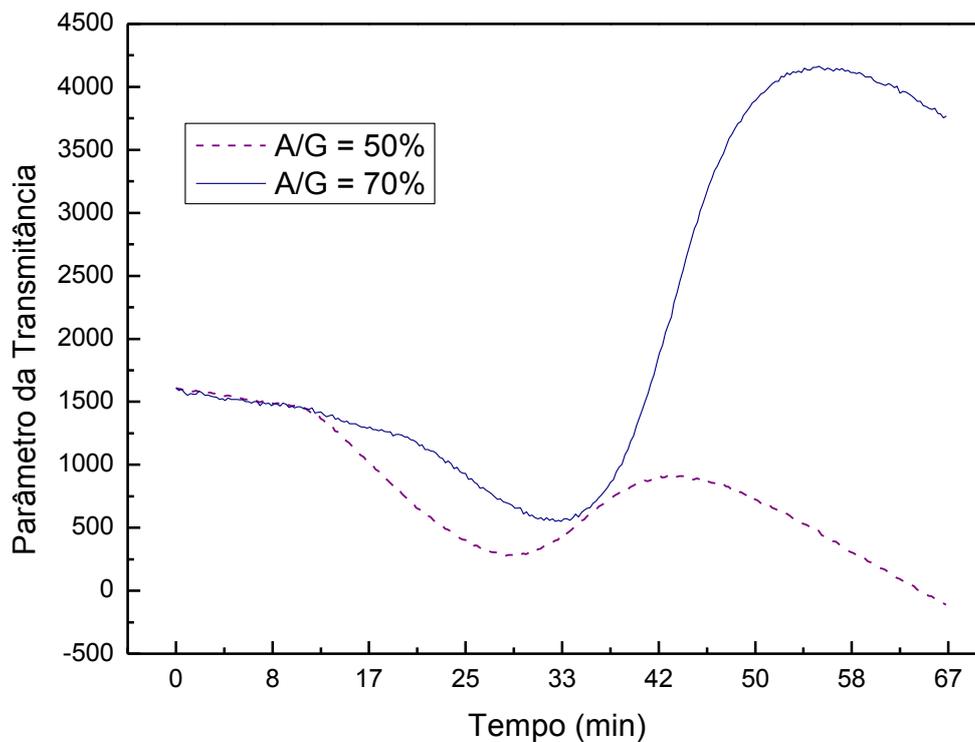


Figura 4.9 - Curvas dos parâmetros de transmitância óptica vs o tempo do processo de cristalização de amostras de gesso com diferentes proporções de água.

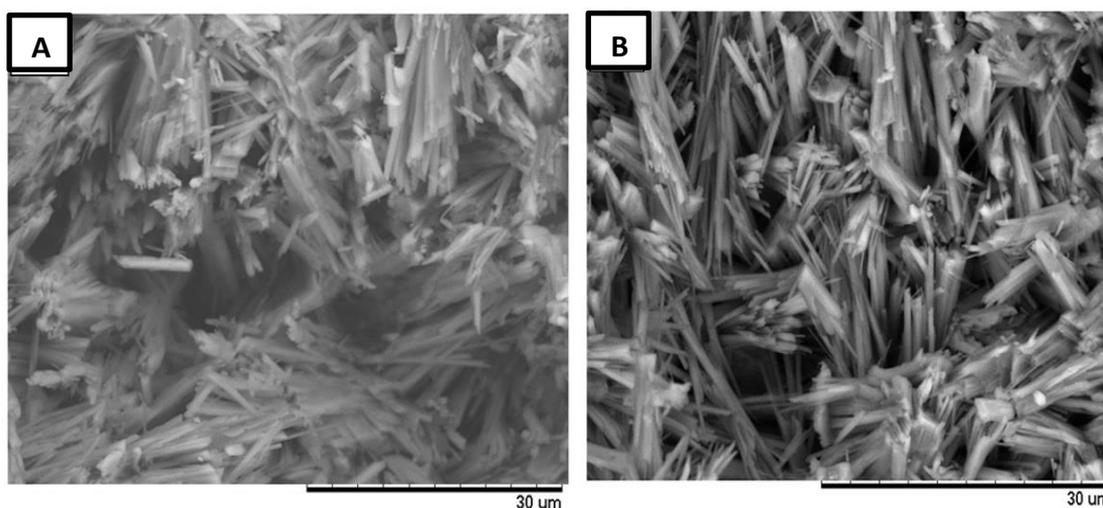


Figura 4.10- A) MEV da fratura produto da relação A/G a 50%; B) MEV produto da relação A/G a 70%.

4.2.3- Efeito do tipo de hemihidrato nas curvas

Na etapa seguinte, foram avaliadas as curvas para dois tipos diferentes de gesso: o de *fundição* (com menor trabalhabilidade) e o de *revestimento* (com maior trabalhabilidade). Através da Fig. 4.11 é possível verificar experimentalmente as

diferenças de comportamento desses materiais que sabidamente possuem tempos de enrijecimento distintos.

Pode ser observado que o hemihidrato de menor trabalhabilidade apresentou uma curva com menor tempo duração da etapa I, em torno de 7 min de antecedência ao gesso de revestimento. O gesso de revestimento, por sua vez, obteve maior amplitude da curva do PTO, em torno de 36% superior ao gesso de fundição. Ambos os materiais apresentaram comportamentos muito parecidos para as taxas de variação (ver Fig. 4.12).

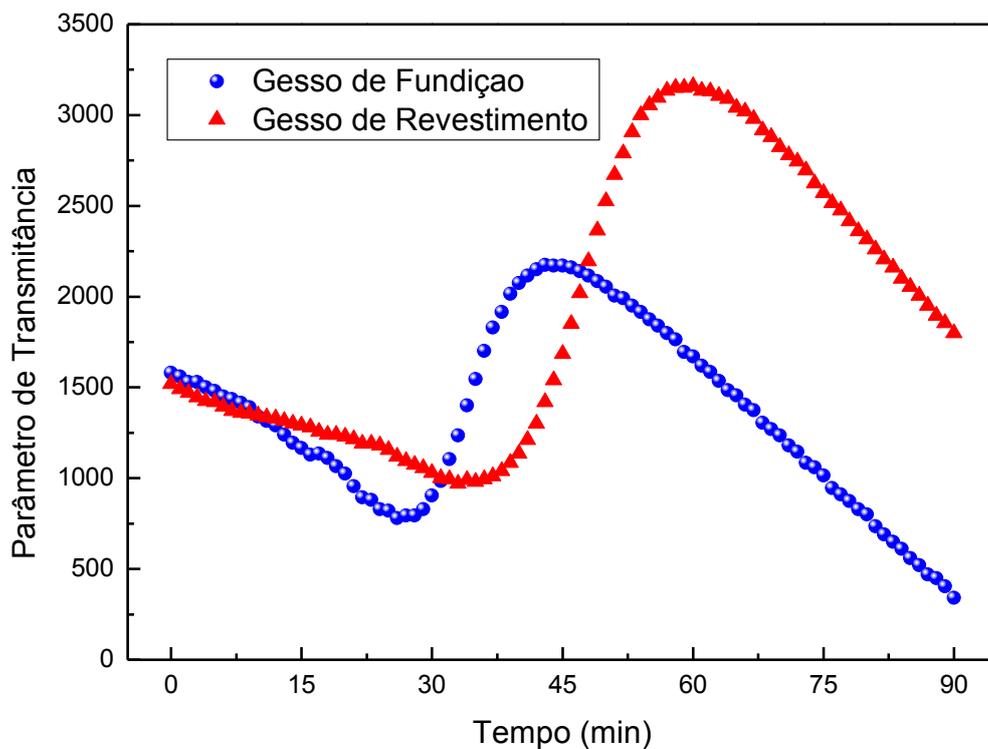


Figura 4.11 - Parâmetros de transmitância das curvas óptica vs o tempo do processo de cristalização de duas amostras de HH- β do tipo rápido (fundição) e do tipo lento (revestimento).

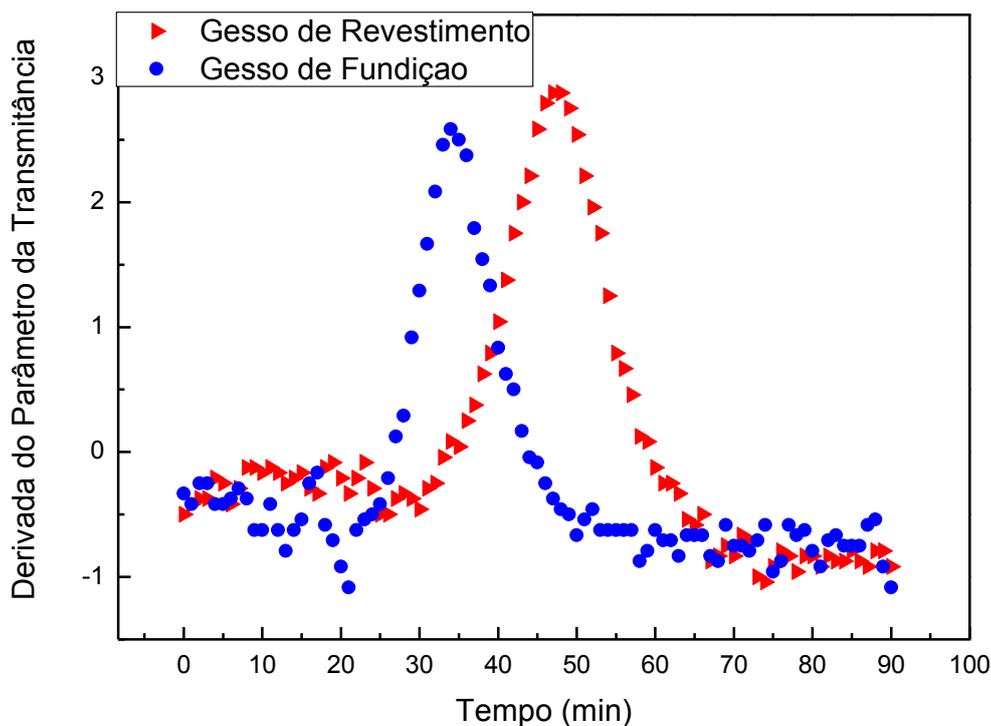


Figura 4.12 - Derivadas das curvas dos parâmetros de transmitância óptica vs. o tempo do processo de cristalização de duas amostras de HH- β do tipo rápido e do tipo lento.

