

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS  
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS  
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

WELLINGTON MASSAYUKI KANNO

**PROPRIEDADES MECÂNICAS DO GESSO DE ALTO DESEMPENHO**

SÃO CARLOS

2009

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



WELLINGTON MASSAYUKI KANNO

## **PROPRIEDADES MECÂNICAS DO GESSO DE ALTO DESEMPENHO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Milton Ferreira de Souza

São Carlos

2009

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação IFSC/USP

Kanno, Wellington Massayuki

Propriedades mecânicas do gesso de alto desempenho / Wellington Massayuki Kanno; orientador Milton Ferreira de Souza -- São Carlos, 2009.  
130 p.

Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais. Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo.

1. Gesso. 2. UCOS. 3. Resistência Mecânica. 4. Água confinada. 5. Tenacidade. I. Título.





Dedico este trabalho aos meus queridos pais e irmãs que me deram apoio em todos os momentos.





## Agradecimentos

A Deus, acima de tudo.

Ao Professor Milton pela orientação que contribuiu fortemente na minha formação acadêmica, profissional e pessoal.

À Massaiti Kanno e Nair Odahara Kanno, meus pais, que me sempre me apoiaram e deram forças nos momentos bons e ruins.

À Hebert L. Rossetto pelas contribuições acadêmicas e companheirismo profissional.

Aos colegas de laboratório Aline, Celso, Conceição, Leandro, Marcos, Marisley, M. Peko, Pedro, Rejane, Salete, Vinícius e Wesley por compartilhar momentos de aprendizado e também de descontração.

Aos funcionários Aldimar T. J. Constante, Carlos N. Gonçalves, Heraldo Gallo, João J. Bernardi, Jorge, Márcio G. Sabino e Wagner pelo auxílio na execução de ensaios, análises e experimentos.

Aos Professores José de Anchieta Rodrigues, Eduardo R. de Azevedo pelas contribuições científicas que deram suporte ao desenvolvimento deste trabalho.

Ao amigo e companheiro Mauro Miazaki e demais amigos pelas contribuições, incentivo e companheirismo.

Aos colegas de trabalho da Inovamat.

À Camila Fernanda de Souza pelo carinho.

Às minhas irmãs Cecília Mitie Kanno Mada e Sandra Sayuri Kanno.

Ao Instituto de Física de São Carlos, ao Grupo de Ótica e ao Programa de Pós-graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais pela oportunidade de realização do curso de doutorado.

À Gipser pela doação de gesso.

Às agências de fomento que forneceram recursos financeiros que auxiliaram na execução deste projeto: FINEP e CNPQ.

E principalmente à FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pela concessão de bolsa de doutorado direto e pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.



A mente que se abre a uma nova idéia  
jamais voltará ao seu tamanho original.

**Albert Einstein**



## Resumo

KANNO, W. M. **Propriedades mecânicas do gesso de alto desempenho**. 2009. 130p. Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

O método Umedecimento, Compactação e Secagem (UCOS) (1, 2, 3) produz, a partir de gesso e água, um material de elevada resistência mecânica: até 90 MPa na compressão. Este trabalho apresenta o estudo do comportamento mecânico deste material e como a água, a temperatura, as impurezas e a microestrutura influenciam no seu comportamento. Durante o estudo da adesão intercrystalina, foi encontrada presença de água confinada e que é responsável por grande parte da resistência mecânica. Para auxiliar o estudo, foi desenvolvido outro método: Empacotamento Direto do Dihidrato (EDD). Nesta metodologia, é produzido um material com a mesma resistência, porém com algumas diferenças no comportamento mecânico diferente. Através da elevada resistência mecânica alcançada pelos métodos UCOS e EDD, as aplicações do gesso podem ser ampliadas desde que o gesso conformado por tais métodos possuam confiabilidade e segurança. Para avaliar as propriedades mecânicas, a confiabilidade e a segurança de tal material, realizou-se o estudo dos mecanismos tenacificadores e da mecânica da fratura. Os mecanismos tenacificadores estudados neste trabalho são: controle da microestrutura (aumento da superfície de ruptura), introdução de fibras poliméricas (distribuição da tensão na ponta da trinca, ramificação da ponta da trinca e contenção da abertura da trinca) e introdução de adesivo polimérico (melhora a adesão entre cristais e distribui melhor a tensão na ponta da trinca). Os resultados mostram que os compósitos de gesso reforçados com fibras poliméricas e/ou adesivo polimérico possuem elevada resistência e comportamentos mecânicos distintos para cada tipo de compósito e método de conformação. Concluímos que, com o conhecimento adquirido, é possível intervir no processamento e na microestrutura, além de poder incorporar elementos a esse material para atender às condições de uma determinada aplicação.

Palavras chaves: Gesso. UCOS. Resistência mecânica. Água confinada. Tenacidade. Reforço por fibras. Módulo de Weibull. Adesão de materiais hidrofílicos. Propriedades mecânicas.  $K_{IC}$ . Energia de fratura.  $\gamma_{wof}$ . Processamento cerâmico. Compósitos.

## Abstract

KANNO, W. M. **Mechanical properties of high strength gypsum**. 2009. 130p. Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

The humidification, compaction and drying (Umedecimento, Compactação e Secagem – UCOS) (1, 2, 3) method produces a high strength material from plaster and water: up to 90 MPa in compression. This work presents the study of mechanical properties of this material and how water, temperature, impurity and microstructure influence in its behavior. During the study of the intercrystalline adhesion force, we found the presence of confined water and that it accounts for great part of the strength. In order to aid the study, another method was developed: Direct Packaging of the Dihydrate (Empacotamento Direto do Dihidrato – EDD). In this methodology, it produces a material with the same resistance, but with some difference in the mechanical behavior. Through the high strength reached by the UCOS and EDD methods, the plaster applications can be extended, since the set material by these methods are reliable and safe. In order to evaluate the mechanical properties, the reliability and the safety of these pieces, we performed the study of the fracture mechanics and the fracture toughening mechanisms. In this work, the studied toughening are: microstructure control (enlargement of the fracture surface), polymeric fiber reinforcement (tension distribution on the fracture tip, fracture tip deflection, and fiber bridging), and polymer adhesive reinforcement (they enhance the adhesion between crystals and better distribute the tension on the fracture tip). The results show that the plaster composites of polymeric fibers and/or polymer adhesive have high resistance, and different mechanical behaviors for each type of composite and setting method. Based on the acquired knowledge, we conclude that it is possible to interfere on the processing and on the microstructure, as well as reinforcements in this material to satisfy the needs of a specific application.



Keywords: Plaster. UCOS. Mechanical strength. Confined water. Toughening. Fiber reinforcement. Weibull modulus. Adhesion on hydrophilic materials. Mechanical properties.  $K_{IC}$ . Fracture energy.  $\gamma_{wof}$ . Processing of ceramic materials. Composites.

## Lista de Figuras

Figura 1 - Espato acetinado: variedade com aspecto fibroso e brilho sedoso.....	40
Figura 2 - Alabastro: variedade maciça, microgranular e transparente, usada em esculturas.....	40
Figura 3 - Selenita: cristais com clivagens largas, incolores e transparentes.....	40
Figura 4 - Projeção da estrutura cristalina do gesso ao longo do eixo c (9) onde se notam as moléculas de água fazendo ligação de hidrogênio entre as camadas (Layer 1, 2, 3 e 4).....	41
Figura 5 - Visualização espacial da estrutura cristalina do gesso (8) onde se notam as camadas no plano horizontal, com suas moléculas de água de hidratação fazendo ligações de hidrogênio com as camadas vizinhas.....	41
Figura 6 - Cristais de HH $\beta$ : cristais pequenos (menores que 10 $\mu$ m), mal formados e porosos.....	43
Figura 7 - Cristais de HH $\alpha$ : cristais grandes (em torno de 20 $\mu$ m), bem formados e sem poros.....	43
Figura 8 - Formato do Cristal de DH.....	46
Figura 9 - Processo tradicional de conformação do gesso.....	47
Figura 10 - Ligações de hidrogênio entre moléculas de água (38). Cada molécula de água pode se ligar a outras quatro moléculas de sua vizinhança.....	49
Figura 11 - Processo de Conformação pelo Método UCOS.....	55
Figura 12 - Processo de Conformação pelo EDD.....	56
Figura 13 - Geometria do Corpo de Prova para ensaio de compressão.....	59
Figura 14 - Geometria do Corpo de Prova para ensaio de flexão.....	60
Figura 15 - Geometria do Corpo de Prova para ensaio de fluência.....	61
Figura 16 - Geometria das amostras para ensaio de K <sub>IC</sub> .....	63
Figura 17 - Entalhe para determinação de K <sub>Ic</sub> pelo ensaio de SENB.....	65
Figura 18 - Detalhe (vista após a ruptura) dos entalhes: (a) plano e (b) Chevron.....	66
Figura 19 - Diagrama de Cole-Cole – exemplo: circuito RC.....	69

- Figura 20 - Adesão por contato entre superfícies hidrofílicas e o pequeno espaço entre duas superfícies hidrofílicas propicia a existência da água confinada que contribui fortemente para a adesão intercrystalina do material conformado. .... 71
- Figura 21 - Espectro de RMN do  $^2\text{H}$  no gesso: a) Figura superior com pico: espectro de  $^2\text{H}$  do DH umedecido com Deutério  $\text{D}_2\text{O}$ . Figura inferior sem pico: espectro do  $^2\text{H}$  da água da superfície dos cristais (amostra seca). Linha vermelha: espectro da amostra úmida, e linha preta: espectro da amostra após 85 minutos de secagem a  $50^\circ\text{C}$ . Figura superior direita: aumento de escala para visualizar o espectro da amostra seca. b) Intensidade relativa (áreas) de contribuição da “narrow line” (referente ao  $^2\text{H}$  da água livre) e da linha “broad line” (referente ao  $^2\text{H}$  da água rígida) para o espectro de RMN. c) O decréscimo da intensidade relativa da “narrow line” (água livre) acompanha a perda de água na amostra. Espectroscopia realizada pelo Prof. Dr. Eduardo R. de Azevedo. .... 73
- Figura 22 - Os tempos de relaxação da água rigidamente ligada na ausência de umidade (amostra seca) são iguais aos tempos de relaxação da água rigidamente ligada na presença de água líquida (amostra úmida). Portanto, independente da quantidade de água (ou da espessura das camadas de água sobre a superfície hidrofílica), o comportamento (tempo de relaxação) das moléculas rigidamente ligadas não muda. Espectroscopia realizada pelo Prof. Dr. Eduardo R. de Azevedo. .... 75
- Figura 23 - A espectroscopia de Impedância sobre o gesso demonstra que o tempo de relaxação da água aumenta conforme o material possui menor umidade: a) Corpo de prova A antes da hidratação; B e C Corpo de prova semi seco. b) Corpo de prova mais seco. Espectroscopia de Impedância realizada pela aluna de iniciação científica Marisley H. Almeida. .... 77

- Figura 24 - Resistência mecânica à flexão,  $\sigma_f$ , dos corpos de prova de DH com a perda da água ao longo do processo de secagem (em % da água adicionada ao hemihidrato) – Quadrados: evolução da resistência à flexão com a secagem do material; Estrela: corpo de prova encharcado com água após a secagem final; Triângulo preenchido: corpo de prova hidratado dentro do molde, seco e ensaiado; Triângulo semi-preenchido: corpo de prova hidratado dentro do molde, seco, ensaiado após encharcar o corpo de prova; Círculo preenchido: corpo de prova hidratado dentro do molde por solução de sulfato de potássio e ensaiado seco. Círculo semi-preenchido: corpo de prova hidratado dentro do molde por solução de sulfato de potássio, seco e ensaiado após encharcamento com água. .... 79
- Figura 25 - Representação esquemática da água entre dois cristais de sulfato de cálcio para material encharcado de água. As setas C são correspondentes às forças de interação com o restante dos cristais do corpo de prova. .... 80
- Figura 26 - Representação esquemática da água entre dois cristais de sulfato de cálcio para material seco. As setas C são correspondentes às forças de interação com o restante dos cristais do corpo de prova. .... 81
- Figura 27 - Efeito da adição de íons e de moléculas orgânicas na água de hidratação do HH sobre a resistência mecânica,  $\sigma_f$ , dos corpos de prova secos de DH. Retângulos:  $K_2SO_4$ ; Triângulo: acetona; Losango: dimetilformamida; Estrela:  $Na_2SO_4$ ; Círculo:  $Li_2SO_4$ . .... 83
- Figura 28 - Dependência da resistência,  $\sigma_f$ , com a temperatura de medida dos corpos de prova encharcados (círculos semi-preenchidos) e secos (círculos). Estrelas representam o comportamento teórico esperado pelo modelo proposto por Speedy e Angel (1976),  $\sigma_f = \sigma_{f0} (T/228 - 1)^\beta$  aonde  $\beta$  é o expoente crítico para esta transição de fase. .... 87

Figura 29 - Fluência do gesso conformado pelo método UCOS: Maior taxa de deformação nos corpos de prova mais úmidos (curvas A e B) e menor taxa de deformação nos corpos secos (curvas E e F). Os corpos foram ensaiados sob compressão uniaxial constante (5MPa) durante oito horas mantendo constante a umidade de cada corpo de prova.....	90
Figura 30 - A taxa de deformação lenta é maior em ambientes com maior umidade relativa (UR) como observado na curva C cuja UR é maior que a UR da curva D. Os corpos foram ensaiados sob compressão uniaxial constante (5MPa) durante oito horas às condições ambiente de umidade. ....	91
Figura 31 - Baixa taxa de deformação lenta de corpos secos sob compressão uniaxial constante (5MPa) durante oito horas em ambiente vedado. A redução da deformação específica logo após o carregamento é devido à absorção de água (e conseqüente expansão do corpo) do ambiente isolado do ensaio (que não era totalmente seco no início do ensaio). ....	92
Figura 32 - Resistência dos corpos de prova em função do grau de empacotamento (densidade). Tanto os corpos de prova conformados pelo método UCOS quanto àqueles conformados pelo EDD possuem comportamentos semelhantes. ....	93
Figura 33 - Microscopia da superfície de fratura de um cp conformado pelo método UCOS. Predomínio de cristais com formato alongado (agulhas). ....	94
Figura 34 - Microscopia da superfície de fratura de um cp conformado pelo EDD. Presença de cristais com formato de placas e cristais com formato de agulha. ....	94
Figura 35 - Resistência mecânica à flexão dos compósitos conformados pelo método UCOS (HH) e dos compósitos conformados pelo EDD (DH). A curva HH expressa comportamento dos corpos de gesso conformados pelo método UCOS sem aditivos (HH $\beta$ -H <sub>2</sub> O). A curva DH expressa o comportamento mecânico de corpos de gesso conformados pelo EDD sem aditivos (DH-H <sub>2</sub> O). ....	97

Figura 36 - Distribuição de Weibull para os compósitos conformados pelo método UCOS. O eixo das ordenadas representa a probabilidade de sobrevivência (não ruptura) do material enquanto o eixo das abcissas representa a resistência mecânica do material. Portanto, quanto mais à direita estiver a curva, mais resistente é o material, e quanto mais inclinada a curva, maior é o módulo de Weibull (menor espalhamento das resistências).....	102
Figura 37 - Distribuição de Weibull para todos os compósitos conformados pelo EDD, água ou solução de PVAL e fibras poliméricas PP ou PVAL. Quanto mais à direita a curva estiver, maior a resistência do material e quanto maior a inclinação, maior o módulo de Weibull (menor variação da resistência). Eixo das ordenadas representa a probabilidade de sobrevivência do material e o eixo das abcissas representa a resistência mecânica do material. ....	103
Figura 38 - Valores de $K_{Ic}$ para amostras feitas a partir de HH com uma relação a/g de 0,2 e compactadas a 10MPa.....	105
Figura 39 - Resistência ao início de propagação de trinca para todas as combinações de gesso conformados pelo método UCOS (HH) ou EDD (DH), água ou solução de PVAL e fibras poliméricas PP ou PVAL.....	109
Figura 40 - Energia de Fratura para os métodos: UCOS com adesivo (HH-SPVAL) e sem adesivo (HH-H <sub>2</sub> O); e EDD com adesivo (DH-SPVAL) e sem adesivo (DH-H <sub>2</sub> O). A adição de adesivo polimérico (solução de 2,5% em peso de PVAL) não alterou significativamente a energia de fratura em ambos os métodos.....	112
Figura 41 - Início estável da propagação da trinca em compósitos preparados pelo método UCOS. ....	114
Figura 42 - Comportamento dos corpos produzidos pelo método UCOS durante a propagação da trinca. A introdução de adesivo polimérico de polivinil-álcool (SPVAL) nos compósitos de fibras aderentes (PVAL) ou fibras não aderentes (PP) aumentam a eficiência das fibras, mas não alteram o comportamento da fibra durante a propagação da trinca.....	114

Figura 43 - Superfície de ruptura do compósito com fibras de polipropileno (PP) conformado pelo método UCOS (aumento de 20x).....	115
Figura 44 - Superfície de ruptura do compósito com fibras de polipropileno (PP) conformado pelo método UCOS (aumento de 200x) – Fibras de PP arrancadas.....	115
Figura 45 - Superfície de ruptura do compósito com fibras de polivinil álcool (PVAL) conformado pelo método EDD (aumento de 30x). ....	116
Figura 46 - Superfície de ruptura do compósito com fibras de polivinil álcool (PVAL) conformado pelo método UCOS (aumento de 1000x) – Ruptura das fibras de PVAL. ....	116
Figura 47 - Início estável da propagação da trinca em compósitos preparados pelo método do Empacotamento Direto do Dihidrato. ....	116
Figura 48 - Comportamento dos corpos produzidos pelo método do EDD durante a propagação da trinca. A introdução de adesivo polimérico de polivinil-álcool (PVAL) nos compósitos de fibras aderentes (PVAL) ou fibras não aderentes (PP) aumenta a eficiência das fibras, mas não alteram o comportamento das mesmas durante a propagação da trinca. ....	117
Figura 49 - Efeito da umidade na propagação da trinca. Corpos de prova mantidos em ambiente saturado durante 10 dias e ensaiado a 0,005mm/min.....	118

## Lista de Tabelas

Tabela 1 - Consumo per capita de gesso no ano de 2006 (14).....	44
Tabela 2 - Energia das ligações de hidrogênio, em kcal/mol, entre compostos contendo oxigênio e nitrogênio.....	83
Tabela 3 - Efeito deletério do íon lítio e DMFA sobre a resistência à flexão de corpos conformados a partir do EDD. O íon sulfato é um promovedor de ligações de hidrogênio, portanto, aumenta a resistência à flexão do corpo.....	84
Tabela 4 - O ácido cítrico reduz a resistência mecânica do HH empacotados a 250MPa de compressão uniaxial. ....	85
Tabela 5 - Resistência mecânica à flexão dos compósitos conformados pelo método UCOS e dos compósitos conformados pelo EDD. Tanto a introdução de fibras quanto do adesivo (PVAL) interfere no empacotamento ( $\rho$ ) e na resistência final do compósito ( $\sigma_f$ ). ....	96
Tabela 6 - Módulo de Weibull ( $m$ ) e Resistência ao Início de propagação de trinca ( $K_{Ic}$ ) em todas as combinações possíveis: UCOS (representado pelas amostras nomeadas com HH) ou EDD (representado pelas amostras nomeadas com DH); água ou solução de PVAL; e fibras poliméricas PP ou PVAL. ....	101
Tabela 7 - Valores de $K_{Ic}$ para o HH empacotado a elevada pressão (250MPa) com ácido cítrico. ....	105
Tabela 8 - Resistência ao início de propagação de trincas da combinação de gesso HH ou DH, água ou solução de PVAL; e fibras poliméricas PP ou PVAL. ....	107
Tabela 9 - Valores de Energia de Fratura ( $\gamma_{wof}$ ) para todos os compósitos de gesso conformados pelo método UCOS (HH) e EDD (DH).....	113





## **Lista de Siglas**

CBIC	Câmara Brasileira da Indústria da Construção
GEMM	Grupo de Engenharia de Microestrutura de Materiais
IFSC	Instituto de Física de São Carlos
INOVAMAT	Inovação em Materiais
USP	Universidade de São Paulo
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos



## Lista de Símbolos

UCOS	Umedecimento, Compactação e Secagem
MPa	Tensão em Megapascais
EDD	Empacotamento Direto do Dihidrato
$K_{Ic}$	Resistência ao Início de Propagação de Trinca
$\gamma_{wof}$	Energia de Fratura
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	Dihidrato de Sulfato de Cálcio
$CaSO_4$	Sulfato de Cálcio Anidro
$CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$	Hemihidrato de Sulfato de Cálcio
DH	Dihidrato de Sulfato de Cálcio
HH	Hemihidrato de Sulfato de Cálcio
$HH\alpha$	Alfa Hemihidrato de Sulfato de Cálcio
$HH\beta$	Beta Hemihidrato de Sulfato de Cálcio
DTG	Distribuição de Tamanho de Grãos
$CO_2$	Dióxido de Carbono (gás carbônico)
a.C.	Anos Antes de Cristo
d.C.	Anos Depois de Cristo
%	Porcentagem
Mohs	Escala de Dureza
$g/cm^3$	Peso específico em Gramas por Centímetros Cúbicos
CaO	Óxido de Cálcio
$SO_3$	Trióxido de Enxofre ou Sulfito
$H_2O$	Água
$^{\circ}C$	Temperatura em Graus Celsius
$\mu m$	Dimensão Linear em micrometros
kg/hab.ano	Consumo em Kilogramas por Habitante por Ano
$K^+$	Íon de Potássio
a/g	Relação água/gesso
g	Unidade de Massa em Gramas
K	Temperatura em Graus Kelvin
s	Tempo em Segundos
nm	Dimensão Linear em nanômetros
Vycor	Vidro de Sílica
MCM-41	Vidro de Sílica

$m^2/g$	Área Específica em Metros Quadrados por Grama
PVAL	Polímero Poli (vinil álcool)
mm	Dimensão Linear em milímetros
GPa	Tensão em Gigapascais
PP	Polímero Polipropileno
Mw	Peso Molecular de Polímeros
líquido/HH	Proporção em peso do Líquido por Pó de Hemihidrato
CPFT	Percentual de Finos Acumulados
$D_P$	Diâmetro de Referência das Partículas do Pó
$D_S$	Diâmetro da Menor Partícula do Pó
$D_L$	Diâmetro da Maior Partícula do Pó
q	Coefficiente de Máximo Empacotamento
min	Tempo em Minutos
mm/min	Velocidade de Ensaio de Compressão em milímetros por minuto
$F_{MÁX}$	Força no Carregamento Máximo de Ensaio de Compressão
$A_S$	Área da Base do Corpo de Prova
N	Força em Newtons
$mm^2$	Área em milímetros quadrados
$P_{MÁX}$	Força no Carregamento Máximo de Ensaio de Flexão
L	Distância Entre Apoios no Ensaio de Flexão a Três Pontos
b	Espessura do Corpo de Prova do Ensaio de Flexão
d	Altura do Corpo de Prova do Ensaio de Flexão
$\sigma_f$	Resistência à Flexão
N/s	Taxa de Carregamento em Newtons por segundo
$\varepsilon_t$	Deformação Específica
t	Tempo Decorrido
$d_t$	Deformação do Corpo de Prova no Instante t
$h_0$	Altura inicial do Corpo de Prova Antes da Fluência
m	Módulo de Weibull
S	Probabilidade de Sobrevivência
V	Volume do Corpo Sob Tensão
$\sigma$	Tensão Aplicada
$\sigma_0$	Constante Paramétrica de Normalização
$V_0$	Constante Paramétrica de Normalização
$K_{IIC}$	Fator de Intensificação de Tensão ao Cisalhamento