4.2.4- Efeito da condição de umidade das amostras nas curvas

A interpretação nesse caso é análoga à que fizemos para as amostras com diferentes concentrações de água: a condição inicial de umidade do hemidrato alterou significativamente os tempos relacionados com a etapa I da curva do material, assim como já foi percebido para as alterações dos percentuais de água da mistura. A Fig. 4.13 demonstra os resultados para amostras do hemidrato β , provenientes do mesmo lote de fabricação, em condições iniciais de umidade diferentes.

A curva referente ao gesso que não foi submetido a uma secagem previa, mostra o comportamento da curva de PTO, sem o hemidrato sofrer nenhum tipo de tratamento térmico para retirada da umidade, sendo caracterizado assim como fornecido pela fábrica. Em contrapartida, a curva do gesso desidratado revela o comportamento da amostra que sofreu aquecimento controlado numa estufa a 100°C por 8h para retirar a umidade presente no material (procedimento descrito na seção 3.3 dessa dissertação). É possível identificar que a condição inicial de umidade na amostra acelerou significativamente o tempo da etapa 1 da substância.

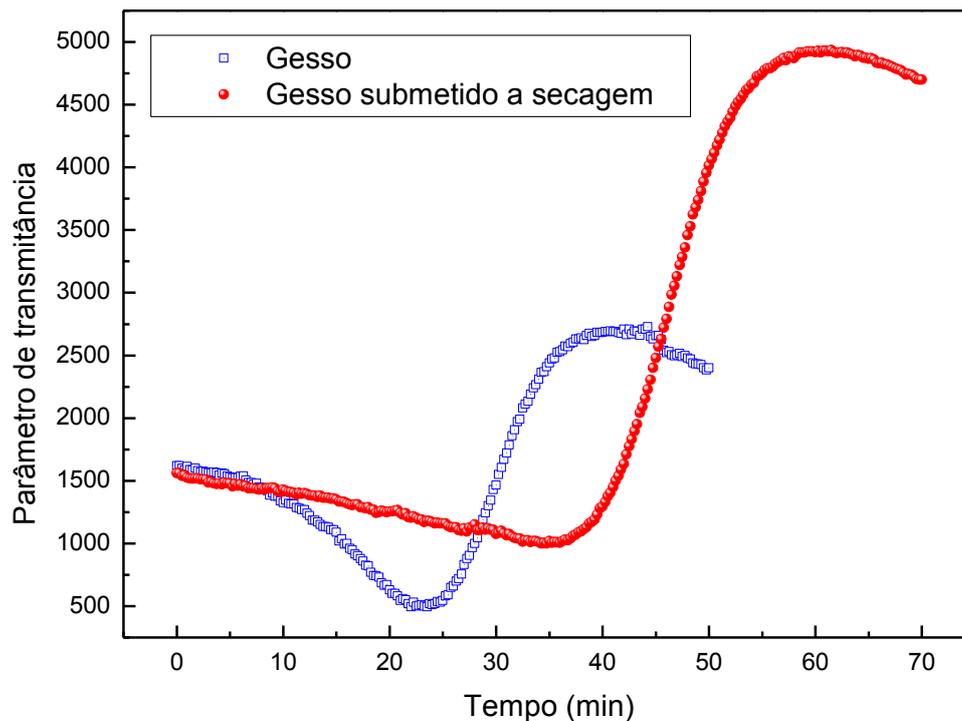


Figura 4.13 - Parâmetros das curvas de transmitância óptica vs. o tempo do processo de cristalização de duas amostras de gesso β com diferentes níveis iniciais de umidade.

4.2.5 - Efeito dos aditivos *Sulfato de Potássio* (K_2SO_4) e *Fosfato de Potássio Dibásico* (K_2HPO_4) nas curvas de PTO do HH- β .

Nas Figs. 4.14 e 4.18 estão contidas as curvas obtidas para o gesso puro (sem aditivos químicos) juntamente com amostras do mesmo lote contendo diferentes percentuais em massa de aditivos químicos utilizados para acelerar ou retardar os tempos de hidratação do hemihidrato.

Conforme demonstrado na Fig. 4.14, as curvas dos parâmetros de transmitância óptica sofreram translação no eixo do tempo, relativamente à amostra intrínseca, com amplitude dependente da concentração de Sulfato de Potássio (K_2SO_4).

A partir dessas curvas é possível identificar que o aditivo utilizado influenciou nos tempos da etapa I da curva das amostras analisadas. Os pontos que delimitaram os finais da etapa I da curva e o início da etapa II podem ser verificados na Fig.4.15. É fácil perceber que o aumento na proporção de K_2SO_4 alterou, de forma quase linear, os finais da primeira etapa das curvas dos PTOs.

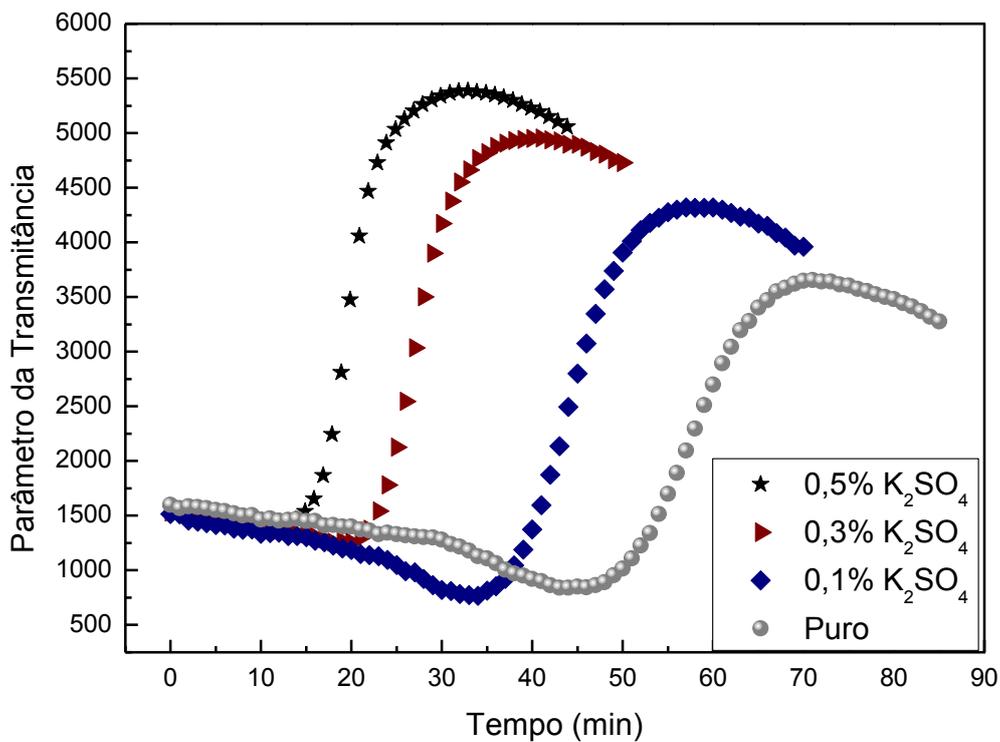


Figura 4.14 - Curvas dos parâmetros de transmitância óptica vs. tempo de processo de cristalização de amostras de gesso com diferentes percentuais em massa de aditivo químico acelerador.

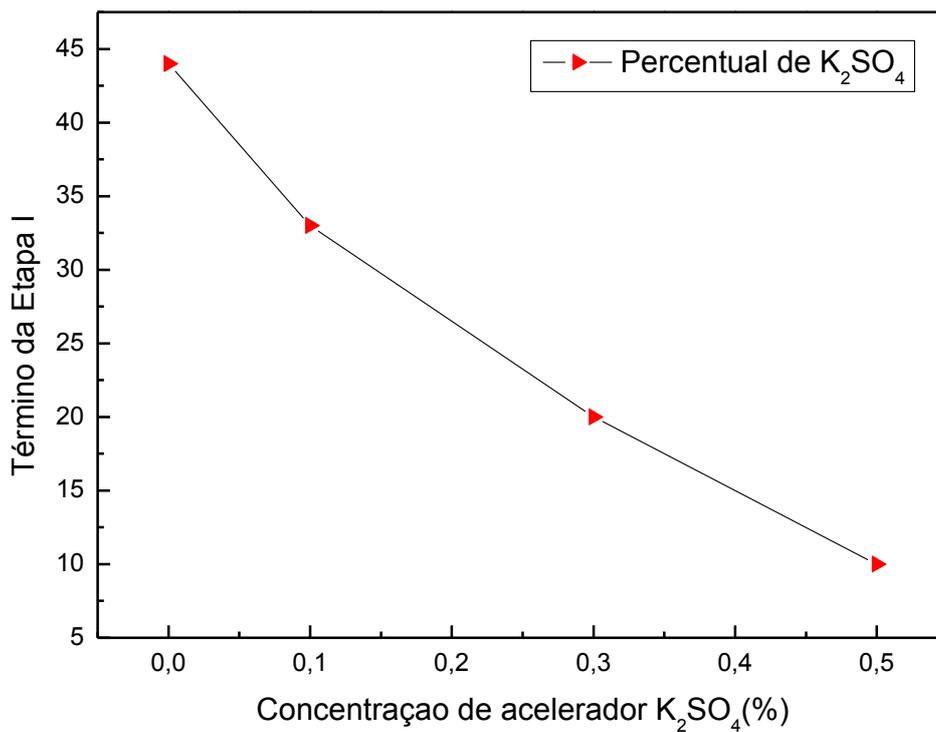


Figura 4.15 - Pontos das curvas do PTO que delimitaram os finais da etapa I em função do percentual de acelerador K_2SO_4 .