$K_{IIIc}$	Fator de Intensificação de Tensão ao Rasgamento
c	Profundidade do Entalhe
$Y_{(c)}$	Coefficiente que Depende da Geometria do Entalhe
$^2H$	Deutério
$^1H$	Hidrogênio
$^{13}C$	Carbono
kcal/mol	Energia em kilocalorias por mol
$\nu_Q$	Par Quadripolar
KHz	Frequência em KiloHertz
$\eta = 0,112$	Parâmetro de Assimetria
$D_2O$	Dióxido de Deutério ou Água Pesada
Hz	Frequência em Hertz
$\mu s$	Tempo em microssegundos
$L_\alpha$	Força de Adesão que Resiste à Pressão Capilar da Água
$L_\beta$	Força de Adesão que Não Resiste à Pressão Capilar da Água
$K_2SO_4$	Sulfato de Potássio
$Na_2SO_4$	Sulfato de Sódio
$Li_2SO_4$	Sulfato de Lítio
DMFA	Dimetilformamida
$Li^+$	Íon de Lítio
$Na^+$	Íon de Sódio
$K^+$	Íon de Potássio
r	Raio Iônico
e	Campo Elétrico
$e/r^2$	Intensidade do Campo Elétrico de Um Íon
%wt	Porcentagem em Peso
T	Temperatura
ASR	Água Super Resfriada
$\sigma_{fo}$	Resistência à Flexão de Referência
$\beta$	Expoente Crítico para Transição de Fase
$mm^3$	Volume em milímetros Cúbicos
$J/m^2$	Energia Gasta na Fratura em Joules por Metros Quadrados
Cp	Corpo de Prova
líquido/DH	Proporção em peso do Líquido por Pó de Dihidrato
HH-H <sub>2</sub> O	Gesso Conformado pelo UCOS

HH $\beta$ -H <sub>2</sub> O	Gesso Conformado pelo UCOS
HH-H <sub>2</sub> O-PP	Gesso conformado pelo UCOS com Fibras de PP
HH-H <sub>2</sub> O-PVAL	Gesso Conformado pelo UCOS com Fibras de PVAL
HH-SPVAL	Gesso Conformado pelo UCOS com Adesivo de PVAL
HH-SPVAL-PP	Gesso Conformado pelo UCOS com Adesivo de PVAL e Fibras de PP
HH-SPVAL-PVAL	Gesso Conformado pelo UCOS com Adesivo de PVAL e Fibras de PVAL
DH-H <sub>2</sub> O	Gesso Conformado pelo EDD
DH-H <sub>2</sub> O-PP	Gesso Conformado pelo EDD com Fibras de PP
DH-H <sub>2</sub> O-PVAL	Gesso Conformado pelo EDD com Fibras de PVAL
DH-SPVAL	Gesso Conformado pelo EDD com Adesivo de PVAL
DH-SPVAL-PP	Gesso Conformado pelo EDD com Adesivo de PVAL e Fibras de PP
DH-SPVAL-PVAL	Gesso Conformado pelo EDD com Adesivo de PVAL e Fibras de PVAL
$\rho$	Peso Específico
MPa. $\sqrt{m}$	Resistência ao Início de Propagação de Trincas em Megapascais Raiz Quadrada de metro
$\gamma_0$	Energia para Formar uma Superfície de Ruptura
$P$	Porosidade
$\sigma_{c(Máx)}$	Máxima Resistência
$m_{(Máx)}$	Máxima Confiabilidade
$\rho_{(Máx)}$	Máximo Peso Específico
$K_{IC(Máx)}$	Máxima Resistência ao Início de Propagação de Trincas

# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>33</b>
1.1	Considerações Iniciais .....	33
1.2	Objetivo.....	34
1.3	Justificativas e Relevância do Tema.....	35
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>37</b>
2.1	Gesso .....	37
2.2	Gipsita .....	40
2.3	Obtenção do Gesso .....	42
2.4	Anidrita.....	45
2.5	Crescimento do DH.....	46
2.6	Adesão Intercristalina.....	48
2.7	Água .....	49
2.7.1	Água Livre .....	49
2.7.2	Água Confinada .....	50
2.8	Mecânica da Fratura e Tenacificação de materiais cerâmicos.....	51



<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>53</b>
<b>3.1</b>	<b>Materiais.....</b>	<b>53</b>
3.1.1	Gesso.....	53
3.1.2	Fibra de PVAL.....	53
3.1.3	Fibra de PP .....	54
3.1.4	Mowiol.....	54
<b>3.2</b>	<b>Métodos.....</b>	<b>55</b>
3.2.1	Umedecimento Compactação e Secagem (UCOS).....	55
3.2.2	Empacotamento Direto do Dihidrato (EDD).....	56
<b>3.3</b>	<b>Ensaio.....</b>	<b>58</b>
3.3.1	Distribuição de Tamanho de Grãos (DTG).....	58
3.3.2	Resistência à Compressão .....	58
3.3.3	Resistência à Flexão.....	59
3.3.4	Fluência ou deformação lenta.....	60
3.3.5	Ensaio de Confiabilidade (módulo de Weibull).....	62
3.3.6	Resistência ao Início de Propagação de Trinca – Ensaio de $K_{IC}$ .....	63
3.3.7	Energia de Fratura - $\gamma_{wof}$ .....	65
3.3.8	Ressonância Magnética Nuclear.....	66
3.3.9	Espectroscopia de Impedância.....	68
<b>4</b>	<b>ADESÃO INTERCRISTALINA DOS CRISTAIS DE DH .....</b>	<b>71</b>
<b>4.1</b>	<b>Existência de Água Confinada entre as superfícies dos cristais de DH.....</b>	<b>72</b>
4.1.1	Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	72
4.1.2	Comportamento Elétrico da Água sobre a Superfície dos Cristais de DH .....	75
<b>4.2</b>	<b>Contribuição da Água Confinada na Resistência Mecânica do DH.....</b>	<b>78</b>
4.2.1	Efeito da Secagem Sobre a Resistência Mecânica .....	78
4.2.2	Efeito da Microestrutura na Resistência Mecânica .....	82
4.2.3	Efeito de Aditivos (íons ou moléculas) na Resistência Mecânica .....	83
4.2.4	Efeito da Temperatura sobre a Resistência Mecânica.....	86
4.2.5	Influência da umidade na fluência do gesso conformado pelo método UCOS ..	89

<b>5</b>	<b>COMPORTAMENTO MECÂNICO DO DH .....</b>	<b>93</b>
5.1	Resistência em Função do Empacotamento.....	93
5.2	Determinação da Resistência Mecânica.....	94
5.3	Módulo de Weibull (m).....	100
5.4	Resistência ao Início de Propagação de Trinca $K_{IC}$ .....	104
5.5	Energia de Fratura $\gamma_{wof}$ .....	110
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>119</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>123</b>



# 1 Introdução

## 1.1 Considerações Iniciais

Gesso é a denominação comercial dada ao pó de sulfato de cálcio no seu estado hemihidratado.

Na natureza, o sulfato de cálcio pode ser encontrado no estado hidratado (Gipsita –  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), no estado totalmente desidratado (Anidrita –  $\text{CaSO}_4$ )(4), e raramente no estado hemihidratado (Gesso –  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ). Portanto, o gesso é obtido por processos industriais que transformam o minério gipsita no pó de sulfato de cálcio hemihidratado.

Nos países de língua inglesa o dihidrato de sulfato de cálcio, DH, é conhecido como “gypsum” e o hemihidrato de sulfato de cálcio, HH, como “Plaster of Paris”. No nosso país é comum denominar tanto o HH quanto o DH como gesso, portanto, para distinguir o estado hemihidratado do estado dihidratado, doravante denominados apenas como gesso (ou HH) e gesso conformado (ou DH) respectivamente.

O processo comumente empregado na conformação do gesso (moldagem do gesso) inicia-se na mistura de água, gesso e aditivos (5, 6) resultando na suspensão aquosa (pasta) de HH. Esta pasta endurece à medida que o HH reage (hidratação) com a água e alcança a resistência máxima após a evaporação da água contida nos poros do gesso conformado. Neste processo, a quantidade de água é muito maior que a necessária para a completa hidratação do HH, gerando muitos poros no corpo conformado devido ao espaço que ocupa no material. Portanto, sua resistência mecânica é baixa: em torno de 1 MPa sob compressão para o gesso beta comercial. Além de baixa resistência mecânica, o corpo conformado tem sua resistência fortemente reduzida na presença de umidade, podendo desintegrar-se em alguns casos.

Baseado na redução dos poros, o Laboratório de Ciência dos Materiais (IFSC – USP) desenvolveu um novo método denominado Umedecimento Compactação e Secagem (UCOS) que consiste no umedecimento do pó de gesso (HH) seguido de homogeneização e compactação desse pó úmido (1, 2). A quantidade de água utilizada é próxima da mínima necessária para que haja a reação de hidratação e, por isso, o material resultante é pouco poroso e apresenta elevada resistência mecânica: até 90 MPa sob compressão e até 30 MPa na tração sob flexão.

Similar ao método UCOS, o Empacotamento Direto do Dihidrato (EDD) também produz corpos de DH de elevada resistência mecânica. Comparando com o método UCOS, o EDD utiliza menor quantidade de água para umedecer o pó de DH (o pó utilizado no método UCOS é o de HH) e é empacotado sob uma compressão dez vezes maior. Portanto, nesse método não há reação de hidratação e a microestrutura final é diretamente dependente das características do pó inicial (distribuição de tamanho de grãos, formato, etc).

Assim, como a maioria dos materiais cerâmicos, o gesso conformado, pelo método UCOS ou EDD, é um material frágil e, portanto, possui uma ruptura frágil. Essa característica limita seu uso em aplicações que exijam segurança e confiabilidade. Mecanismos tenacificadores como a introdução de fibras (aderentes e não aderentes) e/ou adesivo polimérico melhoram a confiabilidade e diminuem a fragilidade do material aumentando a resistência ao início e à propagação de trincas.

## 1.2 Objetivo

O método UCOS possibilita a produção de gesso conformado de alta resistência mecânica e baixa susceptibilidade ao ataque da água de modo rápido e eficiente. Além disso, o método é perfeitamente aplicável a todos os tipos de gesso, tanto para o gesso de origem mineral (tipo  $\alpha$ , HH $\alpha$ , e tipo  $\beta$ , HH $\beta$ ) quanto ao de origem química (fosfogesso e dessulfogesso).

Portanto, para potencializar o uso do gesso e do fosfogesso, os objetivos deste trabalho são:

- I. Avaliação do comportamento mecânico do DH de alta resistência (e seus compósitos) produzido pelo método UCOS e EDD: resistência mecânica (flexão e compressão), confiabilidade do material (módulo de Weibull), resistência ao início de propagação de trinca ( $K_{IC}$ ), resistência à propagação de trincas (Energia de Fratura);
- II. Compreensão dos fatores que influenciam no comportamento mecânico do gesso conformado de alta resistência: adesão entre cristais e microestrutura (DTG, formato dos cristais, empacotamento);
- III. Contribuir com informações técnico/científicas para o uso do método seja na construção civil quanto em quaisquer outros setores.

O estudo do EDD ajuda na compreensão das propriedades e comportamentos do gesso conformado de alta resistência, porém, o método é inviável do ponto de vista econômico e industrial, uma vez que o processamento é mais demorado e utiliza mais energia para produzir tal material.

### **1.3 Justificativas e Relevância do Tema**

O atual aquecimento da construção civil associado a um cenário em que a matéria prima e mão de obra qualificada estão em falta leva o mercado a buscar alternativas em matéria prima e processos rápidos e/ou que necessitem de menor mão de obra. Esta tecnologia de processamento, UCOS, pode dispor à construção civil uma alternativa em materiais (por exemplo, o gesso mineral e o fosfogesso) com função estrutural ou não (blocos, placas, forros, revestimentos, divisórias, etc.). Destaca-se que esse método é eficiente quando aplicado na indústria para produção de elementos pré-fabricados. Tal característica incentiva a fabricação de elementos pré-fabricados para construção civil e, portanto, melhor controle de qualidade das construções e melhor qualificação e educação da mão de obra.

Sob o aspecto de sustentabilidade, os processos de obtenção do gesso comercial ( $\text{HH}\beta$  rápido,  $\text{HH}\beta$  lento,  $\text{HH}\alpha$ ) e do fosfogesso emitem menor quantidade de  $\text{CO}_2$  quando comparados à fabricação do cimento. Além disso, o gesso e o fosfogesso são 100% recicláveis.

Portanto, disponibilizar todo conhecimento referente a essa nova técnica de processamento é de suma importância para a construção civil e demais áreas.

No presente trabalho, não só buscamos estudar o comportamento mecânico do gesso como sugerimos meios de torná-lo um material com função estrutural garantindo confiabilidade e segurança em sua utilização através da sua tenacificação (introdução de fibras e adesivos poliméricos).

Adicionalmente ao estudo do comportamento mecânico, o estudo da adesão entre cristais de DH foi aprofundado, contribuindo significativamente para compreensão do comportamento mecânico do gesso conformado e também para a compreensão do processo de adesão entre quaisquer partículas hidrofílicas. Basicamente, o assunto sobre estrutura cristalina e hidratação do gesso está bem definida na literatura, porém, a adesão entre partículas hidrofílicas é objeto de grande interesse na área de materiais (celulose e nanocelulose), na área energética (produção de álcool a partir da celulose), na área biológica e de saúde (proteínas), entre outros. Pouco se sabe sobre a adesão por um número reduzido de moléculas de água, como é o caso do gesso conformado que possui uma grande contribuição da água confinada na adesão entre os cristais de DH, nos quais as moléculas de água estão mais ordenadas e formam ligações de hidrogênio mais estáveis.

## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 Gesso

O gesso, ou plaster, é conhecido e utilizado pela humanidade desde o período neolítico. Recentes descobertas arqueológicas na Anatólia (atual Turquia) revelaram que, por volta 9000 a.C., o gesso já era utilizado para fabricação de recipientes e rebocos (de gesso e cal) que serviam de suporte para afrescos decorativos. Os egípcios já conheciam as técnicas de calcinação do gesso e utilizavam o gesso em argamassas para construção das pirâmides, esfinges, tumbas e revestimentos de paredes nas quais eram feitas pinturas.

O filósofo Teófrasto (372-287 a.C.), discípulo de Platão e de Aristóteles, escreveu o que parece ser o mais antigo e o mais bem documentado artigo sobre o gesso: “Tratado de Pedra”. Ele cita a existência de pólos de gesso em Chipre, na Fenícia e na Síria e também indica que o gesso era utilizado em reboco, ornamentação, afrescos e esculturas em baixo-relevo, assim como na estatuária. Ele destaca que são as qualidades e o poder aglutinantes que possibilitam a “recuperação” dos rebocos ou das obras antigas através de uma nova cozedura, possibilitando a reutilização do gesso. A denominação “plaster” tem origem na antiga linguagem grega que significa “revestir paredes”.

Com a invasão romana, o processo de construção, utilizando o gesso, difundiu pela França e Península Ibérica e iniciou o conhecimento dos processos construtivos chamados de pedreiros de gesso. O modelo de construção era baseado no aproveitamento das construções em madeira revestindo-as com gesso, sendo utilizadas até as épocas Carolíngias e Merovíngias (século V a VIII). Por volta dessa época, o gesso foi enormemente utilizado na região parisiense para a fabricação de sarcófagos decorados.



Depois de alguns séculos de inércia, o gesso voltou a ser fortemente explorado como material de construção, principalmente após o século X d.C., tendo a França como seu principal reduto. Além de possuir grandes depósitos de gipsita nos arredores de Paris, quase a metade das edificações parisienses dessa época utilizava o gesso como material de construção, fatos que permitiram cunhar a expressão que até hoje se mantém como sinônimo do gesso em inglês: “Plaster of Paris”. Nos séculos seguintes, marcados pela cultura gótica, o gesso reafirmou seu papel como um importante material de construção, presente nas argamassas de assentamento dos tijolos em habitações da Baixa Saxônia, atual Alemanha, que resistiram ao tempo e ainda hoje podem ser vistas nesse país.

Durante o período Renascentista, encontramos o gesso empregado na decoração e, durante o Barroco, houve um uso abundante do estuque (um tipo de reboco). Durante esses períodos, Renascentista e Barroco, o gesso logrou uma fantástica demanda pelos artistas em revestimentos e elementos decorativos.

Devido ao grande incêndio que destruiu Londres em 1666, o rei da França (Luiz XIV) promulgou uma lei em 1667 ordenando que as construções (na maioria em madeira) fossem revestidas com gesso para proteger as construções contra o fogo, contribuindo fortemente para a generalização do gesso nas construções da França, o que mais tarde daria à Paris o título de “Capital do gesso”.

A partir do século XVIII, os trabalhos de Lavoisier (1768 e 1775), de Van't Hoff e de Le Chatelier (1887) permitem uma abordagem científica sobre a desidratação da gipsita. À luz da ciência e das novas tecnologias advindas da Revolução Industrial, a produção de gesso atingiu grandes volumes.

A aplicação do gesso na construção civil como material aglomerante desenvolveu-se grandemente após as descobertas de métodos para controlar o tempo de pega (endurecimento) do gesso.

Atualmente, o gesso encontra sua maior aplicação na construção civil, sendo utilizado no revestimento de paredes, na fundição de molduras, na fabricação de elementos de acabamento de interiores (sancas, molduras para tetos, colunas e placas para composição de paredes e forros rebaixados, que permitem embutir caixas de som e spots de luz), em painéis de gesso acartonado (forros e paredes divisórias), em placas para forro, etc.

Outras aplicações do sulfato de cálcio (7):

- Medicina: utiliza-se na cirurgia, traumatologia, odontologia e como agente desinfetante.
- Indústria cimenteira: adicionado ao clínquer na fabricação do cimento para retardar o tempo de pega do cimento (responsável por 37% do consumo total nacional de gesso).
- Agricultura: como insumo agrícola de condicionamento de solos (9%).
- Indústria em geral: utilizado como carga para papel; na fabricação de tintas, discos, pólvora e botões de fósforos; no acabamento de tecidos de algodão; e como distribuidor e carga de inseticidas.
- Indústria cerâmica, metalúrgica e de plásticos: confecção de moldes.
- Indústria alimentícia: adicionado à água empregada na fabricação de cerveja para aumentar a sua "dureza", utilizado também na limpeza de vinhos.
- Indústria química: gipsita e a anidrita são utilizadas para obter ácido sulfúrico, enxofre elementar, cimento, barrilha, cloreto de cálcio, sulfato de amônio e carbonato de cálcio.
- E outras diversas aplicações como: aglomerante para o giz, briquetagem do carvão, confecção de portas corta fogo, vedação de lâmpadas na mineração de carvão, vedação de engrenagens e de áreas onde há perigo de explosão de gases, isolantes térmicos para cobertura de tubulações e caldeiras, isolantes acústicos, etc.

## 2.2 Gipsita

O mineral do qual provém o gesso é o sulfato de cálcio no estado hidratado (dihidrato de sulfato de cálcio – DH) e recebe a nomenclatura gipsita. A gipsita, ou dihidrato de sulfato de cálcio (DH), possui estrutura cristalina prismática monoclinica (8), dureza 2 na escala Mohs (4), coloração branca ou transparente, índice de refração 1,53 e peso específico de  $2.32\text{g/cm}^3$ . Sua composição química (estequiométrica) apresenta: 32,5% de CaO, 46,6% de  $\text{SO}_3$  e 20,9% de  $\text{H}_2\text{O}$ . Dependendo de seu aspecto visual, a gipsita pode receber outros nomes como: espato acetinado (figura 1), alabastro (figura 2), selenita (figura 3), gesso fibroso, etc.



Figura 1 - Espato acetinado: variedade com aspecto fibroso e brilho sedoso.



Figura 2 - Alabastro: variedade maciça, microgranular e transparente, usada em esculturas.

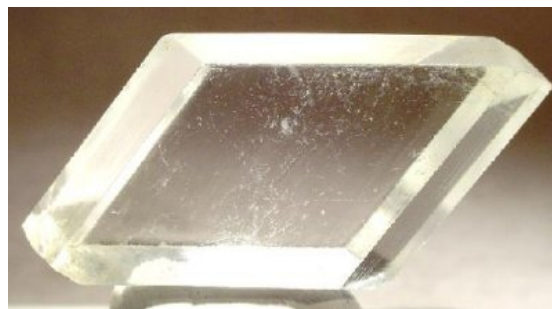


Figura 3 - Selenita: cristais com clivagens largas, incolores e transparentes.

A estrutura monoclínica do DH é formada por camadas de sulfato de cálcio (9, 10), que se interconectam por ligações de hidrogênio (11, 12) entre o oxigênio do sulfato de uma camada e o hidrogênio da água de hidratação da camada adjacente (Figura 4 e 5).

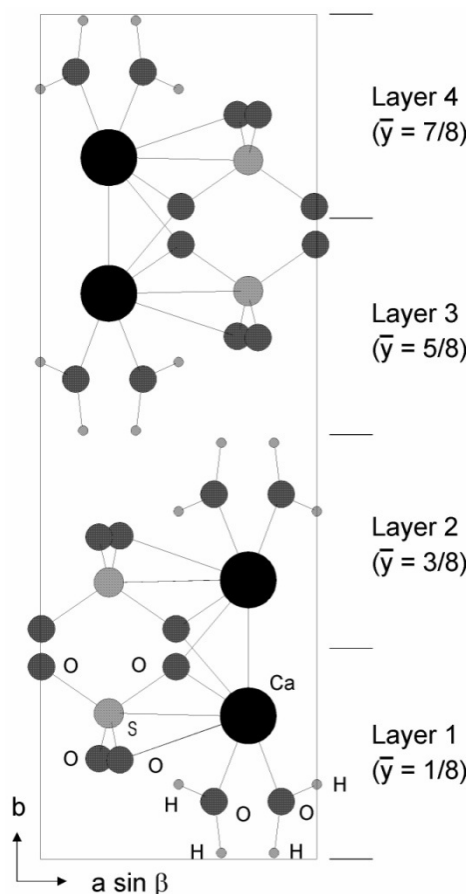


Figura 4 - Projeção da estrutura cristalina do gesso ao longo do eixo c (9) onde se notam as moléculas de água fazendo ligação de hidrogênio entre as camadas (Layer 1, 2, 3 e 4).

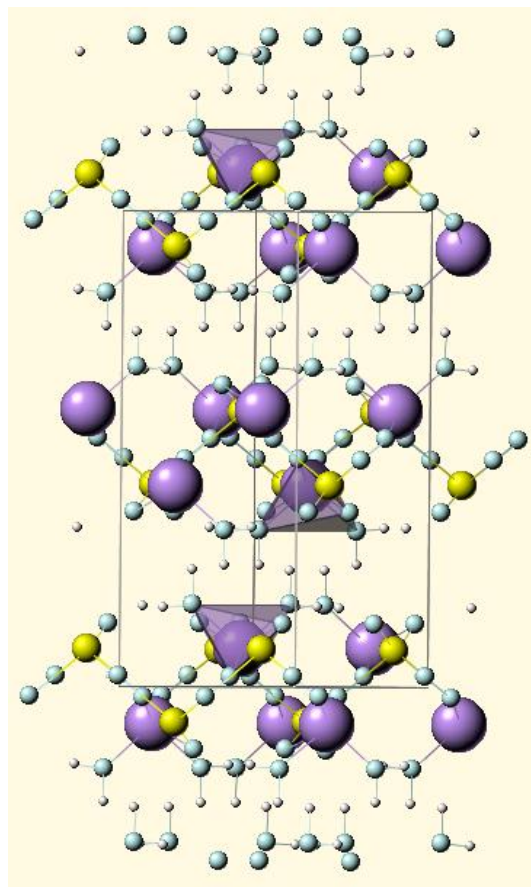
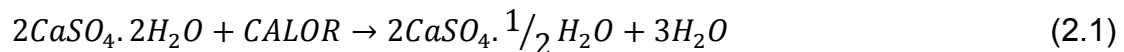


Figura 5 - Visualização espacial da estrutura cristalina do gesso (8) onde se notam as camadas no plano horizontal, com suas moléculas de água de hidratação fazendo ligações de hidrogênio com as camadas vizinhas.