No que diz respeito à segunda etapa da curva de PTO, a Fig. 4.16, revela que os crescimentos dos sinais dos parâmetros de transmitância óptica demonstraram comportamentos diferentes, dependentes dos percentuais em massa de K_2SO_4 . A Fig. 4.17 descreve o comportamento dos valores máximos das derivadas das curvas obtidas. Nela é possível observar que, para a etapa II, as taxas de crescimento dos parâmetros de transmitância óptica demonstraram um comportamento proporcional ao uso do acelerador.

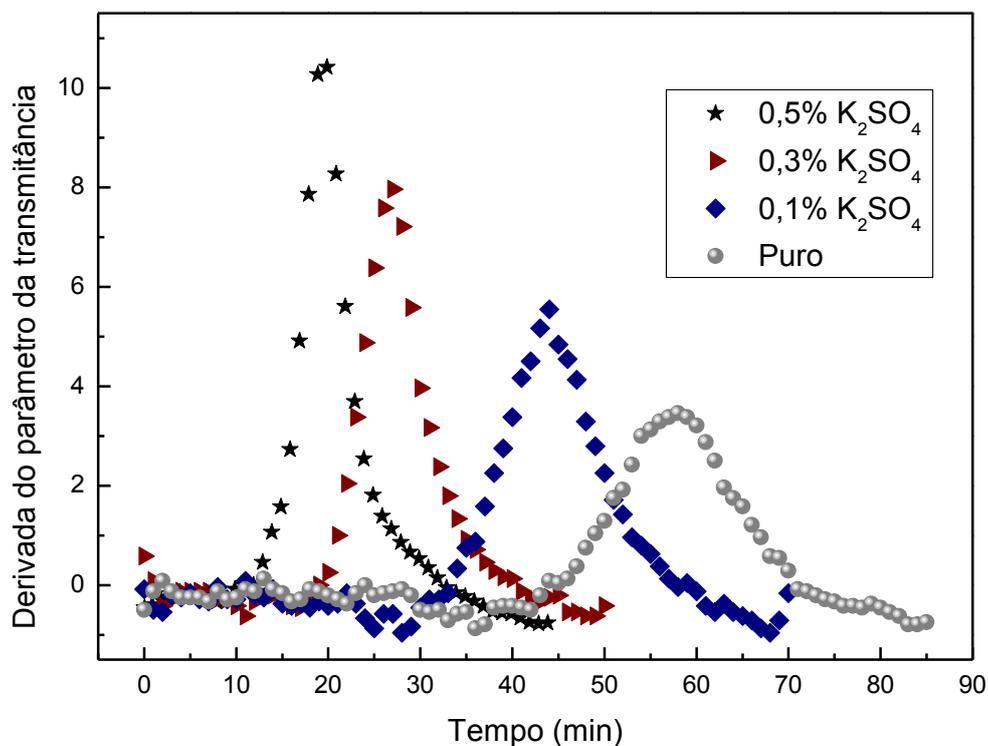


Figura 4.16 - Curvas das derivadas dos parâmetros de transmitância óptica vs. tempo de processo cristalização de amostras de gesso com diferentes percentuais em massa de aditivo químico acelerador de “pega”.

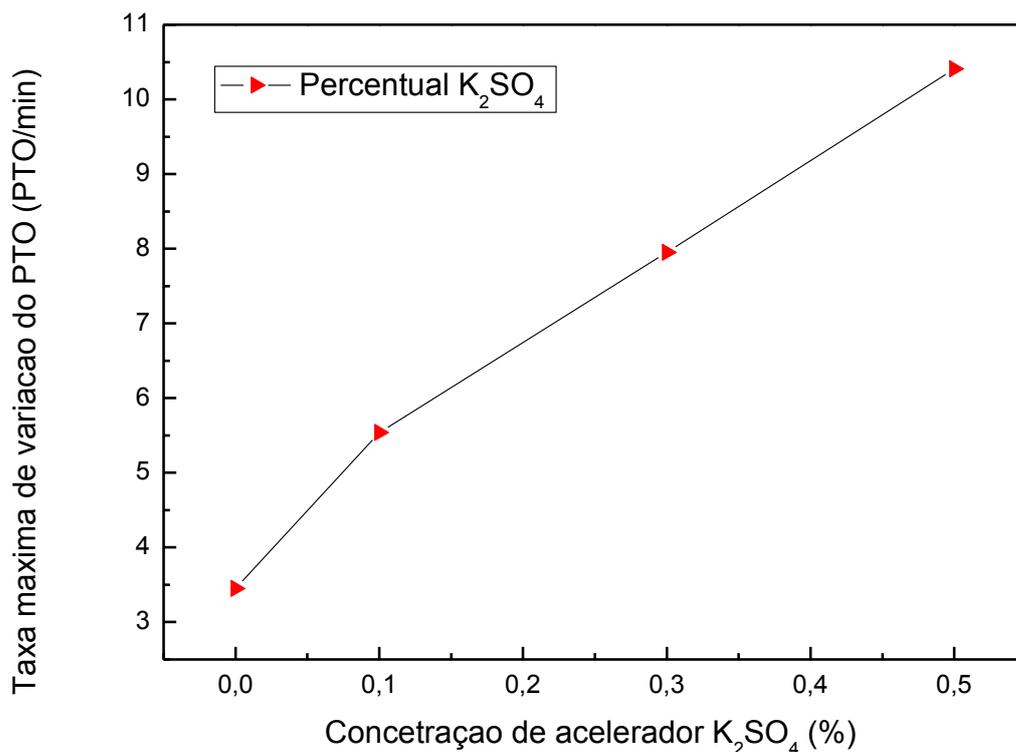


Figura 4.17- Valores, pertencentes à etapa II, das máximas taxas de variação do PTO em função dos percentuais de K_2SO_4 .

A Fig. 4.18 apresenta as curvas obtidas para o HH- β juntamente com amostras aditivadas com K_2SO_4 e K_2HPO_4 . As curvas foram normalizadas para facilitar a visualização. O Sulfato de Potássio Dibásico retardou drasticamente o período de etapa I das amostras.

A Fig. 4.19 ilustra o comportamento da taxa de crescimento do PTO no material puro e de uma amostra contendo 1% K_2HPO_4 . Fica bastante evidente a mudança de assinatura das curvas de transmitância em decorrência da inserção de aditivos para alteração dos tempos de cristalização do hemihidrato.

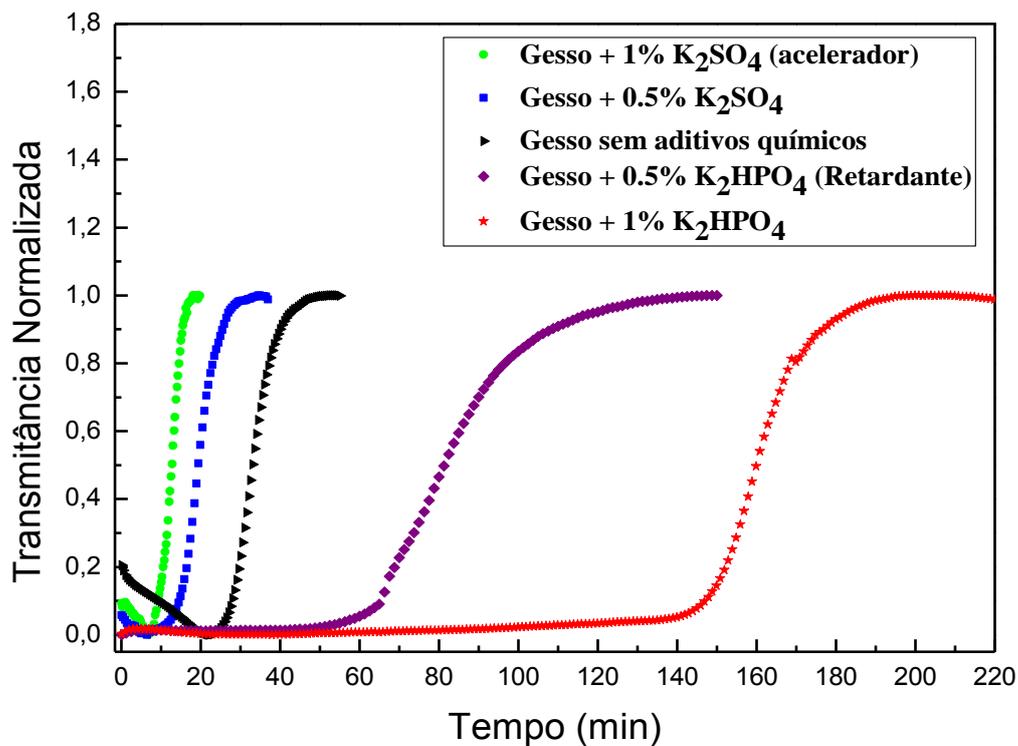


Figura 4.18- Curvas normalizadas da transmitância óptica vs tempo do processo de cristalização de amostras de gesso com diferentes percentuais de aditivos químicos aceleradores (K_2SO_4) e retardadores (K_2HPO_4) de “pega”.

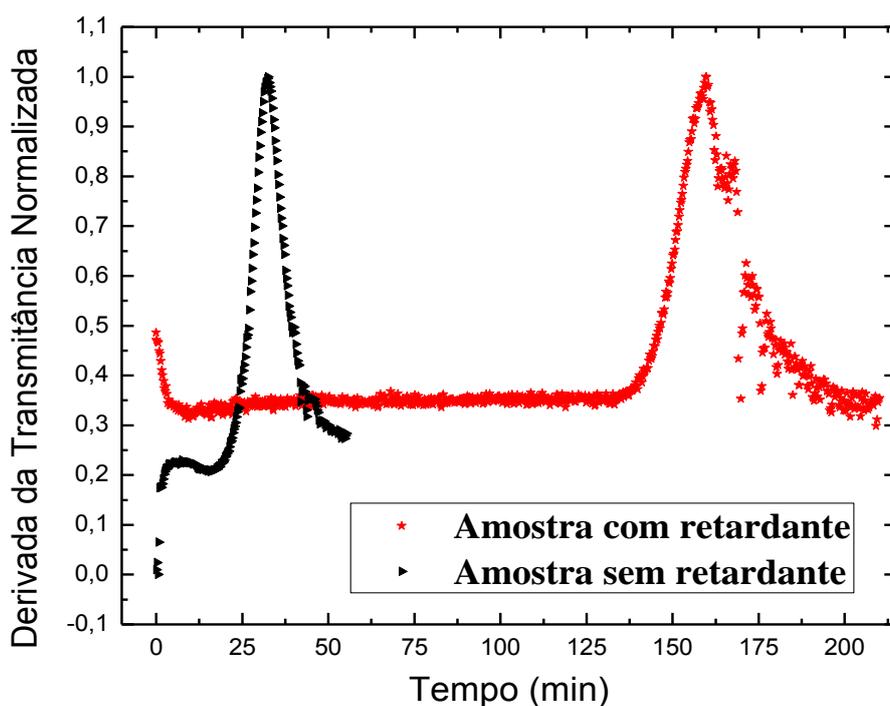


Figura 4.19- Derivada das curvas normalizadas da taxa de variação do PTO VS tempo do processo de cristalização de amostras do material intrínseco e do mesmo com aditivo químico retardante de “pega”.

4.2.6- Efeito do tipo de gesso (HH- α)

Estudos preliminares constataram diferenças nas assinaturas das curvas ópticas apresentadas pelos hemihidratos α e β . Na curva obtida para o HH- α podem ser observadas também três (03) etapas, assim como para o HH- β . A pasta do HH- α demonstrou um tempo da etapa I muito inferior ao observado para o HH- β , onde o sinal do parâmetro de transmitância óptica não apresentou taxa negativa de crescimento, característica comum a todas as avaliações realizadas com o HH- β (ver Fig. 4.20).

A etapa II da curva do HH- α ocorreu de forma mais rápida e com variações do parâmetro de transmitância menos acentuadas. É sabido que a maior regularidade da estrutura cristalina e a menor superfície específica do hemihidrato α contribuem para as alterações nos tempos de cristalização da substância (LEWRY e WILLIAMSON, 1994a), característica que também interferiu nos comportamentos obtidos para as curvas ópticas dos materiais. Contudo, os mecanismos associados às alterações do parâmetro de transmitância, como, por exemplo, a falta da taxa de crescimento negativo do parâmetro de transmitância para o período de indução do HH- α , ainda não estão claros. Esta avaliação sinaliza que a metodologia empregada nesta dissertação também pode ser utilizada para diferenciar experimentalmente esses dois tipos de hemihidratos.

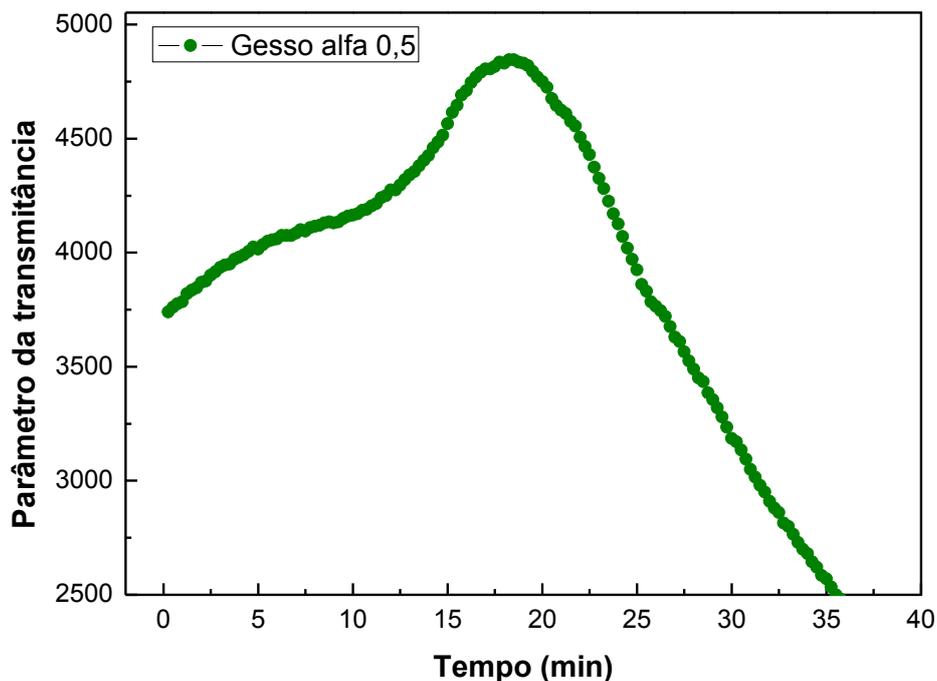


Figura 4.20- Curva do parâmetro de transmitância óptica VS o tempo de endurecimento de uma amostra de gesso α (relação A/G de 50%).

5- Discussão da relação entre a curva do parâmetro da transmitância óptica e o processo de hidratação do gesso

5.1- Avaliação dos dados experimentais e lançamento das hipóteses

A partir dos trabalhos presentes na literatura para análise das curvas obtidas por outras metodologias, conforme apresentado no capítulo 2.3, como também pela observação dos parâmetros conhecidos nas curvas obtidas pelo SATEG, apresentadas nos resultados deste trabalho, podemos lançar uma hipótese para os fenômenos do processo de cristalização relacionados com cada etapa da curva (CLIFTON, 1973; LUDWING, 1978; LEWRY e WILLIAMSON, 1994a):

- i) A primeira etapa da curva, caracterizada pela taxa de crescimento negativa do parâmetro de transmitância óptica, está relacionada com o período de indução da pasta de gesso. Esta etapa é proveniente da dissolução do hemidrato com consequente liberação de íons Ca^{2+} e SO_4^{2-} . Por consequência desta dissolução, espera-se uma redução gradativa das partículas de HH. Ainda segundo Amatheu (1988), ocorre paralelamente a nucleação dos cristais de DH, devido a sua maior estabilidade em solução aquosa a temperatura ambiente.
- ii) A etapa II da curva pode ser associada ao período de crescimento dos cristais de dihidrato. Nesta etapa, os íons cálcio e sulfato são transportados e incorporados à rede cristalina do DH, de modo que os crescimentos desses cristais tornam-se mais evidentes, superando a formação dos novos núcleos de cristalização. O PTO passa a apresentar uma taxa de crescimento positivo. Ao longo dessa etapa, obtém-se a condição de aumento da velocidade de crescimento dos cristais de DH, refletindo na mudança drástica da “transparência” da amostra à fonte de radiação.
- iii) Esta etapa está relacionada ao final do crescimento dos cristais de DH atingindo sua total conversão. Esta condição se inicia no momento em que o PTO atinge o

seu valor máximo, juntamente com o decaimento da taxa de crescimento da curva para próximo de zero. Chega-se, então, ao final do processo de cristalização da substância, existindo unicamente água intersticial não adsorvida pelo material. A água remanescente vai, paulatinamente, sendo liberada pela evaporação, resultando na queda do parâmetro de transmitância, até restar somente a água ligada ao $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

A Fig. 5.1 descreve de forma simplificada as hipóteses lançadas para as três etapas da curva do parâmetro de transmitância óptica.