### 2.3 Obtenção do Gesso

Basicamente o gesso é obtido a partir da moagem e posterior calcinação do minério gipsita. O processo de calcinação consiste na desidratação da gipsita, onde 3/4 da água de hidratação do sulfato de cálcio dihidratado (DH) é retirado, transformando-a em sulfato de cálcio hemihidratado (HH) como mostra a equação 2.1:



As características físicas como formato, tamanho e estrutura do cristal de HH dependem do processo de calcinação da gipsita.

A calcinação realizada à pressão atmosférica numa faixa de temperatura entre 125°C e 160°C (13) resulta em cristais de HH mal formados, porosos e heterogêneos conhecidos como gesso beta (HH $\beta$ ), como mostra a figura 6.

O gesso alfa (HH $\alpha$ ), figura 7, possui cristais maiores, bem definidos, homogêneos e estrutura cristalina ligeiramente diferente dos cristais do gesso beta (HH $\beta$ ) devido à calcinação ocorrer sob pressão dentro de autoclaves (7, 13).

As características físicas (estrutura cristalina, formato e tamanho do cristal) do HH determinam as características (velocidade de dissolução, o crescimento do cristal e o hábito do cristal, etc.) do processo de hidratação (processo inverso à calcinação) do gesso (HH) e conseqüentemente determinam as características do gesso conformado (10).

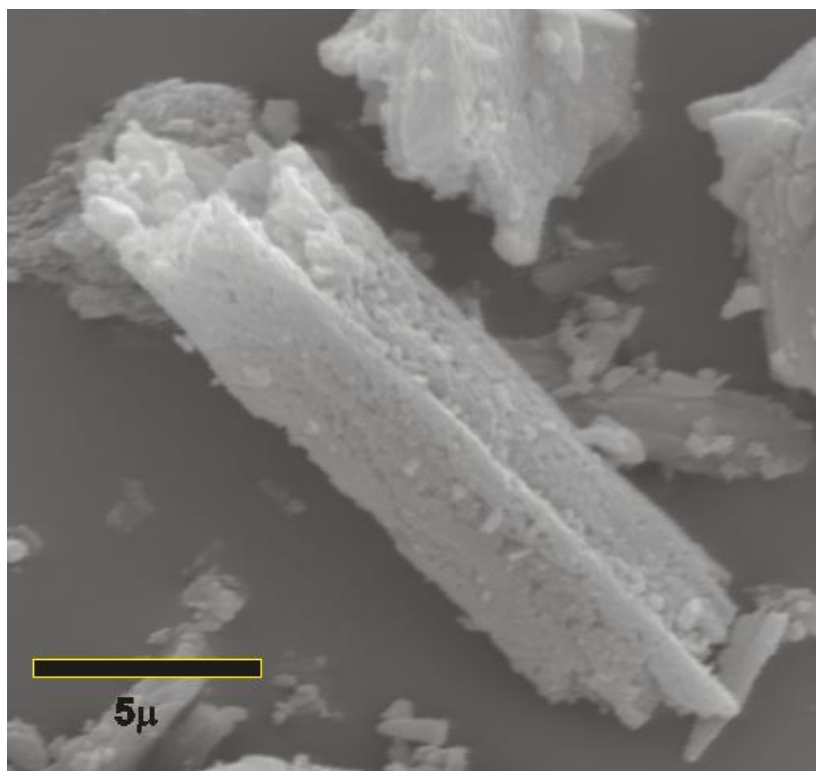


Figura 6 - Cristais de HHβ: cristais pequenos (menores que 10μm), mal formados e porosos.

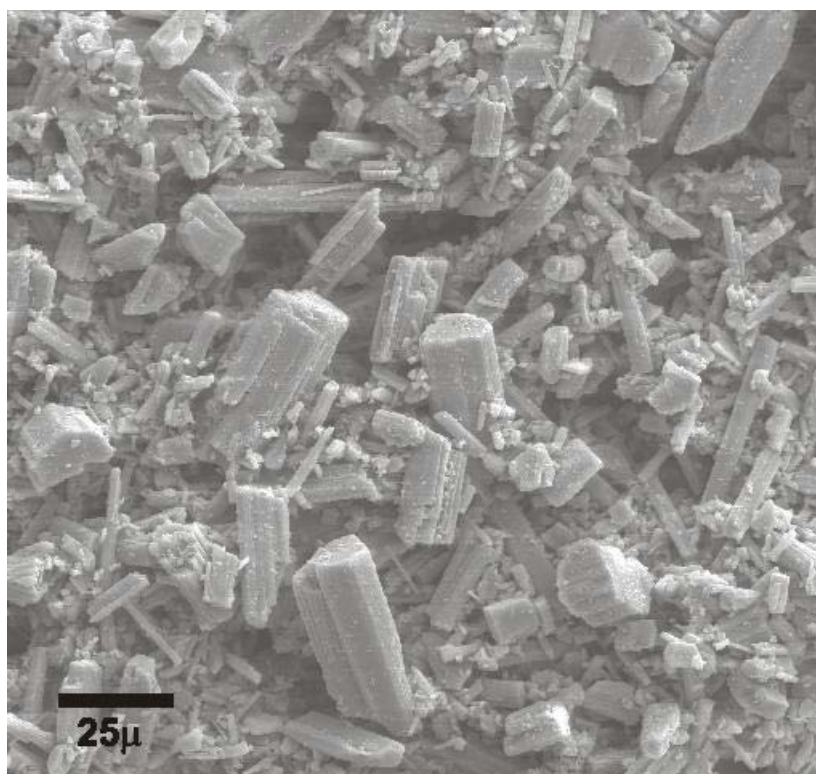


Figura 7 - Cristais de HHα: cristais grandes (em torno de 20μm), bem formados e sem poros.

O gesso beta possui elevada área superficial específica devido à sua granulometria fina e cristais porosos, portanto, é necessário água em excesso para sua conformação, resultando num material de baixa resistência mecânica devido à porosidade elevada. Além do excesso de água, a elevada área específica faz com que o gesso beta dissolva rapidamente, provocando o crescimento rápido e desordenado de um grande número de cristais de DH, reduzindo ainda mais a resistência mecânica.

O gesso alfa, por sua vez, possui menor área superficial específica devido aos cristais grandes, bem formados e sem poros (figura 7), portanto, a quantidade de água necessária para formação da suspensão aquosa é menor. Devido à menor área específica, o processo de dissolução dos cristais de HH é mais lento e, conseqüentemente, o cristais de DH crescem lentamente e de maneira ordenada, resultando num material de baixa porosidade e, portanto, com maior resistência mecânica.

Embora o Brasil possua uma grande reserva do mineral gipsita de excelente qualidade, o consumo per capita de gesso no Brasil no ano de 2006 foi de apenas 14 kg/hab.ano. Esse consumo é baixo quando comparamos com o consumo de 107 kg/hab.ano dos Estados Unidos. Outros países como a Argentina e Chile sempre consumiram mais gesso que o Brasil (29 kg/hab.ano e 42 kg/hab.ano respectivamente). Mas o consumo nacional vem crescendo gradativamente: em 2001 o consumo era de 7kg/hab.ano e se espera que o consumo em 2008 tenha atingido os 17kg/hab.ano.

**Tabela 1 - Consumo per capita de gesso no ano de 2006 (14).**

País	Brasil	Argentina	Chile	Europa	Japão	EUA
Consumo [kg/hab.ano]	14	29	42	83	80	107

No Brasil a principal aplicação do gesso está na construção civil (52%) na forma de blocos e placas (12%), painéis de gesso acartonado (9%), revestimento (28%) e outros (3%). Outra importante aplicação do gesso é na fabricação do cimento na forma de aditivo retardador do tempo de pega do cimento.

## 2.4 Anidrita

A anidrita ( $\text{CaSO}_4$ ) é o estado desidratado do sulfato de cálcio e possui estrutura cristalina ortorrômbica (15), dureza 3,5 na escala Mohs (4), coloração branca, índice de refração 1,60 e peso específico de  $2,97\text{g/cm}^3$ . Sua composição química (estequiométrica) apresenta: 41,2% de CaO, 58,8% de  $\text{SO}_3$ . A formação de anidrita começa a ocorrer em temperaturas acima de  $180\text{ }^\circ\text{C}$  e resulta em diferentes formas de anidrita (13):

- Entre  $180$  e  $250\text{ }^\circ\text{C}$  forma-se a anidrita III, também conhecida como anidrita ativa, um material solúvel, instável e ávido por água, que pode absorver umidade atmosférica e passar ao estado hemihidratado. Essa propriedade torna a anidrita III um material com características apropriadas para uso como acelerador de tempo de pega;
- Na faixa de temperatura entre  $300$  e  $700\text{ }^\circ\text{C}$  obtém-se a anidrita II, um material totalmente desidratado, insolúvel, com natureza mineralógica semelhante à anidrita natural;
- Entre as temperaturas de  $700$  e  $900\text{ }^\circ\text{C}$  forma-se um material inerte, sem aplicação industrial;
- A partir dos  $900\text{ }^\circ\text{C}$  ocorre a dissociação do sulfato de cálcio com formação do CaO livre.



## 2.5 Crescimento do DH

O cristal de DH cresce em camadas (16, 17, 18) perpendiculares ao eixo b (paralelos ao plano (010)) e cada camada cresce na direção do eixo c [001] com maior velocidade que na direção do eixo a [100], resultando, portanto, em cristais alongados na direção do eixo c. No caso do coeficiente de forma (“aspect ratio”) ser muito elevado (cristais alongados e perfeitos), o cristal de DH é classificado como Whiskers. A presença de aditivos ou impurezas (íons ou moléculas) pode aumentar ou diminuir a velocidade de crescimento em determinados planos cristalográficos (19), o que determina o hábito final do cristal: agulhas ou placas. Por exemplo, a presença de íons potássio ( $K^+$ ) privilegia a formação de placas. Além dos aditivos ou impurezas, o hábito de crescimento é dependente da pressão e da temperatura.

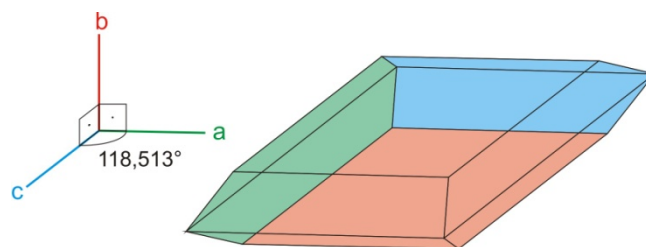
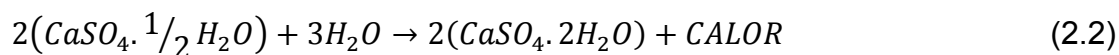


Figura 8 - Formato do Cristal de DH

Os cristais aciculares quando crescem lentamente são possuidores de muitas das características dos whiskers, apresentando, por exemplo, alta resistência mecânica e superfícies lisas e planas (20). A alta resistência mecânica dos whiskers resulta de sua perfeição cristalina.

Apesar dos trabalhos de Lê Chatelier e Lavoisier demonstrarem que a conformação do gesso ocorria pelo processo de “dissolução-precipitação”, muitos pensavam erroneamente, até meados do século passado, que a água penetrava na estrutura cristalina do hemihidrato transformando-o em dihidrato. O processo de “dissolução-precipitação” foi definitivamente confirmado em 1969 por Ridge e Beretka (21) e envolve a dissolução dos cristais de HH na água, seguido pela nucleação e crescimento dos cristais de DH. A dissolução-precipitação ocorre devido ao HH ser mais solúvel em água do que o DH, isso permite que a solução de DH fique sempre supersaturada em relação ao HH.



A reação (equação 2.2) mostra que a relação estequiométrica entre a massa de água e a de gesso (a/g) é igual 0,186, ou seja, para cada 100g de HH são necessários 18,6g de água para conseguir a hidratação completa do gesso. Porém, nos processos tradicionais (figura 9), o gesso (HH) é adicionado à água numa relação em peso de água/gesso que varia entre 0,6 e 1,0. Essa quantidade de água é necessária para que a pasta seja trabalhável, ou seja, facilite a mistura do gesso com a água e permita que a pasta formada seja vertida sobre um molde que definirá o formato do material após a cura (Hidratação). O restante da água que não reage com o HH ocupa volume durante a conformação e evapora após a cura deixando vazios na microestrutura do material, razão pela qual resulta num material de baixa densidade. Portanto, o gesso conformado produzido com excesso de água possui baixa resistência mecânica e são mais susceptíveis ao ataque da água devido à menor superfície de contato entre grãos (cristais de DH) e, conseqüentemente, menor adesão.

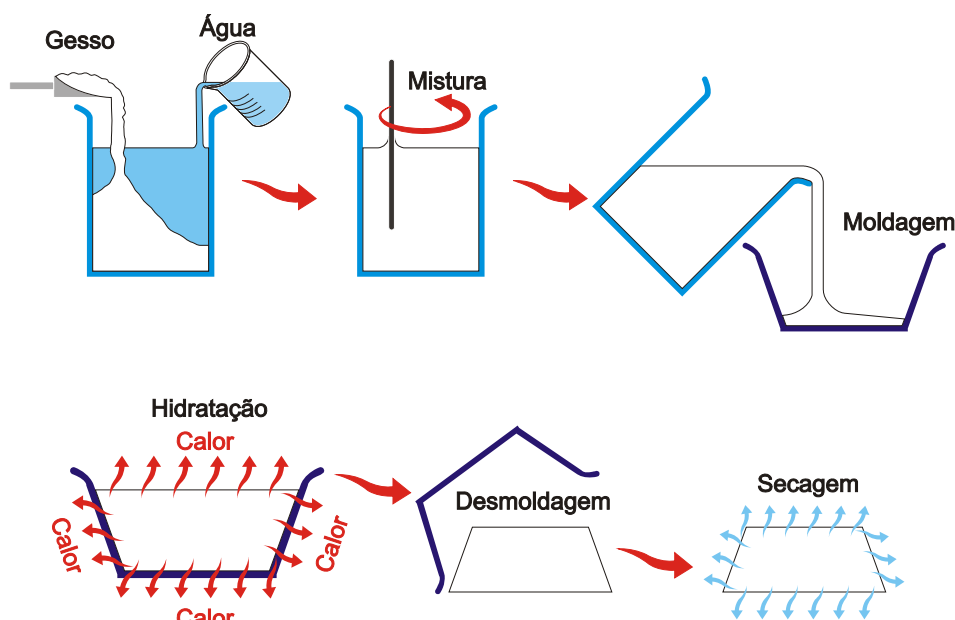


Figura 9 - Processo tradicional de conformação do gesso.

## 2.6 Adesão Intercristalina

As forças que conferem resistência mecânica ao material (DH) são ditadas principalmente pelas forças de interação intergranular ou intercristalina, pois são de grandezas inferiores às forças de interação intragranular ou intracristalina (22, 23, 24). Estão presentes nestas ligações intercristalinas dois tipos de forças: de “Van der Waals” e Ligações de Hidrogênio. Além de mais fracas, as forças de ligação do tipo “Van der Waals” são de natureza elétrica e, portanto, têm sua intensidade reduzida pela alta constante dielétrica da água ( $\approx 80$ ) que está sempre presente com pelo menos uma camada de uma molécula de água na superfície do cristal (25). Portanto, acredita-se que as forças de adesão resultantes do contato direto entre superfícies dos cristais sejam as mesmas que unem as camadas de sulfato de cálcio dihidratado que formam os cristais (11, 26, 27, 9, 28), ou seja, ligações de hidrogênio. GMOUH et al (12) apresenta dados (espectroscopia de Infravermelho) que indicam a presença de “anion water” e “hydrogen bonding” na estrutura do DH e do HH.

Além das forças de adesão do contato direto entre as superfícies dos cristais, há também a contribuição das finíssimas camadas de água (espessura da ordem de seis a oito moléculas) que estão entre duas ou mais superfícies de cristais que estão em contato. Restrita nesse pequeno espaço (29, 30), a água comporta-se como um líquido estruturado (vidro) proporcionando adesão entre as superfícies. Essa água recebe o nome de água confinada (“confined water”) (31, 32) e possui características distintas da água livre (“bulk water”) (31). Acreditamos que a água confinada presente entre os cristais é responsável por uma parcela significativa das forças de adesão entre os cristais de DH.

## 2.7 Água

### 2.7.1 Água Livre

O entendimento das propriedades físicas da água por si só é um objetivo que ainda não foi plenamente alcançado (33, 34). A importância da água nos processos biológicos adiciona um forte motivo para o esforço de pesquisa que atualmente se desenvolve visando compreender as suas propriedades (35). As ligações de hidrogênio determinam as propriedades desse líquido de baixo peso molecular, como por exemplo, o seu alto ponto de ebulição; comportamento vítreo (fase vítrea) quando confinada entre superfícies muito próximas; várias outras fases em temperaturas abaixo de 273 K, inclusive uma fase supostamente líquida (36, 37).

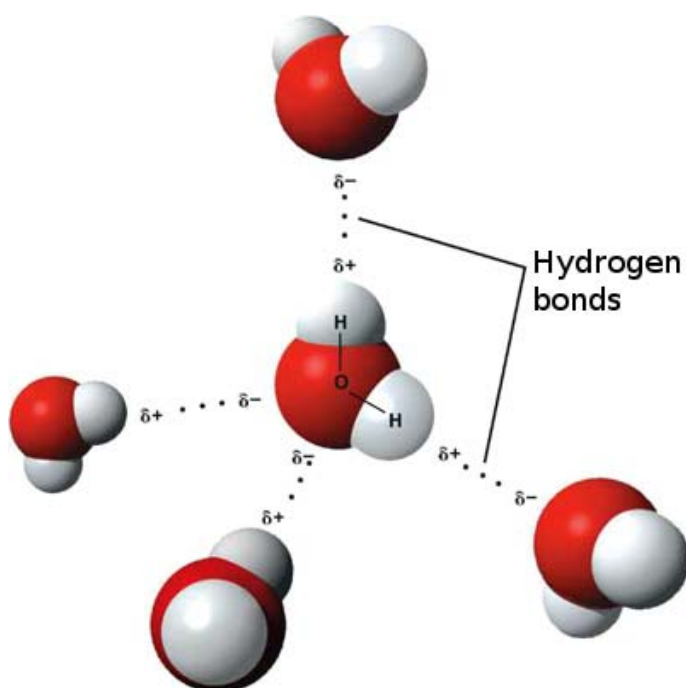


Figura 10 - Ligações de hidrogênio entre moléculas de água (38). Cada molécula de água pode se ligar a outras quatro moléculas de sua vizinhança.

As ligações de hidrogênio, quatro ligações por molécula, na água líquida (Figura 10) possuem tempo de vida muito próximo de  $10^{-12}$ s (29, 35, 37) de tal forma que, num determinado volume de água, a concentração dessas ligações permanece a mesma, mantidas a pressão e a temperatura constantes. Essas ligações são as responsáveis pela formação da fase líquida e pelo gelo ser menos denso que a água em temperaturas próximas de  $0^{\circ}\text{C}$ , o que contribui para a vida nos oceanos e na Terra.

### 2.7.2 Água Confinada

Líquidos em ambientes muito restritos, confinados entre duas superfícies muito próximas, estão sujeitos às forças de superfície e à geometria em que se encontram, portanto, possuem características e propriedades diferentes do líquido livre (bulk liquid) (31, 32). Nessas condições, os líquidos podem apresentar um comportamento mais próximo de um sólido vítreo do que de um líquido. Em superfícies cristalinas hidrofílicas, os líquidos tendem a se alinhar mantendo a periodicidade da rede cristalina da superfície, aproximando do comportamento de um líquido estrutural (31). Nessas condições, a água passa a ser denominada Água Confinada (Confined Water). Assim, sobre tais superfícies encontram-se camadas de espessura nanométrica cujo tempo de vida das ligações de hidrogênio entre elas é aumentado. A interação com a superfície e a estruturação das moléculas faz a pressão de vapor dessa água confinada entre as superfícies ser inferior a da água líquida.

Na água confinada, o tempo de vida de uma ligação hidrogênio aumenta para aproximadamente  $10^{-9}$ s (29, 35, 37). Como demonstrado mais adiante em experimentos realizados no gesso, a água confinada possui transição fraco-forte como esperado e descrito por ANGELL a  $-45^{\circ}\text{C}$  (39, 40, 41, 42, 43).

A adesão entre duas superfícies envolvendo uma única molécula de água é conhecida há muito tempo e trata-se de forças de grande intensidade, mas não há estudos sobre adesão entre superfícies por películas de água com espessura de algumas moléculas. Até o momento, há trabalhos experimentais sobre as propriedades da água confinada no interior dos nanoporos de blocos de Vycor (29) e mais recentemente do MCM-41 (43), ambos são vidros de sílica com porosidades distintas. Contudo, as superfícies planas dos cristais do DH e sua configuração espacial dentro do gesso conformado dão condições para que existam películas de água confinada entre suas superfícies (espessura máxima de oito camadas moleculares, aproximadamente 2nm). Portanto, o estudo da adesão intercrystalina do gesso conformado trata, pela primeira vez, do confinamento da água entre planos (e não dentro de poros) e do poder de adesão dessas películas de água.

## **2.8 Mecânica da Fratura e Tenacificação de materiais cerâmicos**

A baixa resistência à propagação de trincas, em geral, é uma característica dos materiais cerâmicos e dos vidros (44). Essa característica é determinada pelo tipo de ligação entre átomos, ou íons, que restringe o movimento das discordâncias quando o material está sob tensão. Entretanto, quando, por algum processo, a propagação de trincas é dificultada (45, 46, 47, 48, 49, 50), a resistência ao início e à propagação de trincas do corpo cerâmico cresce.

O Dihidrato de Sulfato de Cálcio (DH) é um material policristalino proveniente da hidratação (21) do Hemihidrato de Sulfato de Cálcio ( $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  – HH), portanto, é um material cerâmico que possui estrutura cristalina monoclinica e natureza hidrofílica (4, 51). A adesão ocorre entre suas superfícies de mesma natureza hidrofílica (12, 11).