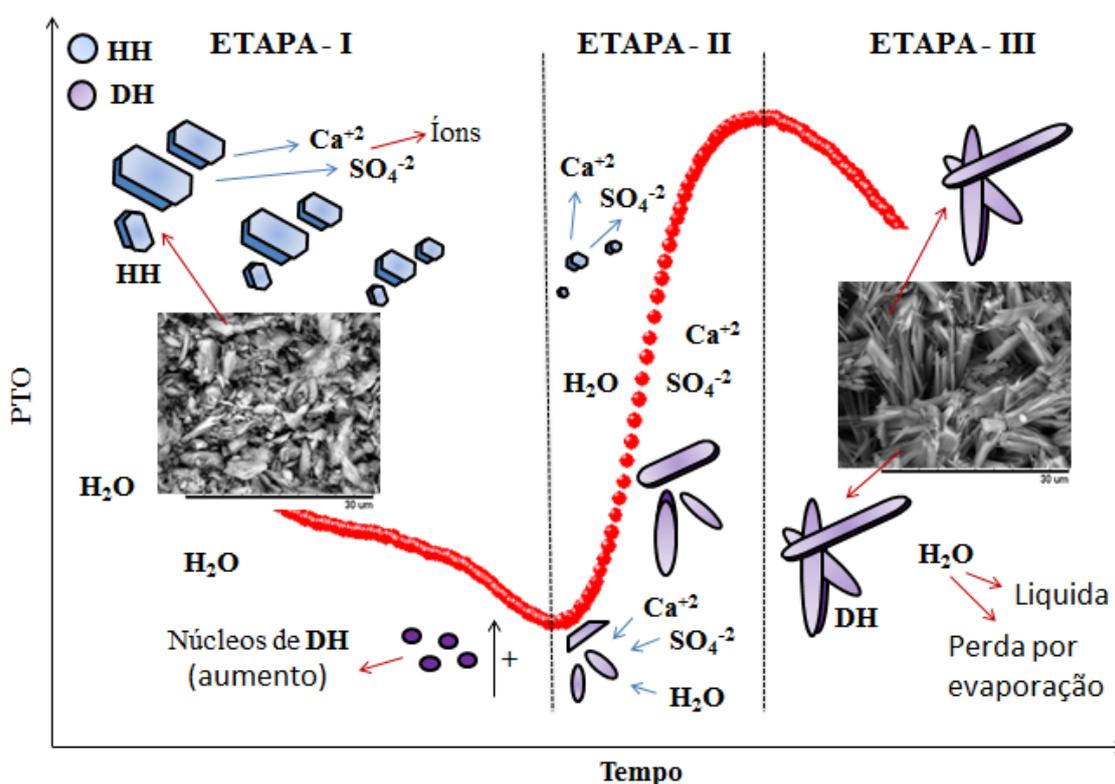


Figura 5.1- Etapas do processo de cristalização segundo a curva do *parâmetro de transmitância óptica*.

5.1.1- Efeito do percentual de água nas curvas de PTO

Avaliando os resultados presentes na Fig. 4.9, que retratam as diferenças nas durações da etapa I para as duas amostras, é possível inferir que o *tempo de indução* do material aumentou com a elevação da proporção de água. De acordo com Nolhier (1986) e Antunes (1999), este comportamento pode ser explicado pela influência do acréscimo de solvente em solução. Quanto maior o percentual de água na mistura, maior

será o intervalo de tempo necessário para saturar a solução. Isto retarda o período de precipitação dos cristais de dihidrato e causa a ampliação do período de indução.

Por outro lado, a fase de crescimento dos cristais de dihidrato para a substância com maior proporção de água é mais longa e com taxas de variação muito mais acentuadas. Isto nos leva a inferir que as dimensões dos cristais de dihidrato, para a relação de 70%, devem ser maiores e com formatos mais regulares. A Fig. 4.10 vem a refutar a hipótese lançada quando da análise da morfologia dos cristais formados.

5.1.2- Efeito do tipo de hemihidrato nas curvas de PTO

Como já era esperado, o hemidrato utilizado para fundição apresentou menor tempo de indução que a amostra de gesso de revestimento. Uma hipótese para esse comportamento pode estar no maior número de núcleos de cristalização no gesso de fundição, provavelmente provindos da gipsita que não foi totalmente calcinada ou do maior percentual de anidrita no material.

No entanto, como podem ser visualizadas na Fig. 4.11, as etapas de crescimento dos cristais de dihidrato apresentaram comportamentos muito parecidos para ambas às amostras. Estes resultados implicam, de acordo com Singh (2007), que para este caso não foram identificadas mudanças significativas nas taxas de dissolução do hemidrato e na velocidade que os íons sulfato são transportados e incorporados à rede cristalina do dihidrato em crescimento.

5.1.3- Efeito de aditivos aceleradores e retardadores da pega nas curvas de PTO

Conforme foi demonstrado na Fig. 4.14, as curvas dos parâmetros de transmitância óptica sofreram translação no eixo do tempo dependente da concentração de sulfato de potássio (K_2SO_4).

A partir dessas curvas é possível identificar as características descritas por Lewry e Williamson:

- i) O aditivo utilizado influenciou nos tempos de indução das amostras analisadas, interferindo positivamente na dissolução do hemidrato e formação dos núcleos de cristalização do dihidrato. Os pontos que delimitaram os finais dos tempos de indução podem ser verificados na

Fig.4.15. É fácil perceber que o aumento na proporção de K_2SO_4 alterou, de forma quase linear, a primeira etapa do processo de cristalização.

- ii) No que diz respeito à segunda etapa do processo de cristalização, como pode ser visualizado na Fig. 4.16, a fase de crescimento dos cristais de dihidrato também demonstrou comportamentos diferentes, dependentes da concentração de K_2SO_4 , dando a entender que nesses experimentos ocorreram modificações nas taxas de crescimento dos cristais de dihidrato. A Fig. 4.17 descreve o comportamento dos valores máximos das derivadas das curvas obtidas. Nela é possível observar que a segunda etapa do processo de cristalização demonstrou um comportamento proporcional ao uso do acelerador.

Na Fig. 4.18 é possível observar que o sulfato de potássio dibásico retardou drasticamente o período de indução das amostras. O retardador foi provavelmente adsorvido na superfície dos núcleos de cristalização, alterando tanto o processo de cristalização quanto o endurecimento do material. De acordo com Ridge (1962), o comportamento observado para o K_2HPO_4 é típico de retardantes que dificultam a nucleação dos cristais de DH.

5.2- Modelo Microscópico da Cinética de Hidratação do HH- β

Os resultados experimentais obtidos através da metodologia proposta nesta dissertação forneceram evidências de que as teorias da física de estado sólido podem ser utilizadas para proporcionar um entendimento físico-matemático da reação de hidratação do sulfato de cálcio hemidratado a cada instante. Neste sentido, através da utilização de conceitos do eletromagnetismo e da teoria clássica do oscilador harmônico forçado, foi lançada uma hipótese para o comportamento da curva óptica. Ela seria uma consequência direta da mudança do termo imaginário do índice de refração da substância, proporcionado por alterações mesoscópicas do meio de propagação.

5.2.1- Comportamento do termo imaginário do índice de refração

Através da Eq. 2.34, é possível visualizar o comportamento do termo imaginário do índice de refração de uma amostra de gesso hidratado ao longo do seu processo de cristalização. Como o foco das análises foi obter o comportamento padrão no tempo das grandezas trabalhadas, e não seus valores exatos, nos restringimos a utilizar o valor normalizado de n_2 ao longo do intervalo de monitoramento da irradiância.

A Fig. 5.2 ilustra o valor absoluto de n_2 em função do tempo para uma amostra de HH- β lento com relação A/G igual a 70%. Foram avaliadas as duas primeiras etapas do processo de cristalização: o período de indução (dissolução do hemidrato) e a fase de crescimento dos cristais de dihidrato.

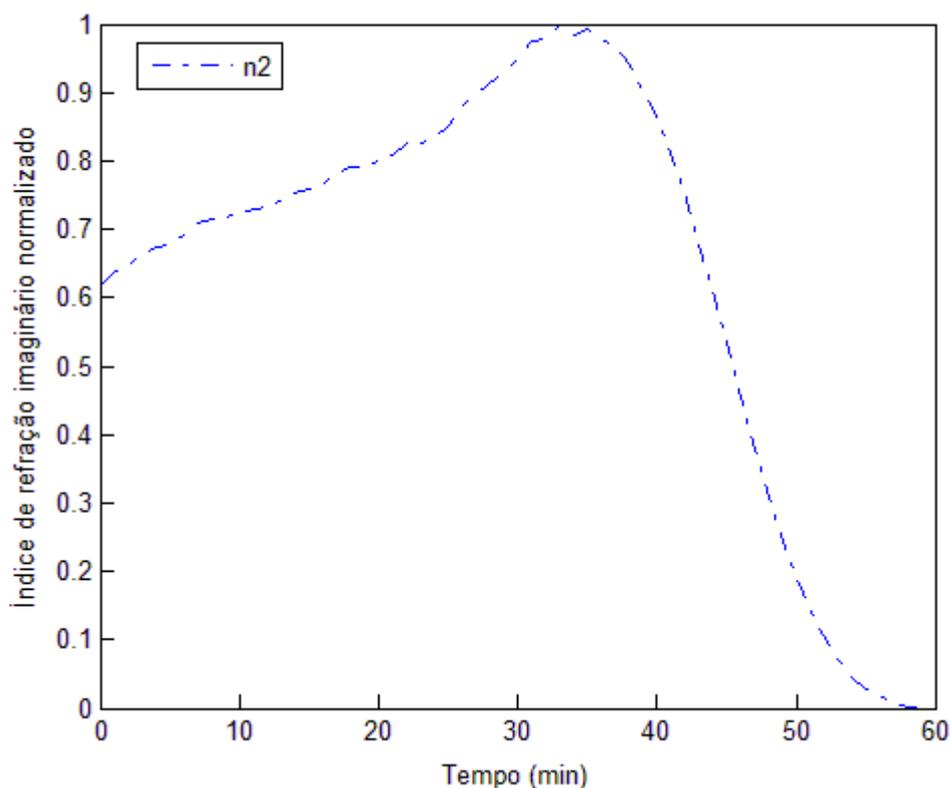


Figura 5.2 - Comportamento presumido da parte imaginária (n_2) do índice de refração VS o tempo de transição de fase de uma amostra de gesso β .

5.2.2 - Definição de um parâmetro chave

Para correlacionar o comportamento da curva do termo imaginário do índice de refração das amostras de água-gesso com os conceitos abordados pela teoria da cristalização, tornou-se necessária a explicação do fenômeno óptico através das variações dos parâmetros mesoscópicos do material, tais como: volume da partícula; massa molecular e o número de cargas provenientes dos dipolos e íons presentes na substância. A Eq. 2.49 possui as características desejadas para a unificação dessas análises. É possível simplificar essa equação através da definição de 04 (quatro) parâmetros:

$$n_2^2 = a , \quad (5.1)$$

$$\frac{N}{mV} = b , \quad (5.2)$$

$$\omega_0^2 - \omega^2 = c , \quad (5.3)$$

$$\gamma\omega = d . \quad (5.4)$$

Agora, admitindo que a parte imaginária do índice refração de refração (n_2) representa a tradução das variáveis dos parâmetros mesoscópicos do material em termos do seu comportamento óptico, num dado instante de tempo, convém inverter os papéis de “causa” e “efeito” na definição dos coeficientes e da incógnita da Eq. 2.49.

$$a^2 + \frac{1}{\epsilon_0} \left(1 + 4\pi e^2 b \frac{c}{c^2+d^2} \right) a - \frac{1}{4} \left(\frac{4\pi e^2}{\epsilon_0} b \frac{d}{c^2+d^2} \right)^2 = 0 . \quad (5.5)$$

Isolando o termo b:

$$a^2 + \frac{a}{\epsilon_0} + \left(\frac{4\pi e^2}{\epsilon_0} \frac{c}{c^2+d^2} a \right) b - \frac{1}{4} \left(\frac{4\pi e^2}{\epsilon_0} \frac{d}{c^2+d^2} \right)^2 b^2 = 0 ,$$

$$\left(\frac{2\pi e^2}{\epsilon_0} \frac{d}{c^2+d^2} \right)^2 b^2 - \left(\frac{4\pi e^2}{\epsilon_0} \frac{c}{c^2+d^2} a \right) b - \left(\frac{a}{\epsilon_0} + a^2 \right) = 0 . \quad (5.6)$$

A Eq. 5.6 pode ser novamente trabalhada através das igualdades:

$$\left(\frac{2\pi e^2}{\epsilon_0} \frac{d}{c^2+d^2} \right)^2 = L , \quad (5.7)$$

$$\left(\frac{4\pi e^2}{\epsilon_0} \frac{c}{c^2+d^2}\right) \cdot a = M, \quad (5.8)$$

$$\frac{a}{\epsilon_0} + a^2 = K. \quad (5.9)$$

Encontramos então uma equação linear do segundo grau:

$$Lb^2 - Mb - K = 0. \quad (5.10)$$

Ela dita o comportamento de “ N/mV ” num dado instante de tempo do período de monitoramento da cristalização da substância. Para cada solução da Eq.5.10 teremos novos valores de L , M e K . Resolvendo a equação, encontraremos dois resultados diferentes para b :

$$b = \frac{M \pm (M^2 + 4LK)^{\frac{1}{2}}}{2L},$$

$$b = \frac{\left(\frac{4\pi e^2}{\epsilon_0} \frac{c}{c^2+d^2}\right) \cdot a \pm \left[\left(\frac{4\pi e^2}{\epsilon_0} \frac{c}{c^2+d^2}\right)^2 \cdot a^2 + 4\left(\frac{2\pi e^2}{\epsilon_0} \frac{d}{c^2+d^2}\right)^2 \cdot \left(\frac{a}{\epsilon_0} + a^2\right)\right]^{\frac{1}{2}}}{2\left(\frac{2\pi e^2}{\epsilon_0} \frac{d}{c^2+d^2}\right)^2},$$

$$b = \frac{\left(\frac{4\pi e^2}{\epsilon_0} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}\right) \cdot n_2^2 \pm \left[\left(\frac{4\pi e^2}{\epsilon_0} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}\right)^2 \cdot n_2^4 + 4\left(\frac{4\pi e^2}{2\epsilon_0} \frac{\gamma \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}\right)^2 \cdot \left(\frac{n_2^2}{\epsilon_0} + n_2^4\right)\right]^{\frac{1}{2}}}{2\left(\frac{4\pi e^2}{2\epsilon_0} \frac{\gamma \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}\right)^2}. \quad (5.11)$$

Uma solução será fisicamente possível e a outra deverá ser descartada. Considerando os termos que se repetem na equação, define-se C_1 e C_2 :

$$C_1 = \left(\frac{4\pi e^2}{\epsilon_0} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}\right) = \theta_c (\omega_0^2 - \omega^2) \quad (5.12)$$

e

$$C_2 = \left(\frac{4\pi e^2}{2\epsilon_0} \frac{\gamma \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}\right)^2 = \frac{\theta_c^2 \gamma^2 \omega^2}{4}, \quad (5.13)$$

onde

$$\theta_c = \frac{\frac{4\pi e^2}{\epsilon_0}}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}. \quad (5.14)$$

Chegamos às equações que serão utilizadas para a simulação do comportamento de N/mV :

$$b_1 = \frac{C_1 n_2^2 + \sqrt{C_1^2 n_2^4 + 4C_2 \left(\frac{n_2^2}{\epsilon_0} + n_2^4 \right)}}{2C_2} \quad (5.15)$$

e

$$b_2 = \frac{C_1 n_2^2 - \sqrt{C_1^2 n_2^4 + 4C_2 \left(\frac{n_2^2}{\epsilon_0} + n_2^4 \right)}}{2C_2} < 0 \text{ (Descartada!)} \quad (5.16)$$

A partir dos valores obtidos das Eq.s 5.15 e 5.16, será possível traçar uma curva de tendência, $b(t)$. Essa novas informações poderão ser utilizadas para avaliar a contribuição das variáveis N , m e V na curva óptica da metodologia empregada.

Como já foi definido no capítulo 3.1, a frequência angular do feixe incidente (ω) não varia com o tempo. E, para a simplificação das análises, foram considerados que a atenuação (γ) e frequência natural (ω_0) da substância não sofrem alterações significativas no tempo, podendo ser representadas por valores estáticos. Os parâmetros C_1 e C_2 foram considerados constantes numa frequência fixa.

A Fig. 5.3 representa o comportamento da curva n_2 juntamente com os resultados obtidos para o termo b_1 , ambos normalizados. Utilizamos uma amostra gesso com relação A/G de 70% e consideramos os parâmetros $C_1 = 2$ e $C_2 = 1$.

A similaridade dos resultados provenientes de n_2 e b mostrou de forma clara que o comportamento do termo imaginário do índice refração pode ser monitorado pelo comportamento do parâmetro “ b ” e, portanto, está sendo modulado pelas alterações dos parâmetros mesoscópicos N , m e V . A curva característica do índice de refração imaginário apresentaria duas fases distintas que poderiam ser explicadas através do comportamento de $b(t) = N(t)/m(t)V(t)$.

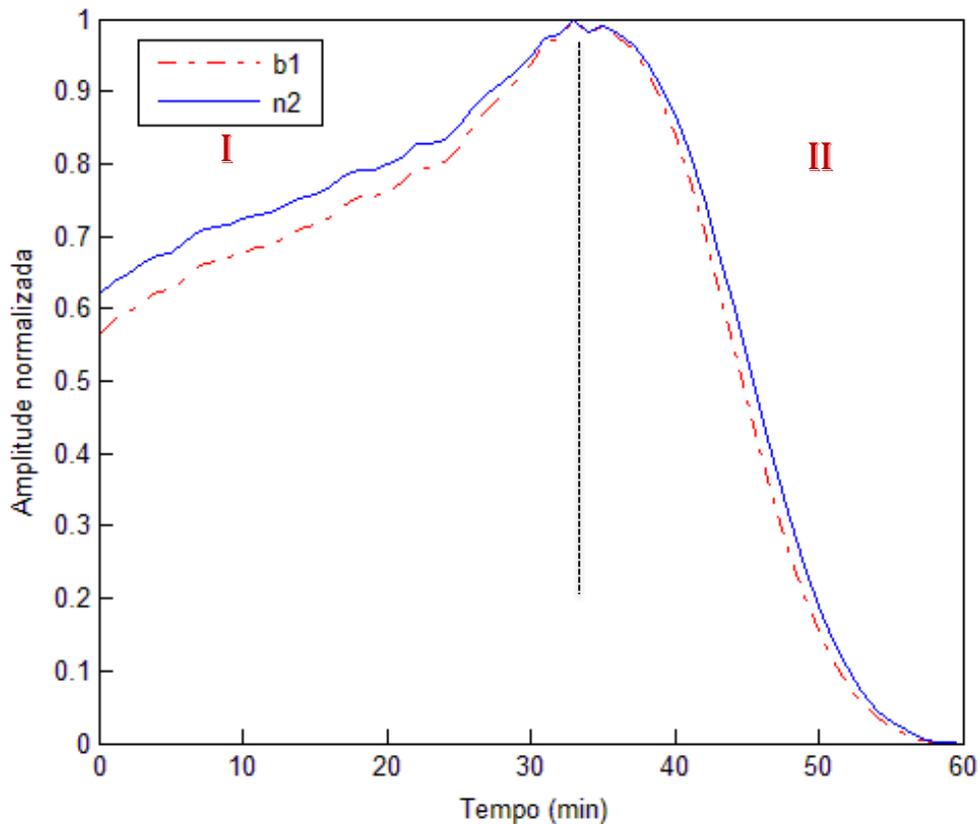


Figura 5.3- Curvas dos valores normalizados de n_2 e b_1 VS o tempo de endurecimento de uma amostra de gesso β .