Nos materiais policristalinos, o início e propagação de trincas são dependentes da microestrutura e ocorre, em geral, através do contorno de grão, como é usual (22, 23, 24). Quando a microestrutura é composta por cristais no formato de agulhas (52, 53), a amostra apresenta maior resistência mecânica à flexão e maior tenacidade (alta resistência ao início e à propagação de trincas) que aqueles compostos por cristais curtos. Os processos mais recomendados para redução da fragilidade e aumento de outras propriedades mecânicas incluem a introdução de fibras como reforço e tenacificação (46, 47, 48, 49, 50), moléculas poliméricas (45) e o controle da microestrutura (54, 12). Em termos amplos, a resistência ao impacto nos materiais cerâmicos pode ser aumentada nas seguintes situações (44):

- a) Aumento do caminho de propagação da trinca, o que pode ser alcançado em materiais com baixíssima granulometria (22, 23, 24). Neste caso a trinca é obrigada a desenvolver-se ao longo do extenso contorno de grão desse material, perdendo energia no processo. As vitrocerâmicas são outro exemplo de material cerâmico com baixa granulometria e alta resistência ao choque térmico.
- b) Pela introdução de fibras. Há dois casos distintos: (a) fibra resistente e com pouca adesão ao material, neste caso a trinca é defletida nas várias direções aleatórias da fibra perdendo energia no processo (47, 48, 49, 50); (b) a fibra adere bem ao material e aumenta a resistência ao início de propagação de trincas, por exemplo, fibras metálicas ou de material plástico (46, 47, 48, 49, 50). O reforço do material por fibras é de alta importância tecnológica e está bem discutido por Watchman (44).
- c) Pela introdução de adesivo polimérico que distribui as tensões mais uniformemente devido ao aumento da adesão intergranular, ou seja, atua como elemento de reforço e de absorção de energia (45).

### 3 Materiais e Métodos

#### 3.1 Materiais

##### 3.1.1 Gesso

Gesso Comercial Rápido (fornecida pela empresa Gipser)

- Hemihidrato tipo  $\beta$  de pega rápida
- Tamanho de Grão: diâmetro médio de  $6,4\mu\text{m}$  com um desvio padrão de 16,3
- Área específica de  $0,6\text{m}^2/\text{g}$

Gesso Comercial Lento (fornecida pela empresa Gipser)

- Hemihidrato tipo  $\beta$  de pega lenta
- Tamanho de Grão: diâmetro médio de  $4,9\mu\text{m}$  com um desvio padrão de 12,1
- Área específica de  $0,8\text{m}^2/\text{g}$

##### 3.1.2 Fibra de PVAL

Fibra Polimérica Kuralon RK-W182 (dados fornecidos pelo catálogo do fabricante)

- Material: Poli (vinil álcool) PVAL
- Diâmetro:  $14\mu\text{m}$
- Comprimento: 6 mm
- Peso específico:  $1,3\text{ g/cm}^3$
- Tensão de ruptura na tração: 1180 MPa
- Módulo de Elasticidade: 30,4 GPa
- Deformação máxima: 6,4%



### 3.1.3 Fibra de PP

Fibra Polimérica Polycon HPC 20N (dados fornecidos pelo catálogo do fabricante)

- Material: Polipropileno (PP)
- Diâmetro: 25  $\mu\text{m}$
- Comprimento: 6 mm
- Peso específico: 0,91  $\text{g}/\text{cm}^3$
- Tensão de ruptura: 320-450 MPa
- Módulo de Elasticidade: 3,4-4 GPa
- Temperatura de Fusão: 160-170°C
- Temperatura de Ignição: 320°C

### 3.1.4 Mowiol

Péletes de Poli (vinil álcool) – PVAL (dados fornecidos pelo catálogo do fabricante)

- Material: Poli (vinil álcool) - PVAL
- Massa Molecular (Mw): 2000
- Saponificação: 99-100%
- Resistência à flexão, seco, não plasticizado: acima de 152°C
- Peso específico: 1,26 a 1,31  $\text{g}/\text{cm}^3$
- Temperatura de moldagem por compressão plasticizado: 100-150
- Temperatura de decomposição: 200°C

## 3.2 Métodos

### 3.2.1 Umedecimento Compactação e Secagem (UCOS)

O método UCOS (1, 2) consiste no umedecimento do pó de gesso (HH) por aspersão de água, seguido de homogeneização e compactação desse pó úmido (figura 11). A aspersão é executada até atingir uma relação água/gesso em torno de 0,20. Essa quantidade de água é muito próxima da mínima necessária para que haja uma completa hidratação e também é a quantidade máxima de água que o pó consegue reter durante a compactação. Ao ser submetido à compactação de 10 MPa de compressão, obtém-se um corpo endurecido que pode ser imediatamente removido da fôrma. Após a compactação, a reação de hidratação inicia (monitorada pelo aumento da temperatura) e não é necessário que a pressão continue sendo aplicada para que a reação se mantenha e consuma o HH. Essa técnica utiliza a água em dois processos fundamentais: dissolução-hidratação do HH e a outra, uma parcela bem menor, que fica envolvida no processo de adesão. O método UCOS é bem distinto do EDD no qual o pó DH é a matéria prima.

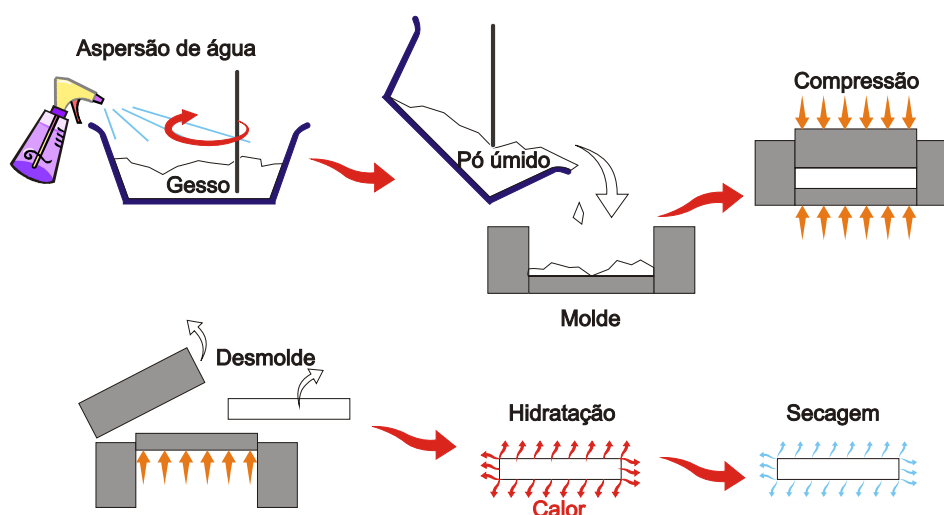


Figura 11 - Processo de Conformação pelo Método UCOS.

A adição de adesivo polimérico ao material com o objetivo de aumentar a adesão entre cristais foi utilizada substituindo a água de hidratação por uma solução aquosa de PVAL (representada nos gráficos e nomenclaturas de amostras por SPVAL) com concentração de 1% em peso (para o EDD utilizou-se uma solução aquosa com concentração 2,5% em peso devido à menor quantidade de água adicionada antes do empacotamento) e mantendo a proporção líquido/gesso de 0,20.

A quantidade de fibras de PP ou de PVAL incorporadas para reforço do gesso conformado foi da ordem de 1% em peso do pó de HH seco.

### 3.2.2 Empacotamento Direto do Dihidrato (EDD)

O Empacotamento Direto do Dihidrato (EDD) é parecido com o método UCOS e consiste na elevada compactação do pó de DH levemente umedecido (figura 12). Nesse método, a água não tem a função de hidratar o gesso, mas tem a função de lubrificante que ajuda no empacotamento das partículas de DH é de fundamental importância para a adesão entre as partículas.

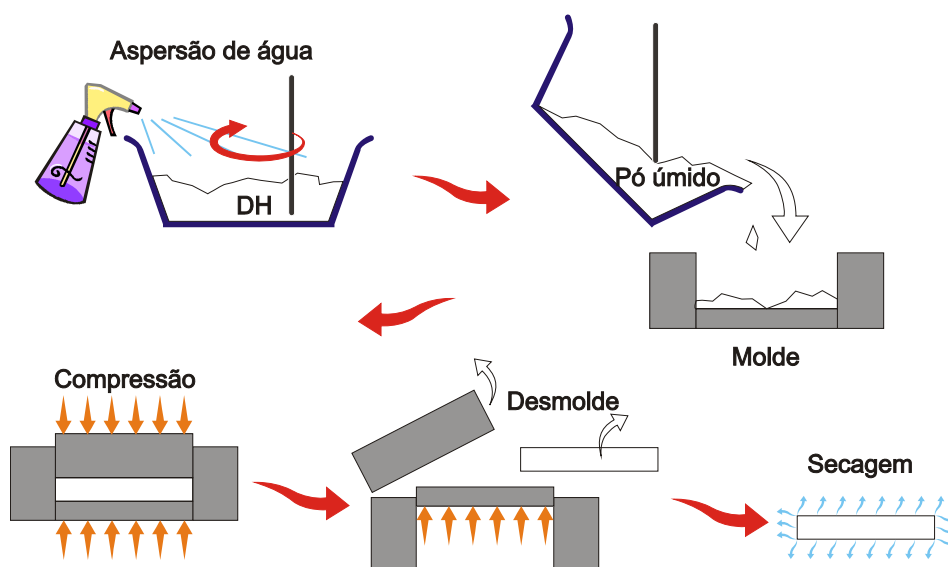


Figura 12 - Processo de Conformação pelo EDD.

O empacotamento do pó de DH depende muito da Distribuição de Tamanhos de Grãos (45) (DTG), da pressão uniaxial aplicada, do tipo e da quantidade de lubrificante e é realizado nas seguintes etapas:

- I. Seleção do pó seco de DH a ser empacotado (formato e distribuição de tamanho de grão);
- II. Umidificação do pó de DH a uma relação específica líquido/DH que depende do formato, distribuição de tamanho de grãos (DTG) e pressão de empacotamento;
- III. Compactação desse pó umedecido a pressões que variam de 50MPa a 200MPa de compressão uniaxial dentro de um molde de aço;
- IV. Desmolde do material compactado;
- V. Secagem do corpo a aproximadamente 50°C para retirada da água em excesso acumulada nos poros do corpo de DH.

Nesse método foi utilizada água ou uma solução de PVAL (com concentração de 2,5% em peso) para umedecer o pó de DH numa relação líquido/DH $\approx$ 0,08. Ambos possuem dupla função, a de lubrificante e de adesivo. No caso da adesão, a película de água sobre o cristal é responsável pela adesão entre os cristais e a solução de PVAL atua como adesivo polimérico. A quantidade de líquidos utilizada é aquela que, para determinada pressão aplicada ao pó, preenche todos os vazios, mas não é expulsa durante a compactação. Desse modo, minimizamos os vazios preenchidos por líquidos e garantimos que a maioria das partículas seja recoberta pelo líquido.

### 3.3 Ensaaios

#### 3.3.1 Distribuição de Tamanho de Grãos (DTG)

A DTG é um dos fatores fundamentais que influenciam no empacotamento de partículas. Para um melhor empacotamento a DTG do pó deve ser próxima à distribuição de Alfred (54):

$$CPFT = \frac{(D_P^q - D_S^q)}{(D_L^q - D_S^q)} \times 100 \quad (3.1)$$

Onde  $D_P$  é o diâmetro da partícula, CPFT é a porcentagem acumulada de partículas menores que  $D_P$ ,  $D_S$  é o diâmetro da menor partícula e  $D_L$  é o diâmetro da maior partícula.

Para sistemas ideais, onde  $D_S=0$ , o coeficiente que propicia o máximo empacotamento é  $q=0,37$ . Porém, em sistemas reais,  $D_S>0$ , portanto é necessário que  $D_S$  seja o menor possível para se obter um máximo empacotamento seguindo o modelo de Alfred.

#### 3.3.2 Resistência à Compressão

Para medida direta da resistência do material à compressão foi utilizado o ensaio destrutivo de compressão simples, onde corpos prismáticos são submetidos à compressão uniaxial até sua ruptura. A resistência mecânica à compressão do material é definida pela máxima tensão suportada pelo corpo durante o ensaio.

O ensaio foi realizado em máquina de ensaio universal com velocidade de travessão constante de 2 mm/min, com aquisição do carregamento máximo ( $F_{MAX}$ ). Os corpos possuem geometria com base quadrada ( $A_S$ ) e altura sempre o dobro da aresta da base (figura 13).

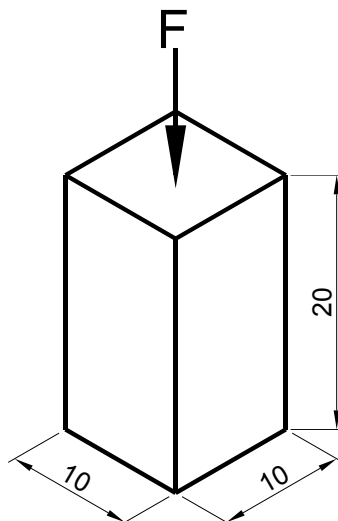


Figura 13 - Geometria do Corpo de Prova para ensaio de compressão.

$$\sigma_C = \frac{F_{m\acute{a}x}}{A_S} \quad (3.2)$$

Onde  $\sigma_C$  é a resistência à compressão (em MPa),  $F_{MAX}$  é a força máxima atingida durante o ensaio (em N) e  $A_S$  é Área da base ou área da seção transversal (em mm<sup>2</sup>).

### 3.3.3 Resistência à Flexão

Para medida da resistência do material à tração, foi utilizado o ensaio destrutivo de flexão simples a três pontos como medida indireta da resistência mecânica à tração.

Nesse ensaio, corpos de prova prismáticos são submetidos à flexão simples a três pontos até sua ruptura. A resistência mecânica à flexão do material é definida pela máxima tensão de flexão suportada pelo corpo durante o ensaio.

O ensaio foi realizado em máquina de ensaio universal com velocidade de travessão constante de 2 mm/min, com aquisição do carregamento máximo ( $P_{MAX}$ ). Os corpos possuem geometria de uma barra de seção transversal retangular como mostra a figura 14.

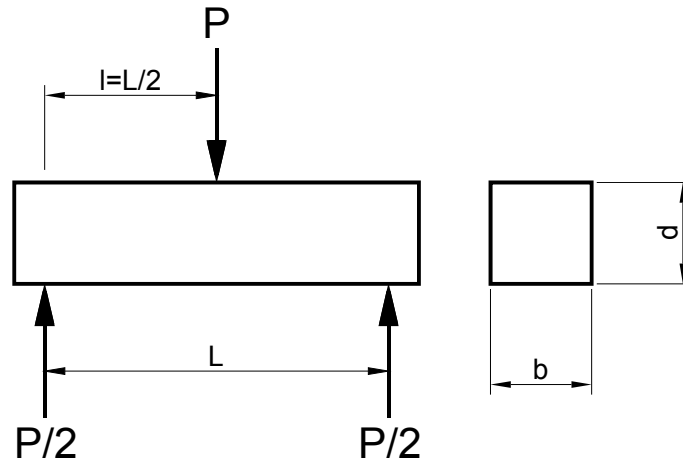


Figura 14 - Geometria do Corpo de Prova para ensaio de flexão.

$$\sigma_f = \frac{3P_{m\acute{a}x} \times (L)}{2bd^2} \quad (3.3)$$

Onde  $\sigma_f$  é a resistência à flexão (em MPa),  $P_{MAX}$  é a força máxima atingida durante o ensaio (em N),  $L$  é a distância entre apoios (em mm),  $b$  é a largura do corpo (em mm) e  $d$  é a altura do corpo.

### 3.3.4 Fluência ou deformação lenta

A fluência é a deformação plástica do material quando submetido a uma tensão (neste caso, compressão uniaxial) durante um período prolongado (dias, meses ou anos). Caso a aplicação do material não seja adequadamente especificada, corre-se o risco do material entrar em colapso mesmo sob tensão abaixo de sua resistência mecânica. Portanto, é necessário um estudo aprofundado dessa propriedade mecânica para o correto uso do material.

Para medida direta da fluência do material cada corpo de prova prismático foi submetido à compressão uniaxial constante durante um período de 35940 segundos. Durante esse período, é adquirida a deformação específica a cada 2 segundos até o término do ensaio. Com esses dados, obtemos a curva de deformação ao longo do tempo e o quanto o material deformou plasticamente após o ensaio.

Os corpos possuem geometria com base quadrada de arestas de aproximadamente 12,5mm e altura de aproximadamente 25mm. A altura é sempre o dobro da aresta da base (figura 15).

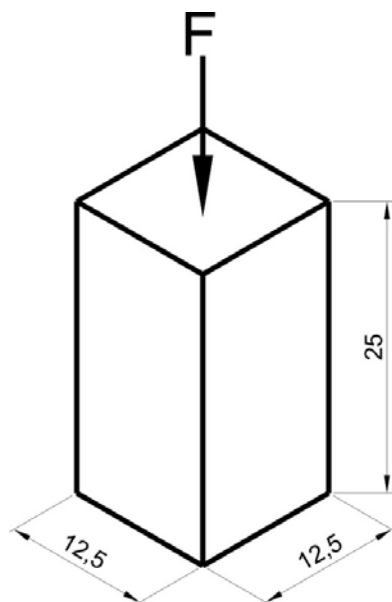


Figura 15 - Geometria do Corpo de Prova para ensaio de fluência.

O ensaio foi realizado em máquina de ensaio universal com taxa de carregamento inicial de 20 N/s e manutenção de 5MPa de tensão de compressão durante 35940 segundos.

$$\varepsilon_t = \frac{d_t}{h_0} \times 100 [\%] \quad (3.4)$$

Onde  $\varepsilon_t$  é a deformação específica (em %) no instante t (segundos),  $h_0$  é a altura inicial do corpo de prova antes do ensaio (em mm), e  $d_t$  é deformação do corpo de prova (em mm) no instante t (segundos) durante o ensaio.



### 3.3.5 Ensaio de Confiabilidade (módulo de Weibull)

A medição da resistência de uma série de corpos cerâmicos resulta, tipicamente, num considerável espalhamento dos valores de resistência (44). Este comportamento é explicado qualitativamente como resultado do espalhamento do tamanho dos defeitos responsáveis pela ruptura. A existência desse espalhamento possui importantes conseqüências: primeiro, a decisão de qual valor de resistência que pode ser seguramente utilizada em projetos (esse valor é evidentemente menor que a média da resistência medida); segundo, a probabilidade de ruptura de um corpo grande é maior que o de um corpo pequeno sob as mesmas condições de tensão devido à maior probabilidade de haver defeitos maiores em corpos de maior volume. O Módulo de Weibull é um meio de descrever estes efeitos quantitativamente e de incorporá-los no método de se projetar com segurança. A estatística de Weibull é uma forma estatística de tratar valores que seguem o modelo de “elo mais fraco” no qual a ruptura de um simples elemento de um corpo provoca a ruptura de todo o corpo.

Comparado com a distribuição Gaussiana (Normal), a distribuição estatística de Weibull possui uma forma mais apropriada de tratamento para pequenos valores de resistência considerando a variável volume. Dessa forma, a distribuição de Weibull é usada para cálculos de probabilidade de falha para pequenas tensões e volumes variáveis.

A análise estatística de Weibull para rupturas se baseia no modelo de ruptura pelo “elo mais fraco” do corpo. A resistência média é determinada supondo uma função distribuição e considerando a variável volume (quanto maior o corpo, maior a probabilidade de existir defeitos críticos). O modelo de ruptura pelo elo mais fraco é baseado na idéia de que a ruptura em qualquer defeito crítico leva à total ruptura do corpo supondo uma distribuição homogênea dos defeitos por todo o volume do corpo.

Da distribuição estatística de Weibull (equação 3.5), obtemos o módulo de Weibull ( $m$ ), que indica o quanto o processamento é reprodutível ou confiável. Matematicamente, o módulo de Weibull ( $m$ ) é a inclinação da reta da equação:

$$\ln(\ln(1/S)) = \ln(V/V_0) + m \times \ln(\sigma/\sigma_0) \quad (3.5)$$

Onde  $S$  é a probabilidade de sobrevivência,  $V$  é o volume do corpo sob tensão,  $\sigma$  é a tensão aplicada,  $m$  é o Módulo de Weibull e  $\sigma_0$  e  $V_0$  são constantes paramétricos de normalização.

Em outras palavras, quanto menor o espalhamento, maior é a inclinação (maior  $m$ ) da reta e, portanto, mais confiável é o corpo analisado. Quanto maior o espalhamento, menor é a inclinação da reta (menor  $m$ ) e, portanto, menos confiável é o corpo em questão.

### 3.3.6 Resistência ao Início de Propagação de Trinca – Ensaio de $K_{Ic}$

A tenacidade de um material é dividida em resistência ao início de propagação de trinca, medida pelo fator de intensificação de tensão  $K$ , e resistência à propagação da trinca, medida pela energia de fratura  $\gamma_{wof}$ . O fator de intensificação de tensão é medido de acordo com o tipo de sollicitação: à tração ( $K_{Ic}$ ), ao cisalhamento ( $K_{IIc}$ ) e ao rasgamento ( $K_{IIIc}$ ).

Usualmente, a resistência ao início de propagação de trinca é medida referente à tração. Os ensaios de  $K_{Ic}$  são classificados em dois tipos (55): Entalhe (SEPB – Single Edge Precracked Beam, SENB - Single Edge Notched Beam (56, 57), CNB – Chevron Notched Beam, SCF – Surface Crack in Flexure) e Indentação (55, 58) (IS – Indentation Strength, IF – Indentation Fracture).

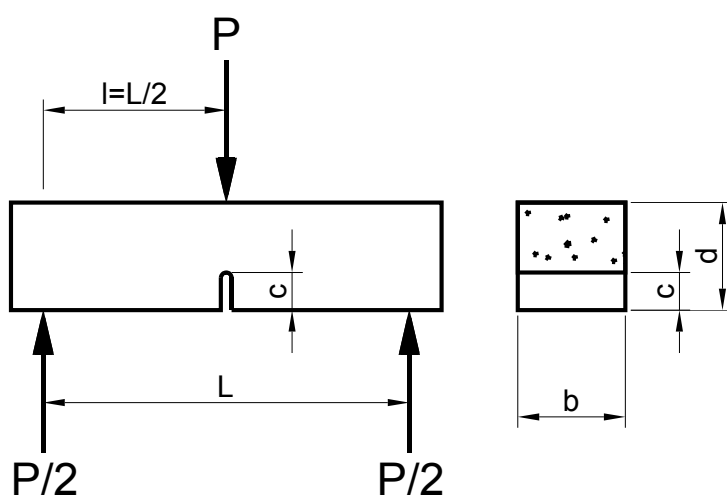


Figura 16 - Geometria das amostras para ensaio de  $K_{Ic}$ .

No presente estudo, optamos pela técnica do entalhe simples (SENB) (56, 57) pela facilidade de preparação de amostras e simplicidade na determinação de  $K_{IC}$ , sem, contudo prejudicar os resultados. Os corpos possuem uma geometria de uma barra de seção transversal retangular com um entalhe de 0,3mm de espessura como mostra a figura 16.

$$K_{IC} = \frac{3P_{m\acute{a}x} \times L}{2bd^2} Y_c \sqrt{c} \quad (3.6)$$

$$Y_c = 1,99 - 2,47 \left(\frac{c}{d}\right) + 12,97 \left(\frac{c}{d}\right)^2 - 23,17 \left(\frac{c}{d}\right)^3 + 24,8 \left(\frac{c}{d}\right)^4 \quad (3.7)$$

Onde  $P_{MAX}$  é a força máxima atingida durante o ensaio (em N), L é a distância entre apoios (em mm), b é a largura do corpo (em mm), c é a profundidade do Entalhe (em mm), d é a altura do corpo (em mm), e  $Y_{(c)}$  é o coeficiente que depende da geometria do entalhe.