A primeira etapa da curva, que corresponderia ao *período de indução*, pode ser descrita da seguinte forma:

- i. Aumento no número de cargas em solução, devido à dissociação do CaSO_4 em água, gerando os íons de Ca^{2+} e SO_4^{2-} .
- ii. Diminuição do volume médio das partículas, devido à dissociação do HH e a formação dos pequenos núcleos de cristalização de DH (nucleação do dihidrato);
- iii. Ligeiro aumento do valor médio da massa (m) das moléculas da substância devido ao início da conversão do HH em DH (acresce em torno de 16%) (FERNANDES, 2010).

O valor de b aumentaria devido à diminuição do volume médio das partículas de hemihidrato. Esse crescimento é acentuado pelo acréscimo do número de cargas

presentes na solução (N), devido à dissociação do HH em íons e ao ligeiro aumento da massa molecular proveniente da formação dos núcleos de DH.

Para a segunda etapa da curva, pertencente à fase de crescimento dos cristais de dihidrato, encontramos o seguinte comportamento:

- i. Diminuição do número de cargas (N) devido à dissolução completa do hemihidrato (fonte de íons) e à incorporação dos íons de Ca^{2+} e SO_4^{2-} às novas moléculas de dihidrato.
- ii. Elevação acelerada do volume (V) das partículas, ocasionada pelo crescimento do cristal de dihidrato.
- iii. Ligeiro aumento do valor médio da massa das moléculas, devido à conversão do HH em DH.

Nessa etapa seria verificada uma queda acentuada do valor de b . Uma hipótese para explicação dessa curva é que este comportamento seria ocasionado pelas alterações do conjunto de $N(t)$, $m(t)$ e $V(t)$, principalmente pelo aumento acelerado do volume médio das partículas de dihidrato. Esta elevação ganha força pela redução do número de cargas presentes na solução. A influência do aumento da massa molecular é muito pequena, devido à grande quantidade de dihidrato já formada. Tornar-se-ia evidente que o volume médio das partículas possuiria influência preponderante no comportamento da curva do índice de refração imaginário. Na Fig. 5.4, é comparada a curva de b com os valores encontrados para o PTO da mesma relação A/G descrita na ilustração anterior.

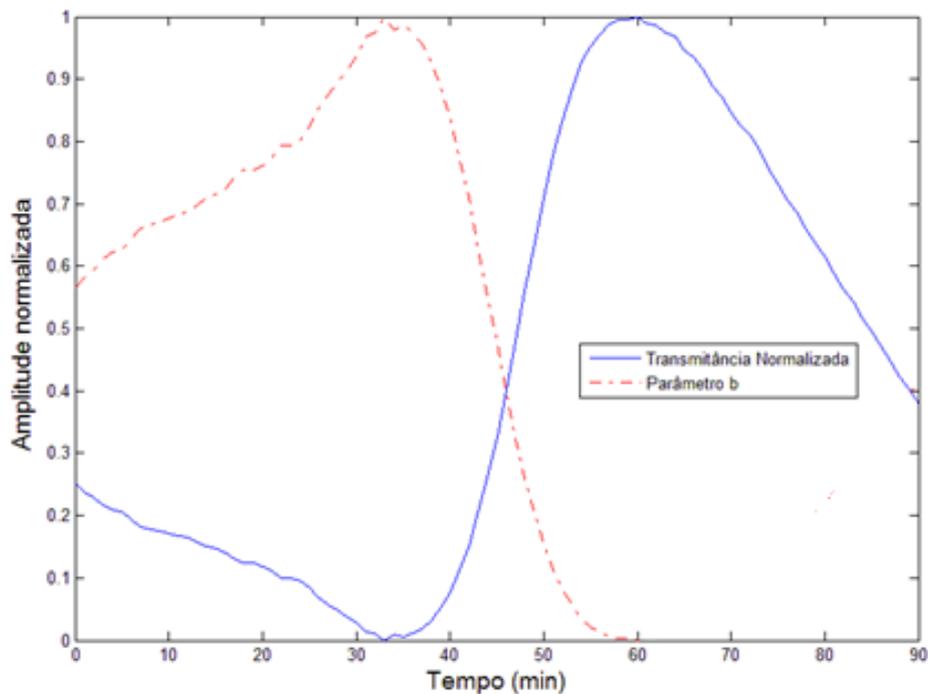


Figura 5.4- Curvas dos valores normalizados de b e do PTO vs o tempo de enrijecimento de uma amostra de HH- β .

A terceira etapa da curva óptica, descrita no tópico 5.1, não poderia ser explicada através da alteração de n_2 , pois, como já foi relatado neste trabalho, não ocorreriam mais alterações no número de cargas, massa molecular e volume das partículas. O processo de cristalização já estaria finalizado. A alteração no parâmetro de transmitância seria decorrente da perda de água não adsorvida, por evaporação, a partir das galerias no interior do material.

A hipótese lançada para este caso foi: o dihidrato, ao final do processo de cristalização, possui um alto nível de porosidade, sendo que a água evaporada deixa espaços vazios no interior do material, modificando a parte real do índice de refração (n_1) efetivo da amostra. Como consequência dessa mudança, o espalhamento do feixe luminoso aumentaria progressivamente, diminuindo a intensidade da luz direta transmitida. O comportamento seria determinado pela alteração de $v_{fase} = c/n_1$.

6- CONCLUSÕES GERAIS

Neste trabalho foi desenvolvida uma nova metodologia direcionada à caracterização do processo de cristalização do gesso hidratado. Para realização dos testes e coleta de dados, foi construído um protótipo eletro-óptico capaz de registrar uma curva relacionada ao comportamento da transmitância óptica da substância. Tal tecnologia proporcionou uma forma automatizada e não sujeita a erro humano para obtenção dos parâmetros temporais da transição de fase do material.

Inicialmente realizamos um estudo da cinética de hidratação do gesso e da influencia de aditivos químicos nos tempos de indução e de crescimento dos cristais de dihidrato, abordando os pontos relevantes para o desenvolvimento desta pesquisa. Descrevemos então, as técnicas mais empregadas para caracterização industrial da pasta de gesso no Brasil e as principais metodologias, presentes no *estado da arte*, para descrição analítica do processo de hidratação da substância, dando ênfase aos estudos que monitoram as variações da temperatura e da condutividade elétrica das amostras.

No que se refere ao procedimento experimental, primeiramente realizamos as análises microestrutural, de identificação qualitativa, da morfologia e de tamanho das partículas das amostras de gesso hemidratado, utilizadas nesta pesquisa, através da utilização do DRX, FTIR, MEV e EDS. Os objetivos principais da utilização destas tecnologias foram o reconhecimento dos grupos funcionais do HH, presentes no gesso, e a constação do nível de pureza do material.

Para avaliação do parâmetro de transmitância óptica, o aparato eletrônico desenvolvido neste trabalho (SATEG), obteve, com alto nível de precisão, o período de indução, e a fase de crescimento dos cristais de dihidrato. Foi possível monitorar variações nas curvas experimentais devido aos efeitos de modificações nas amostras. O sistema conseguiu diferir os tipos de gessos utilizados para fundição e para revestimento, a variação nas proporções de água das amostras e as diferentes concentrações de aditivos químicos utilizados para alterar os tempos de hidratação da substância. Demonstrou ser uma forma instantânea, automatizada e reprodutiva de obtenção dos parâmetros temporais de mérito da transição de fase do gesso.

Para proporcionar um entendimento físico-matemático da reação de hidratação do $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, lançamos uma hipótese para o comportamento da curva óptica como sendo um resultado da mudança do termo imaginário do índice de refração da

substância, proporcionado por alterações mesoscópicas do meio de propagação. Foi, então, elaborada uma equação matemática que descreve o comportamento da cinética de cristalização do hemihidrato em dihidrato, correlacionando com as alterações do volume da partícula, massa molecular e o número de cargas provenientes dos dipolos e íons presentes na substância. A similaridade dos resultados obtidos demonstrou que o comportamento do índice refração imaginário pode estar sendo modulado pelas alterações dos parâmetros N , m e V .

Para continuidade e aperfeiçoamento deste trabalho, esperamos propor uma análise diferenciada da equação matemática contida nesta dissertação, avaliando o comportamento da onda incidente no domínio da frequência. Esta ação ampliará o entendimento no que diz respeito à interação entre a radiação e o material e possibilitará a escolha de um comprimento de onda mais adequado para o projeto de novos dispositivos foto-emissores para o SATEG. Consideramos também importante a avaliação dos comportamentos de outros parâmetros da equação, como a frequência natural e a atenuação, que foram considerados como constates nas nossas análises atuais. Estas variáveis podem sofrer alterações na mudança de fase do material, e as suas inclusões nas análises podem aproximar os resultados teóricos do real comportamento do sistema.

Como sugestão para trabalhos futuros, podemos testar esta tecnologia para avaliar outros tipos de materiais que também sofrem transição de fase, como no caso do cimento. Também é possível propor algumas modificações no SATEG, como: a substituição dos LEDs pelo LASER como feixe incidente e a multiplexação das análises através da utilização de fibras ópticas. Estas alterações poderão potencializar as características desejadas do equipamento, como a redução de ruídos e a possibilidade de realizar várias análises simultaneamente utilizando o mesmo equipamento.

De forma geral poderíamos descrever esta dissertação como a apresentação de uma metodologia inovadora para determinação dos parâmetros temporais da transição de fase do gesso que, em diversos quesitos, se mostrou mais eficiente que outras técnicas empregadas na indústria e em laboratórios de pesquisa. Esperamos que o SATEG se torne uma inovação tecnológica e traga contribuições no processo produtivo do Setor Gesseiro, corrigindo incertezas, desigualdades e subjetividades dos dados adquiridos pelos métodos de avaliação do gesso atualmente empregados.