Corpos de prova com espessura (b) muito fina se aproximam do comportamento de tensão plana devido à liberdade das laterais se deformarem plasticamente (57). Em corpos espessos o efeito da deformação plástica das laterais é menos significativo, portanto, o corpo se comporta com deformação plana. Para avaliar  $K_{IC}$  devemos garantir que o comportamento mecânico seja de deformação plana, para isso o corpo de prova deve ser suficientemente espesso e, portanto, atender à equação:

$$b \geq 2,5 \left(\frac{K_{IC}}{\sigma_f}\right)^2 \quad (3.8)$$

As amostras para  $K_{IC}$  foram preparadas da mesma forma que as amostras preparadas para o ensaio de flexão. Após a cura, foi realizado um entalhe em cada corpo de prova de acordo com a figura 17.



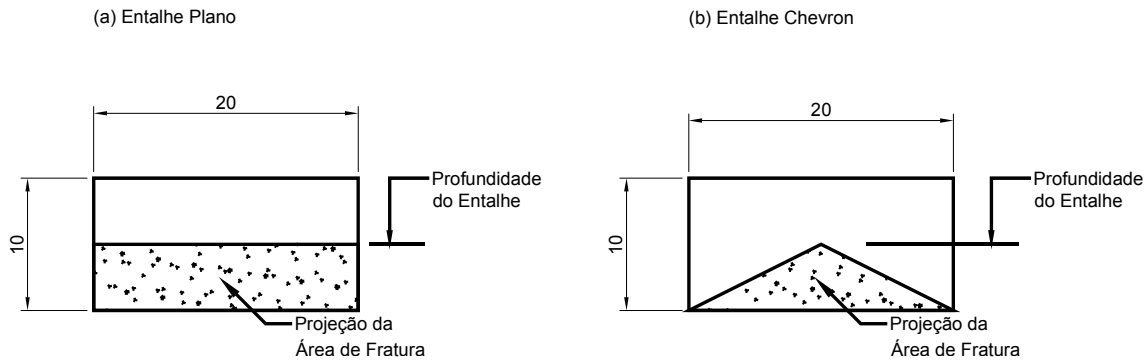
Figura 17 - Entalhe para determinação de  $K_{Ic}$  pelo ensaio de SENB.

### 3.3.7 Energia de Fratura - $\gamma_{wof}$

O ensaio de Energia de Fratura ( $\gamma_{wof}$ ) foi realizado através do controle da propagação da trinca em ensaio de flexão a três pontos (57) de corpos de prova com entalhes como mostra a figura 18. Para sua medida, a propagação da trinca deve ser estável, ou seja, sem quedas bruscas de tensão, pois essas quedas retiram informações da energia gasta durante a propagação da trinca.

Esse controle da propagação da trinca depende da velocidade do ensaio, da geometria e dimensões do corpo de prova e da geometria do entalhe (plano ou Chevron). A trinca se propagará mais estavelmente em:

- Corpos com geometria e condições que o tornem menos rígido (desse modo o sistema armazena menos energia elástica, e, portanto, menor é o risco dessa energia se propagar instavelmente);
- Velocidades baixas (tempo necessário para que a energia fornecida se transforme em superfície de fratura, caso contrário, o sistema armazena na forma de energia elástica);
- Geometria de entalhe favorável à contenção da trinca (entalhe Chevron, à medida que a trinca se propaga, maior é a energia necessária para propagá-la).



**Figura 18 - Detalhe (vista após a ruptura) dos entalhes: (a) plano e (b) Chevron.**

Devido às acomodações do sistema o início da curva apresenta um comportamento diferente do comportamento elástico. Para quantificar a energia gasta no processo de ruptura, é necessário corrigir o início da curva, adequando-a para o comportamento elástico, ou seja, o início da curva deve ser uma reta com a inclinação ditada pela elasticidade do material.

Os ensaios foram realizados na máquina de ensaio universal de marca Emic modelo DL2000 (Laboratório de Ciência dos Materiais – IFSC/USP) e na máquina de ensaio universal MTS modelo 810 (GEMM – UFSCar).

### 3.3.8 Ressonância Magnética Nuclear

Para evidenciar a presença das nanocamadas de água no gesso, foi realizado um experimento de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) do Deutério  $^2\text{H}$ .

O núcleo de certos elementos e isótopos comporta-se como se fossem ímãs precessionando em torno de um eixo. Alguns núcleos como o do hidrogênio comum e o do carbono 13 possuem essa propriedade. Quando se coloca um composto contendo átomos de  $^1\text{H}$  ou de  $^{13}\text{C}$  num campo magnético muito forte e simultaneamente se irradia o composto com energia eletromagnética, os núcleos podem absorver energia num processo denominado ressonância magnética. A energia eletromagnética (radiação) utilizada no espectrômetro de RMN é a radiofrequência (rf), de comprimento de onda altíssimo (da ordem de metros) e baixa energia (da ordem de  $10^{-6}$  kcal/mol). A absorção desta radiação pelos núcleos desses elementos é quantizada e produz um espectro característico. Esta absorção não ocorre a menos que a frequência da radiação e a intensidade do campo

magnético tenham valores bem definidos. Os espectrômetros permitem medir a absorção de energia pelos núcleos de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$ , além do núcleo de outros elementos. Estes instrumentos trabalham com um campo magnético muito forte, capaz de provocar complicações numa pessoa que tenha um marcapasso e trabalhe muito perto do aparelho de RMN.

Os aparelhos de RMN  $^1\text{H}$  em geral utilizam ímãs supercondutores com campos magnéticos muito intensos e pulsos curtos de radiação de radiofrequência, que provocam a absorção de energia pelos núcleos de  $^1\text{H}$ , todos ao mesmo tempo, quando ocorre a ressonância. A excitação dos núcleos provoca um fluxo de pequena corrente elétrica numa bobina receptora que envolve a amostra. O instrumento então amplifica a corrente e exibe o sinal (um pico ou uma série de picos) no computador, que então efetua a promediação dos sinais e depois um cálculo matemático (transformada de Fourier), exibindo um espectro legível.

O deutério  $^2\text{H}$  das moléculas rigidamente ligadas ao material sólido apresenta um espectro de intensidade constante numa larga faixa de valores de frequência. Já o espectro do deutério  $^2\text{H}$  de moléculas livres apresenta alta intensidade, na forma de um pico, em uma pequena faixa de valores de frequência. Isso se deve ao fato das moléculas rigidamente presas não conseguirem se orientar com o campo magnético, o  $^2\text{H}$  ressoa de acordo com a orientação da molécula, abrangendo, portanto uma ampla faixa de valores de frequência e as moléculas livres conseguem se orientar e todas ressoam numa faixa pequena de frequência, formando um pico com alta intensidade. O formato do espectro depende da escala de tempo e geometria do movimento molecular definido, nesse caso, pelo par quadripolar  $\nu_Q = 213$  kHz e parâmetro de assimetria  $\eta = 0,112$  (59). Entretanto, mesmo para moléculas cristalinas de óxido de deutério ( $\text{D}_2\text{O}$ ) às temperaturas usuais ( $<100^\circ\text{C}$ ), as moléculas de água podem rotacionar  $180^\circ$  em torno do seu eixo de simetria  $\text{C}_2$  (60). Tal movimento rotacional ocorre entre dois potenciais separados por uma pequena barreira energética. No caso onde a velocidade de tais rotações é muito mais alta que o par quadripolar (limite de troca rápida), o espectro apresenta um formato caracterizado por  $\nu_Q = 174$  kHz e  $\eta = 1$  (59). Se o movimento rotacional da água é isotrópico, no limite de troca rápida, o espectro resulta em uma típica linha gaussiana (ou de Lorentz) numa faixa menor que 1 kHz. Com isso, torna-se possível

diferenciar o movimento isotrópico das moléculas de água livre daquelas moléculas rígidas.

Para analisar o hidrogênio da água rigidamente presa à superfície do cristal foi necessário diferenciá-lo do hidrogênio da água da estrutura cristalina do DH, que também está rígida dentro da estrutura. Então, um pó de gesso hidratado com H<sub>2</sub>O foi seco a 60°C durante 24h para retirada da “água livre” do pó. Depois de seco, esse pó foi então umedecido com Água Deuterada D<sub>2</sub>O e compactado a 90MPa para formar cilindros de 4 mm de diâmetro por 7 mm de comprimento. Desse modo, a água superficial (D<sub>2</sub>O) é diferenciada da água interna do cristal (água estrutural), possibilitando a análise apenas da água da superfície do cristal. Como o ensaio foi realizado logo após a preparação da amostra e juntamente com uma amostra de controle sob mesmas condições e não houve alteração nas intensidades apresentadas, a possibilidade de troca química entre o deutério da água adicionada e o hidrogênio da água estrutural é baixa (61).

Os ensaios foram realizados em um espectrômetro “Varian Inova” a uma frequência de 61,4Hz usando uma cabeça de sonda da Doty Scientific Instruments. Foi utilizada nas medidas uma seqüência padrão quadripolar de eco-pulsos com  $\pi/2$ , 2,0 $\mu$ s de comprimento de pulso e um reciclo a cada 2s.

### 3.3.9 Espectroscopia de Impedância

O método de espectroscopia de impedância é muito utilizado na caracterização elétrica de materiais sólidos e líquidos. Consiste na aplicação de um sinal elétrico alternado (tensão ou corrente) sobre uma amostra previamente preparada, e a consequente obtenção da resposta que a amostra fornece ao estímulo aplicado (corrente ou tensão).

A relação entre o sinal aplicado e a resposta, no domínio da frequência, é definida como impedância complexa. O conceito de impedância foi primeiramente desenvolvido por Oliver Heaviside, na década de 1880. Podemos fazer a representação da impedância na forma complexa:

$$Z = R + iX = \frac{\dot{V}}{i} \quad (3.9)$$

O tratamento dos dados obtidos por espectroscopia de impedância é feito, geralmente, fazendo-se o gráfico da parte imaginária (em módulo) em função da parte real da impedância (Cole – Cole ou Nyquist) (62).

Para ilustrar o procedimento de tratamento dos dados, vamos considerar um circuito RC. A impedância do circuito é:

$$Z_{rc} = \frac{R}{1+(RC\omega)^2} - j \frac{R^2 C \omega}{1+(RC\omega)^2} \quad (3.10)$$

Derivando a parte imaginária (em módulo) em relação à  $\omega$  e igualando a zero, obtemos o ponto de máximo no gráfico de Cole – Cole:

$$\omega = \frac{1}{RC} = \frac{1}{\tau} \quad (3.11)$$

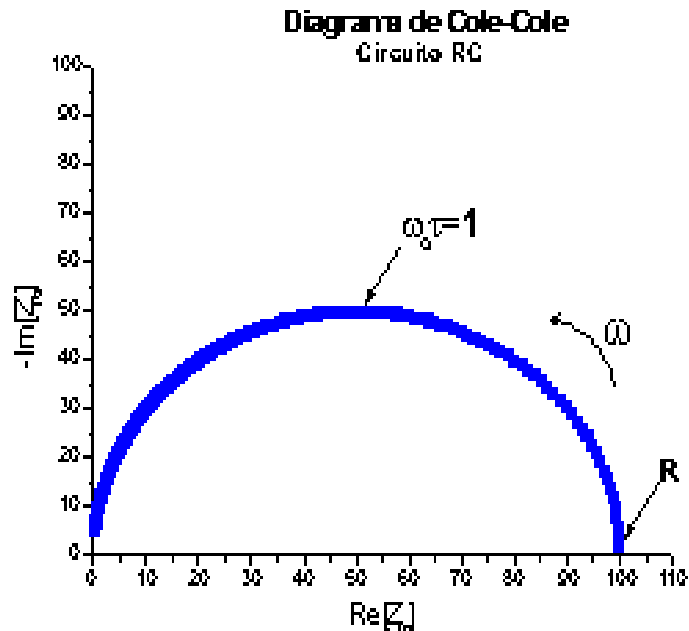


Figura 19 - Diagrama de Cole-Cole – exemplo: circuito RC.

O valor de  $R$  é obtido fazendo-se o limite de  $Z_{rc}$  quando  $\omega$  tende a zero. Portanto, basta analisar o gráfico de Cole-Cole para obter o tempo de relaxação, a resistência e por consequência, a capacitância do circuito.

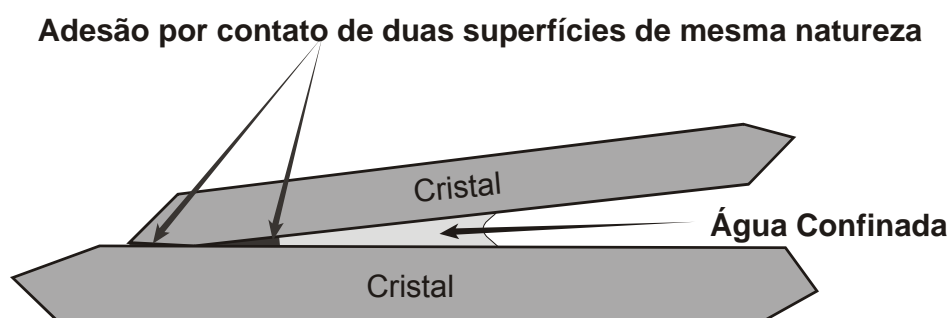


Nas medidas elétricas realizadas utilizamos um impedancímetro (Solartron SI 1260) que cobre uma faixa de frequência de 1Hz até 13MHz.

Nos gráficos obtidos, nem sempre temos um semicírculo centrado sobre o eixo dos reais. Esse fato se deve à heterogeneidade da amostra. A composição varia de grão para grão e também ao longo do contorno de grão.

#### 4 Adesão Inter cristalina dos Cristais de DH

Devido à natureza hidrofílica dos cristais de DH, acreditamos que as ligações formadas entre as superfícies de contato entre cristais (figura 20) são do mesmo tipo das ligações que unem as camadas de sulfato de cálcio dihidratado que formam o cristal de DH, ou seja, do tipo Ligações de Hidrogênio (11, 26, 27, 9, 28). Além disso, os pequenos espaços formados entre as duas ou mais superfícies hidrofílicas dos cristais é um ambiente propício para a existência da água confinada (figura 20). Portanto, acreditamos que a adesão entre as superfícies dos cristais recebe uma significativa contribuição da água confinada.



**Figura 20 - Adesão por contato entre superfícies hidrofílicas e o pequeno espaço entre duas superfícies hidrofílicas propicia a existência da água confinada que contribui fortemente para a adesão inter cristalina do material conformado.**

A água confinada possui comportamento distinto da água livre (31, 32) e na temperatura ambiente tem comportamento vítreo proporcionando adesão entre as superfícies entre as quais está confinada. Portanto, quaisquer fatores que perturbem as ligações de hidrogênio ou perturbem as características da água confinada, interfere no comportamento mecânico do gesso conformado.

## 4.1 Existência de Água Confinada entre as superfícies dos cristais de DH

### 4.1.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Para efeito de comparação entre amostra úmida e seca, o espectro da amostra de DH conformada através do método EDD (compactação do DH umedecido com D<sub>2</sub>O) é mostrado na figura 21a. O espectro da amostra úmida (wet) mostra um formato composto por um pico (linhas vermelhas) e uma faixa larga de valores de frequência. A presença de um pico (narrow line) indica que há uma significativa fração de água que executa movimento isotrópico na amostra. Isto significa que, na temperatura ambiente, estas moléculas comportam-se como “água livre”. Observando atentamente esse pico, verificamos que ele varre uma pequena faixa de frequência (~1kHz), o que mostra que há certa restrição para estes movimentos, provavelmente devido às fracas interações com superfície hidrofílica. Por outro lado, há também uma fração de água deuterada (óxido de deutério) ligada rigidamente ao sólido, apresentando um espectro de intensidade constante numa larga faixa de frequência. Durante a secagem, como mostra a “broad line” da figura 21b, esse espectro pode ser caracterizado por  $\nu_Q = (174 \pm 2)$  kHz e  $\eta = (1,00 \pm 0,02)$ . Como mencionado acima, isso é típico para moléculas rigidamente ligadas, mostrando que uma porcentagem de moléculas de água comporta-se como moléculas rígidas na amostra.

O pico reduz sua intensidade e praticamente desaparece após 85 minutos de secagem a 50 °C (dry) e o restante do espectro se mantém com a mesma intensidades constante numa larga faixa de valores de frequência (figura 21a – superior direita). Esse resultado demonstra que existe uma quantidade de água rigidamente ligada à superfície do material e, portanto, sua capacidade de evaporação é anulada. Acreditamos que essa água rígida é a água confinada entre as superfícies dos cristais (figura 21a) e que é responsável por contribuir fortemente com a adesão entre cristais de DH. A presença de água “livre” nos interstícios afasta, por capilaridade, os cristais, reduzindo a superfície de contato entre os cristais e a região de água confinada. Portanto a força de adesão é menor com o aumento da umidade do gesso conformado.

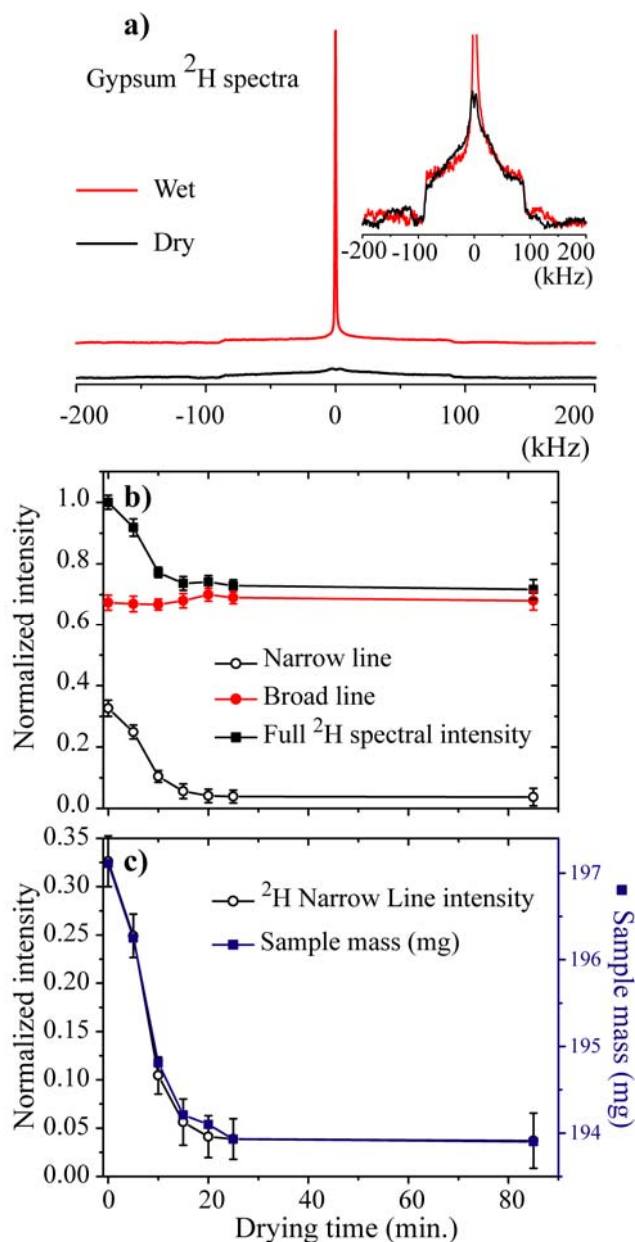


Figura 21 - Espectro de RMN do  $^2\text{H}$  no gesso: a) Figura superior com pico: espectro de  $^2\text{H}$  do DH umedecido com Deutério  $\text{D}_2\text{O}$ . Figura inferior sem pico: espectro do  $^2\text{H}$  da água da superfície dos cristais (amostra seca). Linha vermelha: espectro da amostra úmida, e linha preta: espectro da amostra após 85 minutos de secagem a  $50^\circ\text{C}$ . Figura superior direita: aumento de escala para visualizar o espectro da amostra seca. b) Intensidade relativa (áreas) de contribuição da “narrow line” (referente ao  $^2\text{H}$  da água livre) e da linha “broad line” (referente ao  $^2\text{H}$  da água rígida) para o espectro de RMN. c) O decréscimo da intensidade relativa da “narrow line” (água livre) acompanha a perda de água na amostra. Espectroscopia realizada pelo Prof. Dr. Eduardo R. de Azevedo.

Através do espectro de  $^2\text{H}$ , também é possível estimar a quantidade relativa de água livre intersticial tomando as áreas relativas entre a “broad line” e “narrow line”. A figura 21b mostra o efeito da secagem da amostra a  $50^\circ\text{C}$  no espectro de RMN de  $^2\text{H}$ . A intensidade da água livre, “narrow line”, decresce em função do período de secagem, enquanto a intensidade da água rígida, “broad line”, se mantém praticamente constante. Nesta curva, a área total do espectro antes do procedimento de secagem foi usada para normalizar os dados. Então, a diminuição da área total do espectro indica a perda de água na amostra. Entretanto, há uma forte correlação entre a diminuição do sinal da água “livre” e a perda de massa da amostra durante a secagem, figura 21c, confirma que apenas a água livre é removida da amostra durante a secagem.

As moléculas de água se comportam de acordo com a força da ligação, ou seja, quanto mais forte a interação, menor é a mobilidade da molécula de água. No caso da ressonância magnética, medimos o tempo de relaxação do  $^2\text{H}$  (figura 22) em se alinhar quando aplicado a ele um campo magnético. Para distinguir o hidrogênio da água estrutural e o hidrogênio da água que fica fora da rede cristalina do DH, as amostras foram conformadas com água destilada (método UCOS) e depois de sua cura, os corpos foram imersos em água deuterada ( $\text{D}_2\text{O}$ ). Foi medida então a resposta dessa água que fica na superfície e na interface dos cristais de gesso (água confinada). Uma amostra foi mantida úmida e a outra foi seca (retirada da água livre – “bulk water”).

Observam-se na figura 22 que os tempos de relaxação da água rígida são as mesmas para amostra seca e para a amostra úmida, ou seja, o comportamento da água rigidamente ligada à superfície do cristal comporta-se da mesma maneira, independente de haver mais água nos interstícios. No caso da amostra seca, só conseguimos medir os tempos de relaxação da ligação forte, pois não há ligação fraca pela ausência da água líquida. Já na amostra úmida, existe outra curva de mesmo formato, porém deslocada para tempos mais curtos, o que indica que são ligações mais fracas, portanto, menores tempos de relaxação.

Podemos concluir então que a água rígida (água confinada e água adsorvida na superfície) possui um comportamento (elétrico e magnético) constante independente da presença de água líquida (bulk water).

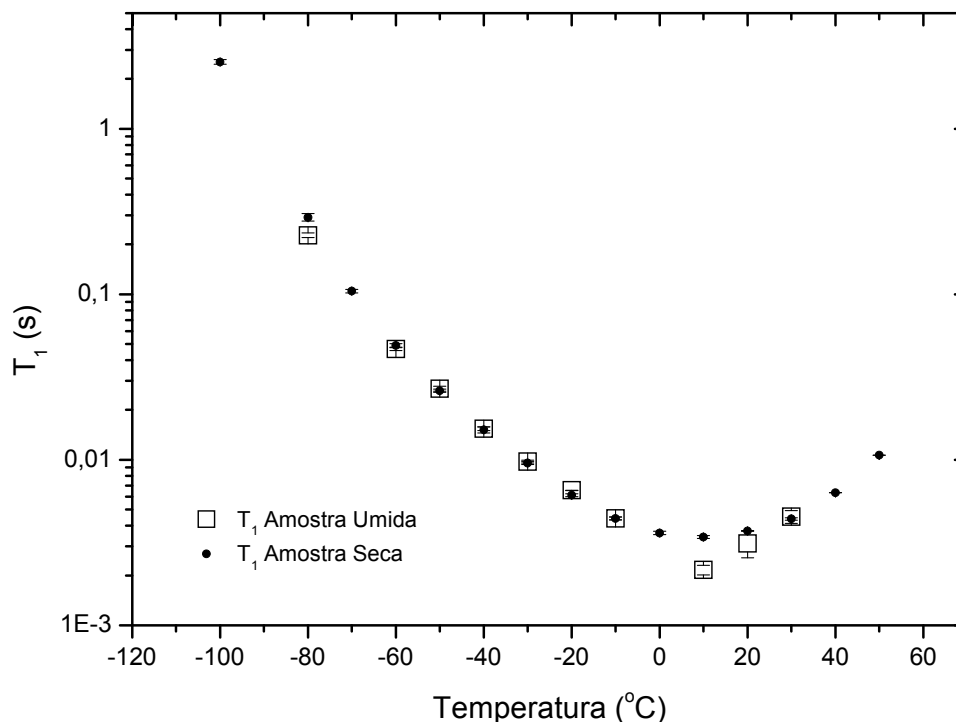


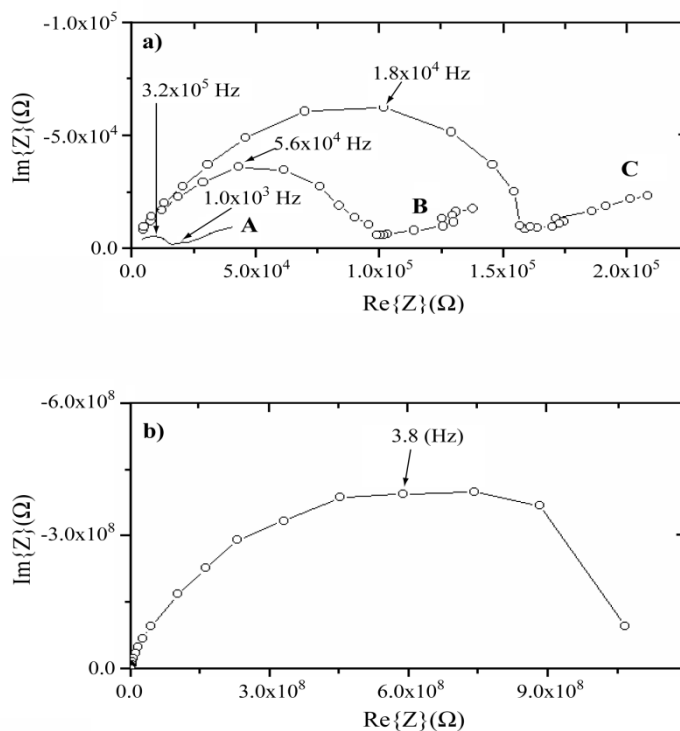
Figura 22 - Os tempos de relaxação da água rigidamente ligada na ausência de umidade (amostra seca) são iguais aos tempos de relaxação da água rigidamente ligada na presença de água líquida (amostra úmida). Portanto, independente da quantidade de água (ou da espessura das camadas de água sobre a superfície hidrofílica), o comportamento (tempo de relaxação) das moléculas rigidamente ligadas não muda. Espectroscopia realizada pelo Prof. Dr. Eduardo R. de Azevedo.

#### 4.1.2 Comportamento Elétrico da Água sobre a Superfície dos Cristais de DH

O ensaio de Espectroscopia de Impedância foi precedido pela medida da resistividade elétrica de monocristais de gesso provenientes dos depósitos minerais de gesso de Araripina no sertão de Pernambuco. Constatamos que esses cristais são isolantes elétricos, resistividade  $\rho \geq 10^{14} \Omega\text{m}$ . Portanto, por serem isolantes elétricos, qualquer condutividade elétrica envolvendo cristais de gesso deve ser atribuída à água presente entre as superfícies dos cristais ou nos poros da microestrutura do material.

As amostras de gesso, DH, foram preparadas através do processo UCOS e medidas em três fases do processamento: antes da hidratação, após a hidratação e outra após secagem. Estas medidas elétricas foram obtidas com auxílio de um impedancímetro Solartron que mede simultaneamente as impedâncias elétricas capacitivas e resistivas num intervalo de frequências de  $10^{-4}$  a  $10^6$  Hz. Em geral a resposta de um dado material se apresenta como um arco de círculo onde o seu máximo corresponde ao tempo de relaxação característico do material. Por exemplo, na água livre o tempo de relaxação elétrico para orientação dipolar é próximo de  $10^{-5}$  s, enquanto para a água confinada pode atingir vários segundos.

A figura 23a mostra o espectro de impedância complexo da amostra de gesso nos três estágios. Antes da hidratação, curva A, o arco de mais alta frequência e menor resistência corresponde à água líquida (bulk water) e o segundo arco dessa mesma curva corresponde ao contato da água com os eletrodos de prata da amostra. Os arcos B e C, medidos após o processo de hidratação (não há mais água líquida) são constituídos, cada um deles, por dois arcos, sendo que os arcos incompletos correspondem ao contato com os eletrodos de prata. Notar que os arcos principais correspondem à água sobre e entre a superfície dos cristais. Neste caso, a frequência correspondente aos máximos é bem menor, indicando que a água sobre a superfície dos cristais não se orienta tão rapidamente quanto na água líquida. A figura 23b refere-se a uma amostra mais seca do que as anteriores indicando que, após a secagem, restam apenas moléculas rigidamente ligadas à superfície desses cristais. Portanto, as películas de água mais próximas da superfície se orientam em campos elétricos de menor frequência, ou seja, estão mais rigidamente ligadas à superfície dos cristais.



**Figura 23 - A espectroscopia de Impedância sobre o gesso demonstra que o tempo de relaxação da água aumenta conforme o material possui menor umidade: a) Corpo de prova A antes da hidratação; B e C Corpo de prova semi seco. b) Corpo de prova mais seco. Espectroscopia de Impedância realizada pela aluna de iniciação científica Marisley H. Almeida.**



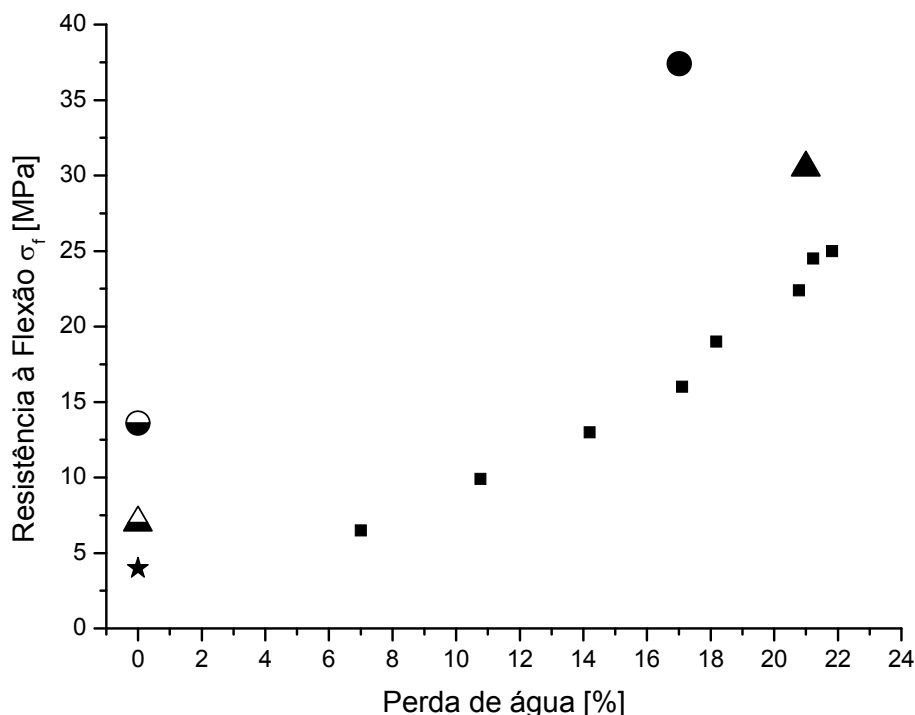
## 4.2 Contribuição da Água Confinada na Resistência Mecânica do DH

### 4.2.1 Efeito da Secagem Sobre a Resistência Mecânica

Os ensaios de resistência mecânica (figura 24) foram realizados em corpos de prova ( $70 \times 30 \times 15 \text{ mm}^3$ ) conformados pelo método UCOS. Tal método consiste no umedecimento do pó de HH ( $\approx 50\text{g}$ ) por aspersão de água ( $\approx 10\text{g}$ ) seguido de homogeneização e compactação a uma pressão uniaxial de 10MPa dentro de um molde metálico. Após a retirada do molde, cada corpo de prova foi pesado e introduzido num recipiente hermeticamente fechado, dentro do qual ocorreu a reação de hidratação. Duas horas após a moldagem, o corpo de prova foi retirado do recipiente e novamente pesado, quando se observou perda de água.

Os corpos foram então gradativamente secos e pesados e desta forma foi possível seguir a perda de água dos corpos em virtude do processo de secagem. A perda de água foi expressa em % da água contida no corpo logo após a prensagem. Observação: a água não foi expulsa durante a prensagem.

A figura 24 mostra o efeito da secagem (% da água perdida) sobre a resistência mecânica à flexão,  $\sigma_f$ , em MPa. A perda de água resulta em aumento da resistência mecânica à flexão ( $\sigma_f$ ) alcançando valores em torno de 25MPa (equivalente a  $\sigma_c=82\text{MPa}$  de resistência à compressão), ou seja, a perda de água não estrutural torna a força de adesão entre os cristais progressivamente maior, conforme mostra a figura 24 (quadrados). Na secagem em temperaturas superiores a  $63^\circ\text{C}$  (63) o equilíbrio da reação de hidratação (equação 2.1) começa a se deslocar para o sentido inverso, o de desidratação, quando ocorre perda de água estrutural e desintegração do cristal. Segundo PUTNIS et al. (63), a taxa de desidratação é muito baixa em temperaturas abaixo de  $70^\circ\text{C}$  e a desidratação é rápida em temperaturas acima de  $100^\circ\text{C}$ .



**Figura 24 - Resistência mecânica à flexão,  $\sigma_f$ , dos corpos de prova de DH com a perda da água ao longo do processo de secagem (em % da água adicionada ao hemihidrato) – Quadrados: evolução da resistência à flexão com a secagem do material; Estrela: corpo de prova encharcado com água após a secagem final; Triângulo preenchido: corpo de prova hidratado dentro do molde, seco e ensaiado; Triângulo semi-preenchido: corpo de prova hidratado dentro do molde, seco, ensaiado após encharcar o corpo de prova; Círculo preenchido: corpo de prova hidratado dentro do molde por solução de sulfato de potássio e ensaiado seco. Círculo semi-preenchido: corpo de prova hidratado dentro do molde por solução de sulfato de potássio, seco e ensaiado após encharcamento com água.**

Mesmo depois de seco, se o corpo de prova for mergulhado em água, a resistência,  $\sigma_f$ , retorna ao valor anterior à secagem (perda de água igual a zero), como mostra a figura 24 (estrela), isto é, parte da sua resistência mecânica é perdida pela presença de água nos poros do material. Isso ocorre devido à pressão capilar da água afastar os cristais reduzindo as superfícies de contato e, portanto, provocando a redução das forças de adesão.

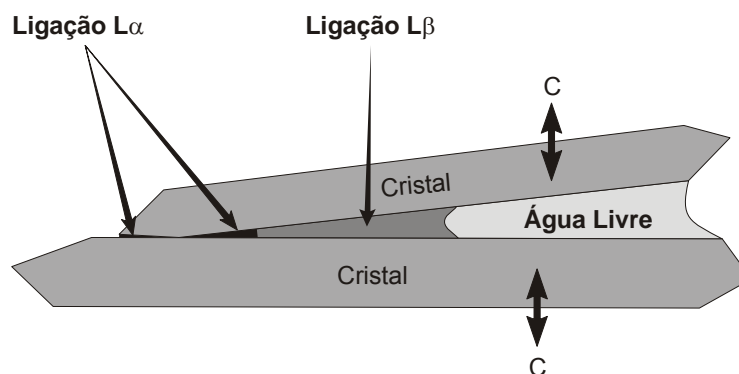
Quando a hidratação ocorre no interior do molde (figura 24 – triângulos e círculos), o valor de  $\sigma_f$  do corpo de prova aumenta para próximo de 30 MPa (triângulo) e decai para 7,0 MPa quando esse corpo é encharcado (triângulo semi-preenchido). A condição de hidratar dentro do molde impede que o corpo expanda à medida que os cristais de DH crescem provocando mais contatos entre cristais e maior empacotamento dos cristais de DH, portanto, maior resistência mecânica.

Quando substituímos a água por uma solução de sulfato de potássio e mantemos o corpo no interior do molde até ocorrer a hidratação (representados aqui por círculos na figura 24), a resistência do corpo seco aumenta para 37,5 MPa (círculo) e, quando encharcado, a resistência cai para 12,5 MPa (círculo semi preenchido).

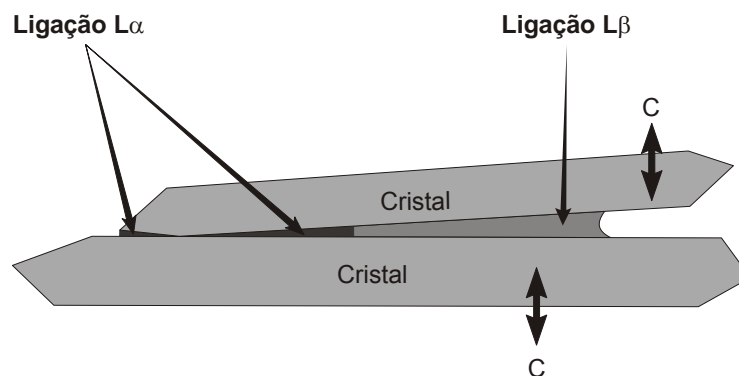
Segundo Hribar et al (2002), o íon potássio provoca um aumento da média das ligações de hidrogênio na água confinada, proporcionando maior força coesiva na água confinada entre os cristais, gerando portanto, maior resistência mecânica. Além disso, o íon potássio muda o hábito cristalino do DH para plaquetas, permitindo o maior grau de empacotamento dos cristais e, conseqüentemente, mais ligações intercristalinas e maior resistência mecânica.

Para que um material possua resistência mecânica suficiente para manter sua forma, é necessário que existam coesão entre os grãos que o compõem. No caso do DH, acredita-se que a adesão entre cristais se deve principalmente à fina camada de água confinada entre cristais, que se comporta como um vidro aderindo os cristais de DH, e às forças atrativas que ocorrem no contato entre superfícies dos cristais. A adesão por forças de van der Waals é pouco significativa, pois, sendo de natureza elétrica, é fortemente reduzida pela elevada constante dielétrica da água.

Os resultados expressos na figura 24 mostram que, entre os cristais dos corpos de prova secos, coexistem dois tipos de força, uma de maior intensidade que resiste à pressão capilar da água de encharcamento e outra, de menor intensidade, que não resiste. Tais forças serão representadas por  $L\alpha$  e  $L\beta$ , respectivamente, como está mostrado nas figuras 25 e 26.



**Figura 25 - Representação esquemática da água entre dois cristais de sulfato de cálcio para material encharcado de água. As setas C são correspondentes às forças de interação com o restante dos cristais do corpo de prova.**



**Figura 26 - Representação esquemática da água entre dois cristais de sulfato de cálcio para material seco. As setas C são correspondentes às forças de interação com o restante dos cristais do corpo de prova.**

A figura 26 representa a aproximação entre cristais devido à perda da água livre (“bulk water”) permitindo que as ligações do tipo  $L\beta$  aumentem. Atribuímos a resistência mecânica à adesão por nanocamadas de água entre os cristais como mostra a figura 25 e 26.

Deve-se estar atento que, mesmo em temperaturas de secagem próximas a  $70^{\circ}\text{C}$ , a água confinada entre os cristais não evapora devido à sua baixa pressão de vapor, que é menor que a da água livre. Portanto, a água confinada se mantém presente entre os cristais mesmo após a evaporação da água livre quando o material é submetido à secagem em temperaturas abaixo de  $70^{\circ}\text{C}$ . Por esta razão, após o processo de secagem o gesso conformado não está totalmente seco.

Os resultados acima descritos nos permitem concluir que o gesso conformado seco apresenta maior resistência mecânica do que o gesso encharcado e que o encharcamento leva à separação dos cristais devido à pressão capilar da água livre nos poros (“bulk water”). A razão pela qual a força de adesão não atinge seu valor máximo (ligações  $L\alpha$  que possuem posições de menor energia) deve-se às condições de contorno impostas pelas forças aplicadas pelos demais cristais sobre o par de cristais em consideração. Essas forças são aquelas que levam à formação do sólido, isto é, qualquer mudança local acarreta mudanças no restante do sólido.

Em um experimento exploratório, o EDD possibilitou conformar corpos com somente ligações do tipo  $L_{\alpha}$ , isto é, um corpo de prova impossível de absorver água. Para isto o pó de cristais de dihidrato, DH, foi levemente umedecido com água deuterada ( $D_2O$ ) e altamente compactado (90 MPa durante doze horas) obtendo-se um corpo muito próximo da máxima densidade teórica do DH e com resistência à flexão igual a 43 MPa. Neste caso não há reação de hidratação, e a água introduzida é aquela necessária para formar água confinada entre os cristais. Com este material foi possível observar por NMR o comportamento rígido das moléculas de água deuterada entre os cristais exercendo o processo de adesão e o comportamento da água em excesso (água não confinada).

#### **4.2.2 Efeito da Microestrutura na Resistência Mecânica**

Corpos de gesso, quando hidratados dentro do molde possuem microestrutura diferente e conseqüentemente uma resistência distinta. Quando conformamos um corpo pelo método UCOS, sua resistência mecânica à flexão é de  $17,2 \pm 8$  MPa enquanto os corpos conformados pelo mesmo método, porém mantido sob pressão até a completa hidratação do HH, possuem resistência à flexão de  $34 \pm 3$  MPa. Dentro do molde, não há possibilidade de expansão do corpo, portanto, os cristais de DH crescem chocando entre si, o que induz à formação de cristais pequenos e com maior contato entre cristais. A combinação de uma microestrutura com granulometria mais fina e uma maior quantidade de ligações confere uma resistência mecânica extra ao corpo.

Complementarmente ao estudo acima descrito, a presença de sulfato de potássio muda o hábito do crescimento dos cristais durante a pega do gesso. O sulfato de potássio induz à formação preferencial de cristais na forma de placas. Esse formato propicia uma resistência maior do material quando comparado àqueles que possuem apenas cristais alongados, portanto, como se observa na figura 24, a resistência é maior nos corpos cuja microestrutura seja formada por cristais na forma de placas.

### 4.2.3 Efeito de Aditivos (íons ou moléculas) na Resistência Mecânica

Se as películas de água estiverem presentes entre os cristais de DH (corpos secos), a resistência mecânica deve decair quando houver substâncias e/ou íons capazes de perturbarem as ligações de hidrogênio entre as moléculas de água desestruturando assim as camadas da água confinada (64). Esta afirmação baseia-se na necessidade de certo grau de estruturação das moléculas dessas camadas para que a adesão por tais películas seja forte. Portanto, para conhecer melhor as forças de adesão, o experimento (figura 27) foi planejado para garantir a existência de películas de água entre os cristais de DH.

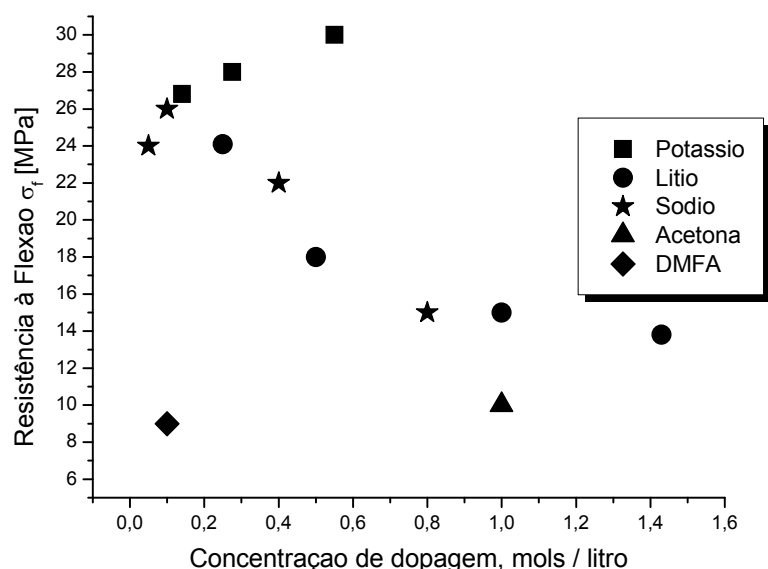


Figura 27 - Efeito da adição de íons e de moléculas orgânicas na água de hidratação do HH sobre a resistência mecânica,  $\sigma_f$ , dos corpos de prova secos de DH. Retângulos:  $K_2SO_4$ ; Triângulo: acetona; Losango: dimetilformamida; Estrela:  $Na_2SO_4$ ; Círculo:  $Li_2SO_4$ .

Tabela 2 - Energia das ligações de hidrogênio, em kcal/mol, entre compostos contendo oxigênio e nitrogênio.

Espécie	O-H---N	O-H---O	N-H---N	N-H---O
Energia de Ligação	7,0	5,0	3,0	2,0

Deve-se estar atento à concentração dos dopantes ser maior na água entre os cristais do que a da solução empregada no processo de umidificação do HH devido ao consumo de parte da água durante a hidratação e à redução da mesma pela evaporação durante a secagem. O losango mostra o forte efeito da dimetilformamida (DMFA), enquanto a acetona (triângulo na figura 27) necessitou de maior concentração para aproximadamente a mesma redução da resistência à flexão,  $\sigma_f$ . De fato, a energia da ligação de hidrogênio das moléculas de água com o nitrogênio do grupo amida é muito superior à das ligações entre moléculas de água ou com o oxigênio da acetona (tabela 2), isto é, uma parte das moléculas de água liga-se preferencialmente, por ligações de hidrogênio, às moléculas de DMFA e acetona desfazendo-se das ligações que existia entre moléculas de água.

O efeito dos íons,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ , de diferentes raios iônicos,  $r$ , sobre as ligações de hidrogênio entre as moléculas de água é proporcional à intensidade do campo elétrico,  $e$ , próximo à superfície do íon,  $e/r^2$ . A intensidade do campo apresenta valores semelhantes para o  $\text{Li}^+$  e  $\text{Na}^+$  enquanto o  $\text{K}^+$ , cujo raio é bem maior e menor campo, apresenta efeito promovedor de ligações de hidrogênio. Esses resultados (figura 27) mostram claramente que a intensidade da resistência à flexão diminui ao se reduzir a concentração das ligações de hidrogênio, pois enfraquece as ligações do tipo  $L_\beta$ .

Adicionalmente aos resultados apresentados acima, foram conformados corpos de prova pelo EDD. Através do EDD, a microestrutura permanece a mesma, independente da presença do sal durante a conformação. Os resultados apresentados na tabela 3 confirmam os resultados apresentados acima (figura 27).