7-Perspectivas

- » Trazer contribuições no que diz respeito à exploração dos fenômenos envolvidos nas interações da radiação eletromagnética com a matéria,
- » Desenvolver uma *inovação tecnológica* a ser utilizada pelo setor gesso;
- » Adaptar esta metodologia para avaliar outros tipos de materiais que também sofrem transição de fase, como no caso do cimento.
- » Corrigir incertezas, subjetividades e desigualdades dos dados adquiridos pelos atuais métodos de avaliação do gesso.
- » Investigar a interação da radiação eletromagnética com os dipolos permanentes na água, presentes em duas condições: ligada e livre.

8-Referências Bibliográficas

»ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Gesso para Construção - Determinação das Propriedades Físicas da Pasta**, ABNT 12128 (1991).

»AMATHIEU, L.; BOISTELLE, R., Crystallization Kinetics of Gypsum from Dense Suspension of hemihydrate in Water. **Journal of Crystal Growth**, n 88, p. 183-192, 1999.

»ANTUNES, R.P.N., **Estudo da Influência da Cal Hidratada nas Pastas de Gesso**, Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo (1999).

»ANTUNES, R.P.N., **Estudo da Influência da Cal Hidratada nas Pastas de Gesso**, Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo (1999).

»ARANHA, I. B.; OLIVEIRA, C. H.; **Caracterização Mineralógica de Minérios Brasileiros de Gipsita**. XIX ENTMME – Recife, PE, Brasil, Novembro de 2002.

»AVELAR, T. C., **Otimização da produção de pré-moldados de gesso de alta resistência a partir de gesso de baixo desempenho mecânico**, Dissertação de Mestrado, Universidade Católica de Pernambuco, Recife (2012).

»BADENS, E.; VEESLER, S.; BOISTELLE, R. Crystallization of gypsum from hemihydrate in presence of additives. **Journal of Crystal Growth**, n 198/199, p. 704-709, 1999.

»BALANÇO MINERAL BRASILEIRO, 2013, DNPM;

»BALTAR, C. A. M.; BASTOS, F. F.; LUZ, A. B. Gipsita. In: LUZ, A. B.; LINS, F. F. **Rochas e Minerais Industriais: usos e especificações**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005. cap. 21, p. 449-470.

»BARBOSA, A. A. **Estudo da conversão Química de Compósitos a Base de Gesso em Hidroxiapatita**. Juazeiro, 2012. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Vale do São Francisco (UNIVASF).

»BASTOS, F. F.; BALTAR, C. A.; Luz, A. B.; **Diagnóstico do Pólo Gesseiro de Pernambuco (Brasil) com Ênfase na Produção de Gipsita para Fabricação de Cimento**. Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE, Brasil, 2005.

»BOISVERT, J.P.; DOMENECH, M.; FOISSYA, A.; PERSELLOA J.; MUTINB, J.C. Hydration of calcium sulfate hemihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) 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. v220, p.579-591, 2000.

»CANUT, M. M. C.; **Estudo da Viabilidade do Uso do Resíduo Fosfogesso como Material de Construção**. Belo Horizonte, 2006. Dissertação (Mestrado em Construção Civil), Universidade Federal de Minas Gerais, 2006.

»CANUT, M.M.C. **Estudo da Viabilidade Do Uso do Resíduo Fosfogesso como Material de Construção**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós graduação em Construção Civil, Universidade Federal de Minas Gerais. 153p. Belo Horizonte. 2006.

»CLIFTON, J.R. Some aspects of the setting and hardening of gypsum plaster. Technical Note, 755, **National Bureau of Standards**. 1973.

»FERNANDES, F. R. F.; da Luz, A. B.; CASTILHOS, Z. C.; **Agrominerais para o Brasil**. Centro de Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro, 2010.

»FERRAZ.A.V.; COÊLHO.I.J.S.; RAMOS.R.P.; PRATES.R.M.; FARIAS.G.M. **An optical setup for monitoring the gypsum hardenig-time**. Internacional Conference on Advanced Materials , Rio de Janeiro, 2009.

»GHATAK, A. THYAGARAJAN, K. **Introduction to Fiber Optics**. 3ª ed. 565 p. 1998.

»GRIFFITHS, D. J. **Eletrodinâmica**. 3ª ed. 424p. 2011.

»HAND, R.J. The Kinetics of Hydration of Calcium Sufphate Hemihydrate: A Critical Comparison of the Models in the Literature. **Cement and Concrete Research**. v 24, p. 885-895, 1994.

»HAYT, W.H.H.; BUCK, A.J. **Engineering Electromagnetics**. 6ª ed. 597p. 2001.

»HINCAPIÉ, A. M. **Efeito de substâncias retardadoras de pega nas propriedades do gesso de construção**. São Paulo, 1997. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica.

»JACKSON, J. D. **Classical Electrodynamics**. 3^a ed. 807p. 1998.

»JONASZ, M.; FOURNIER, G.R. **Light Scattering by Particles in Water: Theoretical and Experimental Foundations**. 1^a ed. 691p, 2007.

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

»KARNI, J; KARNI, E. Gypsum in construction: origin and properties. **Materials and Structure**, n. 28, p. 92-100, 1995.

»LANZÓN, M.; GARCÍA-RUIZ, P.A. Effect of citric acid on setting inhibition and mechanical properties of gypsum building plasters. **Construction and Building Materials**. v28, p.506-511, 2012.

»LEWRY, A. J.; WILLIAMSOM, J. the setting of gypsum plaster – Part I – The hydration of calcium sulphate hemihydrate. **Journal of Material Science**, v.29, p. 5279-84, 1994a.

»LEWRY, A. J.; WILLIAMSOM, J. the setting of gypsum plaster – Part II – The development of microstructure and strenght. **Journal of Material Science**, v.29, p. 5224-28, 1994b.

»LEWRY, A. J.; WILLIAMSOM, J. the setting of gypsum plaster – Part III – The effect of additives and impurities. **Journal of Material Science**, v.29, p. 6085-90, 1994c.

»LUDWING, U.;SINGH N. Hydration of hemidrate of gypsum and its supersaturation. **Cement and Concrete Research**, v. 18, p. 291-300, 1978.

»MACHADO, K. D. **Eletromagnetismo**. 1^a ed. 1034p. 2012.

»MILCZEWSKI, M. S.; SILVA, J. C. C.; ABE, I. CARVALHO, L.; NOGUEIRA, R.N. ,PATERNO, A. S. , KALINOWSKI, H. J.; Pinto, J. L. Determination of Setting Expansion fo Dental Materials Using Fibre Optical Sensing. **Meas. Sci. Technol**. v17, p.1152-1156, 2006.

»MISHCHENKO, M. I.; TRAVIS, L.D.; LACIS, A. A. **Scattering, Absorption, and Emission of Light by Small Particles**. 1ª ed. 488p. 2004.

»OLIVEIRA I. S.; DE JESUS. V. L.B. **Introdução à Física do Estado Sólido**. 2ª ed. 507p. 2011.

»OLIVEIRA, F. M. C.; BORGES, L.E.P.;MELO, E.B;BARROS, M.L.S.C. Características Mineralógicas e Cristalográficas da Gipsita do Araripe. **HOLOS**. v5, p.71-82, 2012.

»PRATES, R. M. **Desenvolvimento de sistema para avaliação automática do tempo de pega do gesso**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Elétrica) - Universidade Federal do Vale do São Francisco, Campus Juazeiro-BA, 2010.

»RIDGE, M. J. Effect of temperature on the rate of setting of gypsum plaster. **Nature**, v. 184, n. 47, p. 47-48, 1959.

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

»SILVA, M. G. S.; **Desenvolvimento de Compósitos à Base de Gesso e Pó de Fibras de Coco. São Cristovão**, 2010. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Sergipe, 2010.

»SINDUGESSO. Disponível em:

<<http://www.sindugesso.org.br/crescimento-economico-do-polo-gesseiro-nos-ultimos-seis-anos/>>. Acesso em: 10 Jan 2015.

»SINGH, N.B.;MIDDENDORF, B. Calcium sulphate hemihydrate hydration leading to Gypsum Crustallization. **Progress in Crystal Growht and Characterization of Materials**. v 53, p.57-77, 2007.

»SOARES, J. P.; **Estudo Microestrutural do Gesso-Alfa Produzido pelo Processo Hidrotérmico e Calcinação a Seco e sua Influência nas Propriedades Mecânicas Pós Hidratação. Recife**, 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal de Pernambuco, 2005.

»SONG, K. M.; MITCHELL, J.; JAFFEL, H.; GLADDEN, L. F. Simultaneous monitoring of hydration kinetics, microstructural evolution, and surface interactions in hydrating gypsum plaster in the presence of additives. **J Mater Sci**. v45,p.5282-5290, 2010.

»WITKAMP, G.J.; SECKLER, M.M; BRUINSMA. O. S. L.; VAN ROSMALEN, G. M. Recrystallization of Calcium Sulfate in Phosphoric Acid Solutions; Batchwise Operation . **Journal of Crystal Growth**, n 99, p. 1117-1123, 1990.

»YU, Q.L.; BROUWERS, H.J.H. Microstructure and mechanical properties of b-hemihydrate produced gypsum: An insight from its hydration process. **Construction and Building Materials**. v25, p.3149-3157, 2011.

»DIN. Instituto Alemão para Normatização. **Building Plasters - Requirements, Testing, Control**. DIN 1168 (1975).

»SADIKU, M. N.O.; **Elementos do Eletromagnetismo**. 5ª ed. 716p. 2012. v. 184, n. 47, p. 47-48, 1959.