**Tabela 3 - Efeito deletério do íon lítio e DMFA sobre a resistência à flexão de corpos conformados a partir do EDD. O íon sulfato é um promovedor de ligações de hidrogênio, portanto, aumenta a resistência à flexão do corpo.**

<b>Solução</b>	<b>Concentração [M]</b>	<b>Resistência à flexão <math>\sigma_f</math> [MPa]</b>
$\text{H}_2\text{O}$	-	22,56
$\text{K}_2\text{SO}_4$	0,5	25,89
$\text{Li}_2\text{SO}_4$	0,5	17,04
DMFA	0,5	17,36

Além do efeito desses sais, o ácido cítrico também reduz a resistência mecânica de cristais hidrofílicos como o HH. Empacotando o pó de HH $\beta$  úmido (a/g=0,07) a 250MPa de compressão uniaxial temos os seguintes resultados apresentados na tabela 4 a seguir:

**Tabela 4 - O ácido cítrico reduz a resistência mecânica do HH empacotados a 250MPa de compressão uniaxial.**

<b>Amostra</b>	<b>C [%wt]</b>	<b><math>\rho</math> [g/cm<sup>3</sup>]</b>	<b><math>\sigma_f</math> [MPa]</b>
<b>HH-H2O</b>	-	2,41	17 $\pm$ 3
<b>HH-Ac</b>	0,09	2,39	5,2 $\pm$ 1,6

Os íons citratos, provenientes da dissolução do ácido cítrico, ficam adsorvidos nas superfícies dos cristais (65) atrapalhando a adesão entre eles e afetando diretamente a resistência mecânica do material. Cabe lembrar que nessas condições de empacotamento, o corpo conformado possui uma pequena parcela de DH (cerca de 18%). Portanto, o efeito do hábito dos cristais de DH na resistência é baixo quando comparado com a diferença entre resistências dos corpos com e sem ácido cítrico.

Estes resultados nos permitem afirmar que a grande parte da adesão entre os cristais deve-se às propriedades características da água confinada entre os cristais. Na literatura as camadas de água com espessuras de até 1,5 nm caracterizam-se (através de experimentos de espalhamento de nêutrons) por suas ligações de hidrogênio mais estáveis, ou seja, possuem tempo de vida maior do que a da água livre que é da ordem  $10^{-12}$ s (37;). Portanto, acredita-se que a água confinada contribui para a adesão quando sua camada possui espessura menor que 3,0 nm. Assim, a presença de íons de baixo raio atômico e substâncias que desestruturam a água confinada afetam diretamente a resistência mecânica do material.



#### 4.2.4 Efeito da Temperatura sobre a Resistência Mecânica

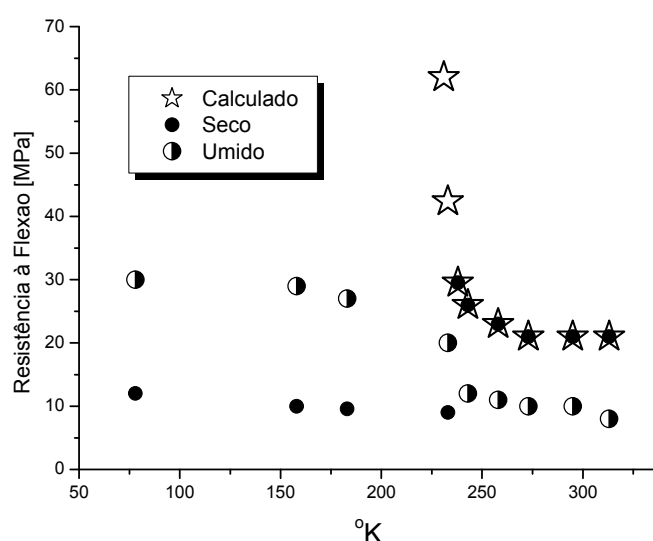
O efeito de temperaturas abaixo de 273°C sobre a água, devido às propriedades da água dependerem da pressão e temperatura (33; 34; 35; 37; 39; 41; 42; 40; 43; 36; 66), é uma matéria de grande interesse. O comportamento da água super-resfriada possui similaridade com o comportamento da água confinada e, em especial, a água confinada e a água super-resfriada sofrem uma transição de fase a 228K (-45°C), conhecida como transição fraco-forte. Tal transição pode ser analisada como um deslocamento da temperatura de congelamento da água sem que ocorra cristalização em baixas temperaturas. Assim a água confinada comporta-se como um vidro que será progressivamente endurecido ao longo da transição fraca→forte.

Água super resfriada, ASR, é água cuidadosamente resfriada abaixo de 0°C sem que ocorra a transformação de fase água→gelo em temperaturas abaixo de 0°C. Nessa situação a ASR entre 273 e 228 K comporta-se como uma fase vítrea. De acordo com os trabalhos de C.A. Angell (39; 40; 41; 42) a ASR deve sofrer uma transição de fase fraco→forte em 228K (-45°C).

Os resultados das experiências de espalhamento de nêutrons pela água confinada obtidos por outros autores (67) mostram que ela se comporta de forma semelhante à água super resfriada. Outros autores verificaram que o tempo de relaxação elétrica da água confinada é semelhante à da ASR que sofre a mesma transição em 228 K (66). A variação de densidade e de outras grandezas da ASR com a temperatura é descrita por uma equação do tipo  $d=d_0 [(T/T_s)-1]^\alpha$  aonde  $\alpha$  é o expoente crítico para a transição fraca→forte da densidade da água (39; 68). A densidade da ASR diminui ao longo do processo de resfriamento, isto é, a ASR aumenta de volume entre 0°C e -45°C (40), como ocorre ao longo do congelamento da água normal para a formação de gelo, que é menos denso do que a água líquida.

Portanto, espera-se que o comportamento mecânico do gesso conformado também siga o modelo proposto por Speedy e Angell (39) e sofra algum tipo de alteração próximo à -45°C (228K) devido à contribuição da água confinada na adesão intercrystalina.

É mostrado na figura 28 o comportamento da resistência mecânica com a redução da temperatura dos corpos de prova secos e semi-encharcados. Os círculos cheios mostram o comportamento da resistência mecânica,  $\sigma_f$ , com a temperatura dos corpos de prova secos. Como esperado, a resistência mecânica aumenta progressivamente com o decréscimo da temperatura e sofre uma forte queda quando a temperatura se aproxima de 228 K (-45°C). Entretanto, os corpos de prova encharcados, círculos semi-preenchidos, sofrem a transição de fase fraca→forte no resfriamento, enquanto os corpos secos sofrem uma aparente transição forte→fraca.



**Figura 28 - Dependência da resistência,  $\sigma_f$ , com a temperatura de medida dos corpos de prova encharcados (círculos semi-preenchidos) e secos (círculos). Estrelas representam o comportamento teórico esperado pelo modelo proposto por Speedy e Angel (1976),  $\sigma_f = \sigma_{fo} (T/228 - 1)^\beta$  aonde  $\beta$  é o expoente crítico para esta transição de fase.**

Nas amostras de gesso secas, as camadas de água entre os cristais são inteiramente de água confinada (figura 24), pois ela não evapora devido à sua baixa pressão de vapor. Por esta razão, a resistência mecânica dos corpos de prova deve crescer com a diminuição da temperatura de acordo com a equação  $\sigma_f = \sigma_{fo} [(T/T_s) - 1]^\beta$  que segue o modelo proposto por Speedy e Angell (39).

A dependência esperada da resistência à flexão,  $\sigma_f$ , com a temperatura, representada pelas estrelas na figura 28, foi verificada utilizando-se dos quatro primeiros pontos experimentais (círculos preenchidos) com o auxílio da equação acima.

O crescimento esperado de  $\sigma_f$  para temperaturas próximas a 228K é elevado e somente poderia ser atingido se a resistência mecânica intrínseca dos cristais sofresse um crescimento da mesma ordem. Portanto, torna-se necessário conhecer o verdadeiro motivo da frustração dessa expectativa, representada pela abrupta queda da resistência mecânica dos corpos secos em temperaturas de medida um pouco abaixo de 228 K.

Imaginamos que somente a expansão da água confinada com conseqüente diminuição da densidade, seja a responsável pela quebra dos cristais na região correspondente a das ligações  $L_\beta$ . Isto é, os cristais não suportam o esforço mecânico que decorre do aumento de volume da água contida na região  $L_\beta$  e se rompem. Se assim for, todos os corpos de prova secos resfriados abaixo de  $-45^\circ\text{C}$  apresentarão uma menor resistência mecânica quando medidos à temperatura ambiente. Seis corpos de prova secos foram resfriados a  $-60^\circ\text{C}$  por cerca de 30 min e, logo após, reaquecidos vagarosamente até a temperatura ambiente quando então foram executadas as medidas de  $\sigma_f$ . Para evitar interferência do líquido de resfriamento sobre os corpos de prova, todos os procedimentos de resfriamento e aquecimento foram conduzidos com cada corpo de prova sempre hermeticamente encapsulado em um saco de polietileno espesso. Os resultados obtidos,  $10 \pm 2$  MPa, mostram que houve redução da resistência mecânica indicando o rompimento dos cristais de gesso na região onde está a maior parte das ligações  $L_\beta$ . A frustração deve-se à resistência mecânica intrínseca dos cristais não suportarem a força que resulta da expansão da água confinada. O procedimento experimental adotado elimina a possibilidade de interferência da força externa de medição de  $\sigma_f$  sobre o processo de quebra pela transição de fase fraco→forte.

Nas amostras encharcadas, figura 28, somente uma parcela muito pequena da água entre os cristais pode ser considerada como água confinada. Os resultados, para essas amostras, mostram um pequeno aumento da resistência,  $\sigma_f$ , na região de 228 K, enquanto um aumento continuado prossegue com a diminuição da temperatura. Esse aumento continuado pode ser atribuído ao aumento da resistência mecânica do gelo que resultou do congelamento a  $0^\circ\text{C}$  da água não confinada. Deve ser levado em conta, neste caso, que a amostra encharcada quando abaixo de 273 K é um sólido sem porosidade e constituído por cristais de gesso, de gelo e de uma pequena fração de água confinada.

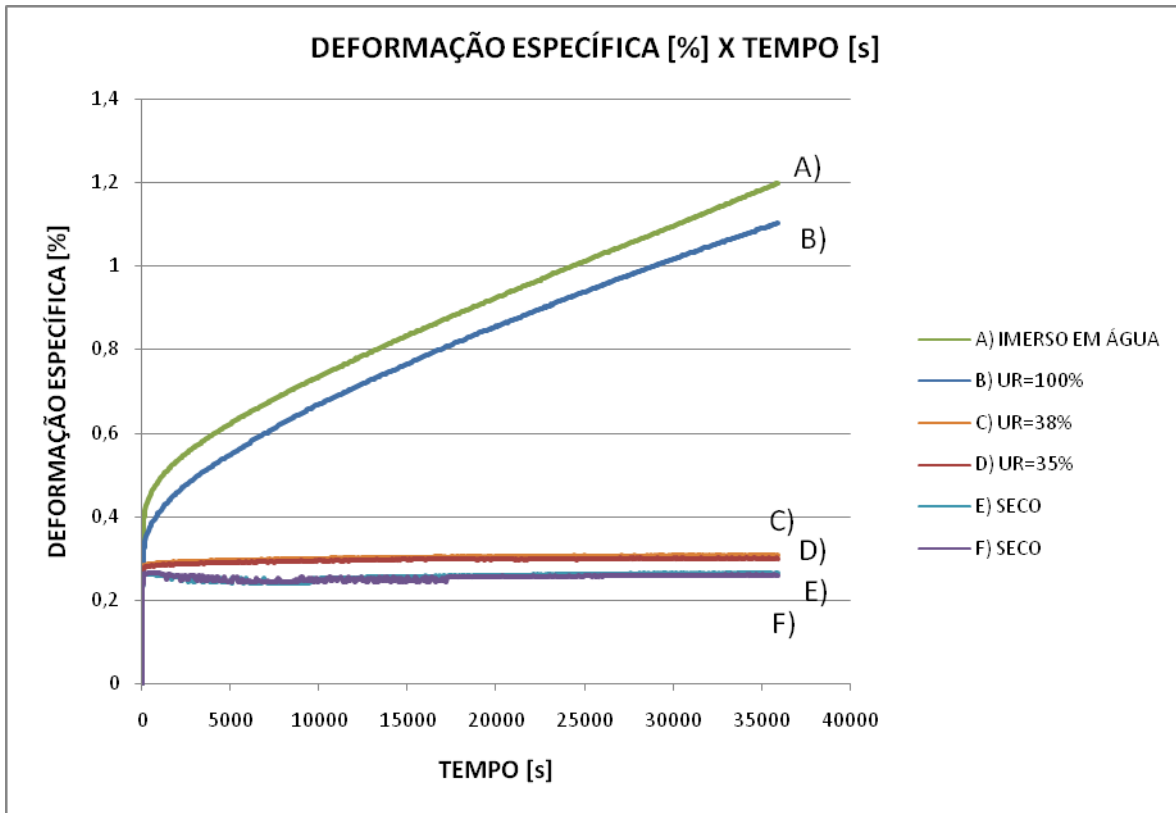
A figura 28 mostra o comportamento da resistência mecânica com a temperatura da medida. Observa-se a transição de fase fraca→forte prevista por C.A. Angell para a água confinada. Tal observação fecha a demonstração de que a adesão pela água confinada contribui com aproximadamente 3/4 da resistência mecânica do gesso de ultra-alta resistência mecânica. Essas observações de natureza mecânica se tornaram possíveis devido à elevada resistência mecânica dos whiskers de gesso.

#### **4.2.5 Influência da umidade na fluência do gesso conformado pelo método UCOS**

Assim como a resistência mecânica do gesso conformado (DH) é afetada pela presença de umidade, outras propriedades mecânicas, como a fluência, também são influenciadas pela presença de água nos poros do material. A fluência do gesso conformado tem sido bastante estudada (69; 70) assim como a fluência no mineral gipsita (71; 72; 73; 74; 75; 76), mas nenhum estudo chega a uma explicação conclusiva sobre o mecanismo que provoca o aumento da taxa de deformação pela presença de umidade no material.

Para a verificação da fluência no gesso conformado pelo método UCOS, cada corpo de prova prismático ( $\approx 12 \times 12 \times 25 \text{mm}^3$ ) foi mantido sob compressão uniaxial constante (5MPa) durante o período de 35940 segundos. Esse ensaio foi realizado numa máquina de ensaio universal e os corpos foram mantidos isolados da umidade externa durante os ensaios.

Assim como ocorre na gipsita e no gesso tradicional, a fluência no gesso conformado pelo método UCOS também é influenciado pela umidade (figuras 29, 30 e 31). Comparando as diversas condições de umidade, percebemos que a taxa de deformação dos corpos é maior com o aumento da umidade do corpo durante o ensaio. Segundo BADENS *et al.* (77) a taxa de deformação começa a ser acentuada com umidade relativa do ar acima de 80%. Na figura 29 observa-se que a taxa de deformação é extremamente acentuada a uma umidade relativa (UR) de 100% (curva B) durante o ensaio e ainda mais acentuada ainda para os corpos que estão imersos em água (curva A), ou seja, com os poros preenchidos por água líquida.



**Figura 29 - Fluência do gesso conformado pelo método UCOS: Maior taxa de deformação nos corpos de prova mais úmidos (curvas A e B) e menor taxa de deformação nos corpos secos (curvas E e F). Os corpos foram ensaiados sob compressão uniaxial constante (5MPa) durante oito horas mantendo constante a umidade de cada corpo de prova.**

Na figura 31, a redução inicial na deformação é devido à expansão do corpo de prova. As condições de ensaio não garantiram a ausência total de umidade durante o ensaio e, por isso, o corpo de prova, inicialmente seco, expandiu devido à absorção de uma pequena umidade do ar do recipiente onde se realizou o ensaio.

Há várias hipóteses que podem explicar a influência da água nas propriedades mecânicas da gipsita (78), dentre elas, a associação do mecanismo de escorregamento entre cristais (72) com a deformação plástica do cristal (71) são os mecanismos mais coerentes e explicam a influência da água não apenas na fluência, mas também nas outras propriedades mecânicas do material. Reynaud *et al.* (69) e Saâdaoui *et al.* (70) demonstram evidências da existência de um mecanismo de escorregamento entre os cristais que é facilitado pela presença de umidade nos poros do gesso conformado tradicionalmente.

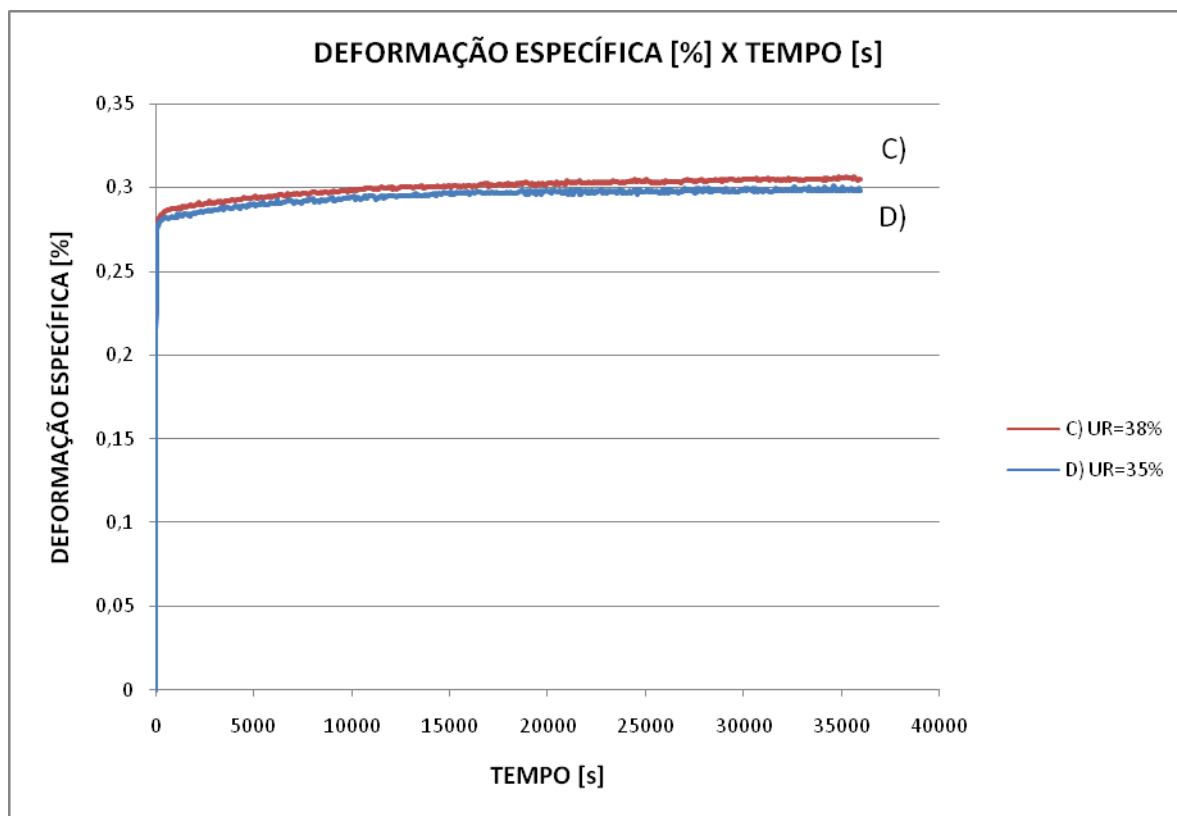


Figura 30 - A taxa de deformação lenta é maior em ambientes com maior umidade relativa (UR) como observado na curva C cuja UR é maior que a UR da curva D. Os corpos foram ensaiados sob compressão uniaxial constante (5MPa) durante oito horas às condições ambiente de umidade.

A intensificação do escorregamento dos cristais e o aumento da deformação plástica devido à presença de água explicam não só o aumento da taxa de deformação lenta como também o aumento da energia de fratura do material quanto maior a umidade. Ou seja, os aumentos da deformação plástica e do escorregamento dos cristais consomem mais energia, sendo, portanto, necessária mais energia para fraturar lentamente o material. Com isso a energia de fratura do material seco (conformado pelo método UCOS) é aproximadamente 7 J/m<sup>2</sup> enquanto a energia de fratura do material úmido é de aproximadamente 22 J/m<sup>2</sup>.

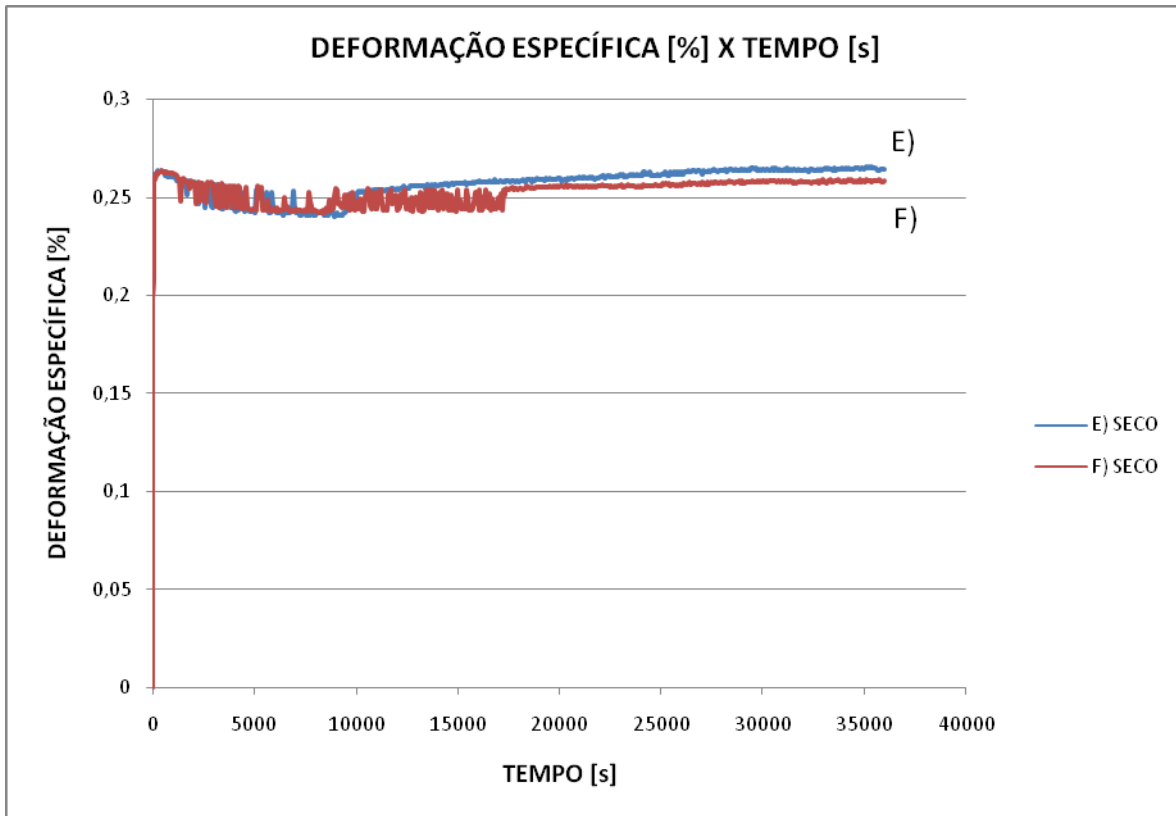


Figura 31 - Baixa taxa de deformação lenta de corpos secos sob compressão uniaxial constante (5MPa) durante oito horas em ambiente vedado. A redução da deformação específica logo após o carregamento é devido à absorção de água (e conseqüente expansão do corpo) do ambiente isolado do ensaio (que não era totalmente seco no início do ensaio).

A deformação lenta é também acelerada pela presença de íons Sódio (73) que diminuem as ligações hidrogênio enfraquecendo a adesão provocada pela água confinada, portanto, facilita o escorregamento entre cristais. Além disso, a resistência mecânica, a dureza, o módulo de elasticidade são sensíveis aos aditivos q perturbam a água confinada, portanto, é mais um indício de que a água confinada é a grande responsável pela adesão intercrystalina dos cristais de DH.

Portanto, a deformação lenta ou fluência ocorre no material em questão (gesso tradicional, gipsita ou gesso de elevado desempenho) através de um complexo mecanismo que inclui principalmente o deslizamento entre cristais favorecido pela umidade relativa (69; 70; 77) e pela deformação plástica dos cristais (71).

## 5 Comportamento Mecânico do DH

### 5.1 Resistência em Função do Empacotamento

Independente do processo de conformação (UCOS ou EDD), o comportamento dos corpos quanto à resistência mecânica tende a aumentar à medida que há um melhor empacotamento dos grãos (maior densidade) como mostra a figura 32.

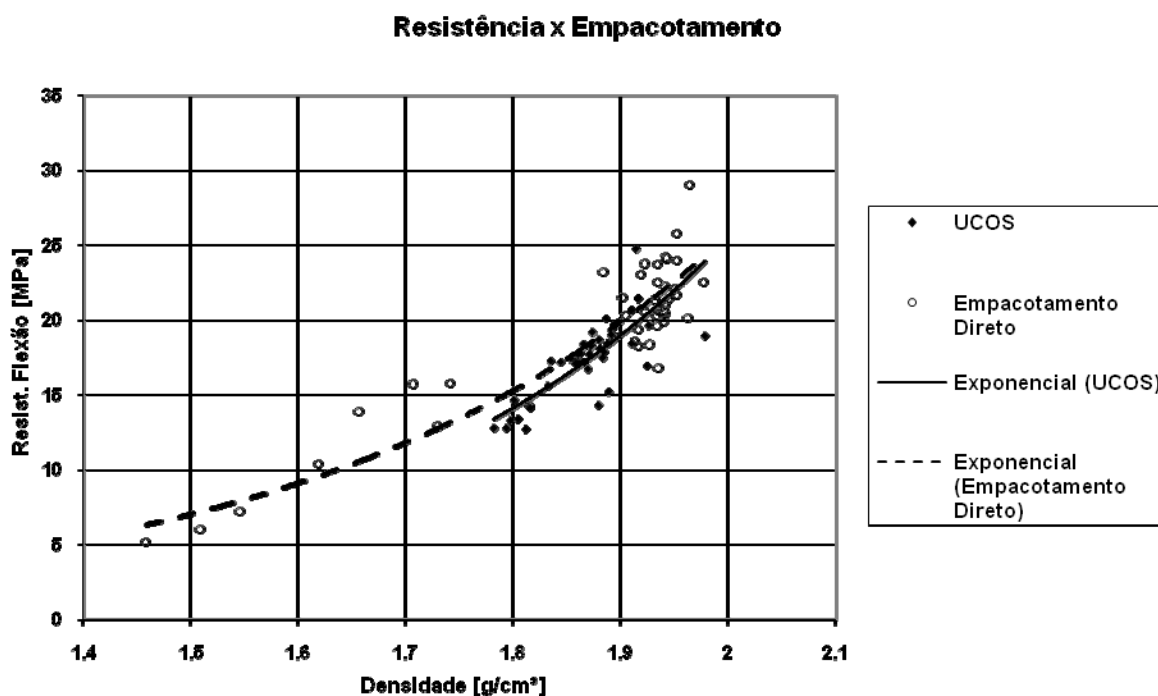


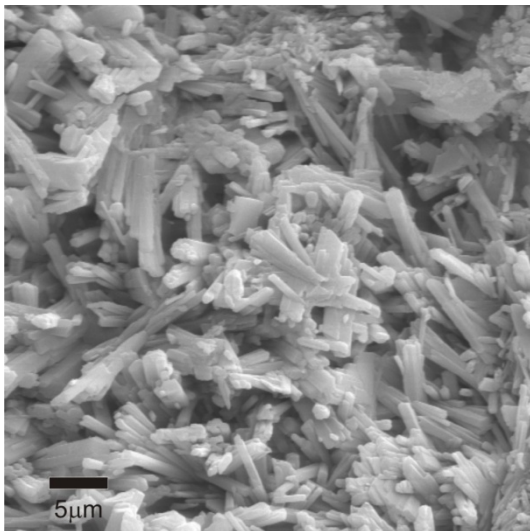
Figura 32 - Resistência dos corpos de prova em função do grau de empacotamento (densidade). Tanto os corpos de prova conformados pelo método UCOS quanto àqueles conformados pelo EDD possuem comportamentos semelhantes.

Um dos fatores que influenciam esse comportamento são as ligações intercrystalinas que se formam nas superfícies de contato entre partículas, propiciando resistência ao material. Assim, para uma maior densidade, há uma maior quantidade de ligações e, conseqüentemente, maior resistência do material.

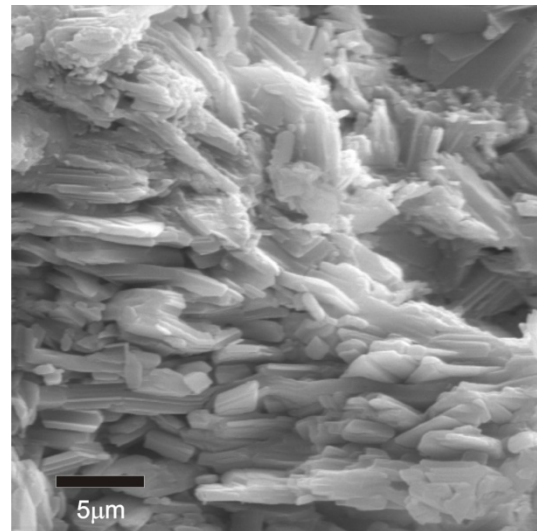


O outro fator que determina a resistência é o tamanho e geometria dos defeitos existentes no corpo. Corpos com defeitos grandes são menos resistentes que aqueles com defeitos menores. Portanto, quanto mais compacto, a probabilidade de existir um defeito grande diminui e com isso a resistência do material é maior.

A pequena diferença no comportamento mecânico entre os corpos conformados pelo método UCOS e os corpos conformados pelo EDD são devidos à diferença na microestrutura do material conforme podemos observar na figura 33 e 34. A figura 33 mostra a predominância de cristais com formato alongado do gesso conformado pelo método UCOS e, a figura 34, mostra a presença de cristais com formato de placas e de agulhas (EDD).



**Figura 33 -** Microscopia da superfície de fratura de um cp conformado pelo método UCOS. Predomínio de cristais com formato alongado (agulhas).



**Figura 34 -** Microscopia da superfície de fratura de um cp conformado pelo EDD. Presença de cristais com formato de placas e cristais com formato de agulha.

## 5.2 Determinação da Resistência Mecânica

Os ensaios mecânicos foram feitos com relação à tensão de ruptura à flexão por três pontos devido ao bom comportamento do gesso frente às tensões de tração e por sua maior simplicidade na preparação das amostras.

Para o levantamento comparativo das resistências mecânicas do gesso produzido pelo método UCOS e EDD os corpos de prova foram preparados da seguinte maneira:

- Método UCOS: mistura do HH $\beta$  com fibras (PP ou PVAL na quantidade de 1% do peso de HH $\beta$ ), umedecimento dessa mistura com líquido (água destilada ou solução de PVAL de concentração 1% em peso) na relação líquido/HH=0,20 seguido da compressão uniaxial de empacotamento (10MPa). A desmoldagem é realizada sem tempo de permanência do compósito sob pressão.
- EDD: mistura do DH com as fibras (PP ou PVAL na quantidade de 1% do peso de DH), umedecimento dessa mistura com líquido (água destilada ou solução de PVAL de concentração 2,5% em peso) na relação líquido/DH $\approx$ 0,08 seguido da compressão uniaxial de empacotamento (100MPa). A desmoldagem ocorre após 30 minutos de permanência do compósito sob pressão.

Observação: devido às quantidades diferentes de líquido adicionado em cada método, as concentrações também devem ser ajustadas para manter a mesma proporção no corpo de prova após a moldagem do mesmo. Portanto, para o método UCOS, a concentração da solução de PVAL deve ser 1% em peso e para o EDD, a concentração deve ser 2,5%.

Após a prensagem, os corpos de prova foram curados durante 14 dias e mantidos na estufa a 50°C durante as 24 horas anteriores à realização dos ensaios de flexão. Os ensaios foram realizados na máquina de ensaio “Instron TT-DM-L series 324” a uma velocidade de 2 mm/min.

Como demonstrado (item 5.1), a resistência mecânica dos corpos dependem diretamente de sua densidade (empacotamento dos grãos), portanto, para entender melhor a influência de cada aditivo (fibra PP, fibra PVAL e solução de PVAL) é necessário estar atento à densidade do compósito em questão. Portanto, a figura 35 permite visualizar as resistências de cada compósito em suas respectivas densidades e compará-las com a curva do método UCOS (curva HH) e com a curva do EDD (curva DH).

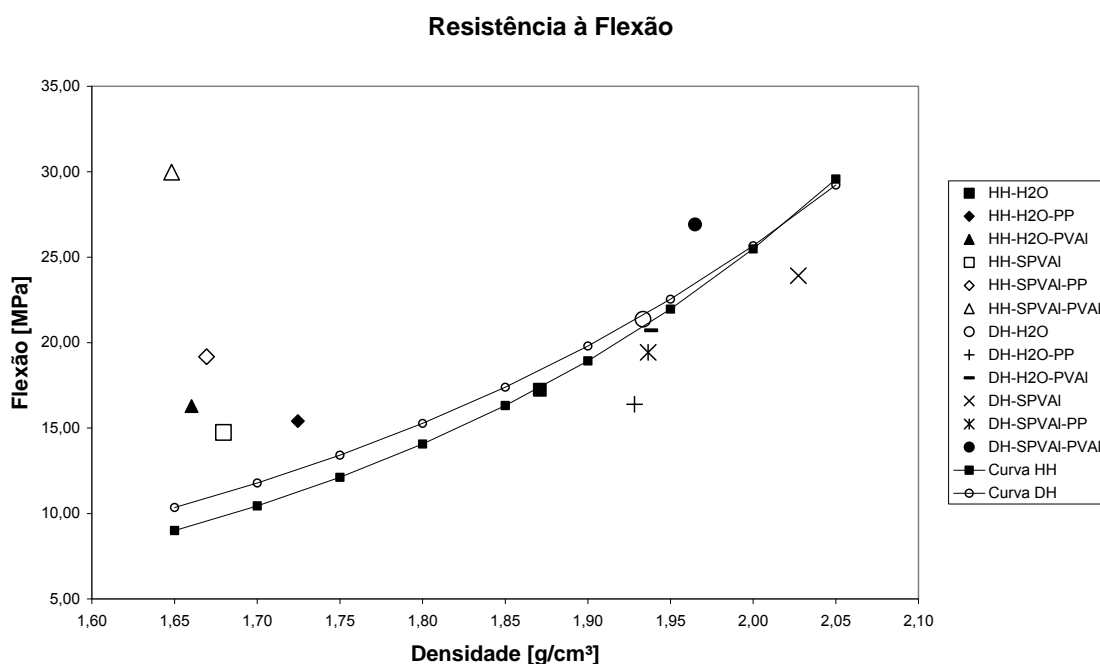
**Tabela 5 - Resistência mecânica à flexão dos compósitos conformados pelo método UCOS e dos compósitos conformados pelo EDD. Tanto a introdução de fibras quanto do adesivo (PVAL) interfere no empacotamento ( $\rho$ ) e na resistência final do compósito ( $\sigma_f$ ).**

<b>Amostra</b>	<b>Método</b>	<b>Líquido</b>	<b>Fibra</b>	<b><math>\rho</math> [g/cm<sup>3</sup>]</b>	<b><math>\sigma_f</math> [MPa]</b>
<b>HH-H<sub>2</sub>O</b>	UCOS	Água	-	<b>1,87 ± 0,01</b>	<b>17,24 ± 0,75</b>
<b>HH-H<sub>2</sub>O-PP</b>	UCOS	Água	PP	<b>1,72 ± 0,02</b>	<b>15,41 ± 1,34</b>
<b>HH-H<sub>2</sub>O-PVAI</b>	UCOS	Água	PVAI	<b>1,66 ± 0,03</b>	<b>16,29 ± 1,50</b>
<b>HH-SPVAI</b>	UCOS	Solução 1wt% PVAI	-	<b>1,68 ± 0,02</b>	<b>14,75 ± 1,34</b>
<b>HH-SPVAI-PP</b>	UCOS	Solução 1wt% PVAI	PP	<b>1,67 ± 0,03</b>	<b>19,17 ± 1,47</b>
<b>HH-SPVAI-PVAI</b>	UCOS	Solução 1wt% PVAI	PVAI	<b>1,65 ± 0,02</b>	<b>29,98 ± 2,24</b>
<b>DH-H<sub>2</sub>O</b>	EDD	Água	-	<b>1,93 ± 0,01</b>	<b>21,37 ± 0,77</b>
<b>DH-H<sub>2</sub>O-PP</b>	EDD	Água	PP	<b>1,93 ± 0,01</b>	<b>16,39 ± 0,71</b>
<b>DH-H<sub>2</sub>O-PVAI</b>	EDD	Água	PVAI	<b>1,94 ± 0,01</b>	<b>20,72 ± 1,47</b>
<b>DH-SPVAI</b>	EDD	Solução 2,5wt% PVAI	-	<b>2,03 ± 0,01</b>	<b>23,92 ± 1,33</b>
<b>DH-SPVAI-PP</b>	EDD	Solução 2,5wt% PVAI	PP	<b>1,94 ± 0,01</b>	<b>19,43 ± 1,12</b>
<b>DH-SPVAI-PVAI</b>	EDD	Solução 2,5wt% PVAI	PVAI	<b>1,96 ± 0,01</b>	<b>26,91 ± 0,07</b>

Analisando a resistência do compósito HH-H<sub>2</sub>O-PP (tabela 5), podemos notar que possui uma resistência ligeiramente menor que a do HH-H<sub>2</sub>O. Porém, podemos observar na figura 35 que a resistência desse compósito fica acima da curva HH. Isso significa que, para as mesmas condições de empacotamento (mesma densidade), a introdução de fibras PP melhora a resistência mecânica dos corpos de gesso. Do ponto de vista prático, para as mesmas condições de processamento (método UCOS), a introdução de fibras PP não auxiliou no aumento da resistência mecânica.

De forma semelhante ao que acontece com o compósito anterior, o HH-H<sub>2</sub>O-PVAL (tabela 5) possui resistência muito próxima às resistências do HH-H<sub>2</sub>O e HH-H<sub>2</sub>O-PP, porém, possui a menor densidade. Observamos na figura 35 que a resistência desse compósito, HH-H<sub>2</sub>O-PVAL, fica acima da curva HH, portanto, para as mesmas condições de empacotamento (mesma densidade), a introdução de fibras de PVAL é mais eficiente que as fibras de PP.

Todo material sólido, quando submetido a uma tensão de tração, possui uma resistência teórica que é proporcional à energia necessária para formar duas superfícies de fratura. Porém, o valor da resistência é muitas vezes menor que a teórica devido à presença de defeitos (poros, microtrincas, tensões residuais, anisotropia, etc) que intensificam a tensão no local do defeito, por onde se inicia a fratura do material.



**Figura 35 - Resistência mecânica à flexão dos compósitos conformados pelo método UCOS (HH) e dos compósitos conformados pelo EDD (DH). A curva HH expressa comportamento dos corpos de gesso conformados pelo método UCOS sem aditivos (HH $\beta$ -H<sub>2</sub>O). A curva DH expressa o comportamento mecânico de corpos de gesso conformados pelo EDD sem aditivos (DH-H<sub>2</sub>O).**

A presença de fibras atenua a tensão concentrada na ponta da trinca distribuindo-a para as regiões adjacentes (47) tornando o material mais resistente a defeitos maiores. Isso ocorre através da transferência de forças entre a matriz de DH e as fibras, sendo mais eficiente nas fibras aderentes que nas fibras não-aderentes.

No método UCOS, tanto as fibras de PP quanto as fibras de PVAL dão um ganho de resistência ao material, mas por outro lado pioram o processamento. Com a presença das fibras, o material possui uma maior dificuldade de se empacotar, gerando corpos menos compactos e com uma maior população de defeitos. Portanto, o ganho de resistência pela presença de fibras é perdido devido ao pior empacotamento (menos denso) e à maior quantidade de defeitos no material.

Fibras de PVAL possuem uma maior adesão à matriz de gesso devido à sua superfície hidrofílica e, por isso, dão um maior ganho de resistência que as fibras de PP (superfície hidrofóbicas). No entanto, neste estudo, as fibras de PVAL são mais finas que as de PP e por isso, são mais difíceis de misturar ao gesso úmido provocando empacotamento menor que o das fibras de PP.

A adição de uma solução polimérica (PVAL) de natureza hidrofílica tem como objetivo auxiliar no empacotamento das partículas (atuando como lubrificante) e na adesão entre partículas e fibras (quando presentes).

No método UCOS, a adição isolada de uma solução de PVAL à matriz de gesso não aumentou a resistência mecânica. Essa adição de solução de PVAL reduziu drasticamente a densidade do corpo (tabela 5), e conseqüentemente, reduziu a resistência mecânica da matriz. Apesar da redução da densidade, a resistência desse material ficou acima da curva HH. Podemos notar na figura 35 que, para a mesma densidade, o HH-SPVAL possui uma resistência mecânica maior que a do HH-H<sub>2</sub>O representado pela curva HH, o que significa que a solução ajudou na adesão entre partículas.

A adição dessa mesma solução de PVAL em conjunto com fibras de PP (HH-SPVAL-PP) aumentou a adesão das fibras à matriz cerâmica e assim propiciou uma maior resistência mecânica quando comparado (tabela 5) às resistências da matriz de gesso (HH-H<sub>2</sub>O), da matriz de gesso com fibras de PP (HH-H<sub>2</sub>O-PP), da matriz de gesso com fibras de PVAL (HH-H<sub>2</sub>O-PVAL) e da matriz de gesso com solução de PVAL (HH-SPVAL). Apesar da fibra de PP prejudicar o empacotamento do compósito, a presença do polímero PVAL promoveu uma melhor adesão da fibra à matriz cerâmica, e desse modo disponibilizou uma resistência maior que àquela perdida devido à porosidade e população de defeitos provocados pela presença da fibra de PP (figura 35).

A adição de fibras de PVAL em conjunto com a solução de PVAL auxilia a adesão entre fibras de PVAL e a matriz de gesso dando um incremento maior que aquele propiciado pelo conjunto fibra PP e solução de PVAL. A resistência desse compósito (HH-SPVAL-PVAL) é a maior quando comparada (tabela 5) com os compósitos conformados pelo método UCOS acima descritos. Observando a figura 35, nota-se que o empacotamento do pó úmido de HH com fibra (PVAL) continua deficiente, mas mesmo assim, sua resistência é elevada. Para a mesma densidade (1,65g/cm<sup>3</sup>), o compósito HH-SPVAL-PVAL possui 30MPa de resistência à flexão enquanto a matriz de gesso (HH-H<sub>2</sub>O) possuiria cerca de 9MPa (curva HH), ou seja, nessas condições, o incremento seria de 21MPa (333%).

Nota-se na figura 35 e figura 32 que o comportamento mecânico do gesso produzido pelo método UCOS e EDD são semelhantes quanto à densidade (curva HH e curva DH semelhantes). Porém, o EDD é menos sensível à adição de fibras, ou seja, a densidade dos corpos com fibras não sofre uma grande redução de densidade como ocorre no método UCOS (tabela 5).

Quando comparamos o compósito DH-H<sub>2</sub>O-PP com a matriz DH-H<sub>2</sub>O (tabela 5) podemos notar que não há variação significativa da densidade ao introduzimos fibras de PP nos corpos conformados pelo EDD. Como dito anteriormente, a presença de fibras (PP ou PVAL) introduz uma população de defeitos maiores, portanto, como a fibra de PP não consegue reforçar o material o suficiente para resistir a esses defeitos maiores, a resistência mecânica desse compósito é menor.

Já a incorporação de fibras de PVAL (compósito DH-H<sub>2</sub>O-PVAL) à matriz de gesso (DH-H<sub>2</sub>O) não altera significativamente a resistência do material (tabela 5), pois devido à sua maior adesão, o material fica menos sensível aos maiores tamanhos de defeitos provocados pela presença da própria fibra. Se por um lado a presença de fibras introduz defeitos maiores, a própria fibra de PVAL reforça o material o suficiente para compensar esses defeitos.

No caso do EDD, a adição da solução de polímero (PVAL) ajudou no empacotamento dos cristais (tabela 5) e na adesão entre partículas e fibras proporcionando uma melhora no comportamento mecânico tanto da matriz DH-H<sub>2</sub>O, quanto dos compósitos DH-SPVAL-PP e DH-SPVAL-PVAL.

Mesmo com a melhora na adesão da fibra de PP na matriz de gesso conformada pelo EDD (DH-SPVAL-PP), essa adesão proporcionada pelo polímero PVAL não foi suficiente para reforçar o material para resistir aos defeitos introduzidos pelas fibras de PP. Ou seja, diferentemente do que ocorre no método UCOS, a solução permite uma densificação melhor através do EDD, porém, a solução de PVAL não propicia aderência suficiente entre partículas e fibra para dar ao material resistência aos defeitos por ela introduzidos.

No caso do compósito DH-SPVAL-PVAL, podemos observar (tabela 5) que ele possui a maior resistência quando comparado a todos os compósitos conformados pelo EDD. Esse aumento na resistência é devido à melhora na aderência entre cristais e entre fibras e a matriz de gesso.

Comparando (tabela 5) os resultados dos corpos conformados pelo método UCOS com os resultados dos corpos conformados pelo EDD, podemos chegar à conclusão de que, apesar da densidade ser bem menor, as forças de adesão entre matriz de gesso e fibras são maiores naqueles corpos conformados pelo método UCOS. Tomando como exemplo a comparação entre HH-SPVAL-PVAL e DH-SPVAL-PVAL, podemos nitidamente observar que o corpo conformado pelo método UCOS (HH-SPVAL-PVAL) possui maior resistência mecânica do que aquele conformado pelo EDD (DH-SPVAL-PVAL) apesar de possuir densidade maior do que o primeiro (HH-SPVAL-PVAL).

### 5.3 Módulo de Weibull (m)

A confiabilidade de um material depende principalmente do processamento, pois é ele quem define o espalhamento de defeitos críticos e a tolerância da microestrutura a esses defeitos quando tensionada. Em geral, quando um material apresenta uma maior tenacidade (maiores valores de  $K_{IC}$ ) o material é mais confiável, tolera defeitos maiores e, portanto, o espalhamento da resistência do corpo é menor (79) (maior valor de m).

Porém, mesmo sendo mais tolerante a defeitos maiores (maior  $K_{IC}$ ), não significa que o material será confiável, pois a confiabilidade (menor espalhamento das resistências) depende também da população de defeitos resultantes do processamento do material (80; 81).

Em geral, analisando o módulo de Weibull e o  $K_{IC}$  das amostras da tabela 6, podemos notar que, mesmo aumentando  $K_{IC}$ , a introdução de fibras provoca um espalhamento de defeitos crítico na amostra, reduzindo assim o módulo de Weibull. Esse efeito é mais acentuado para as fibras de PVAL.

Tabela 6 - Módulo de Weibull ( $m$ ) e Resistência ao Início de propagação de trinca ( $K_{Ic}$ ) em todas as combinações possíveis: UCOS (representado pelas amostras nomeadas com HH) ou EDD (representado pelas amostras nomeadas com DH); água ou solução de PVAL; e fibras poliméricas PP ou PVAL.

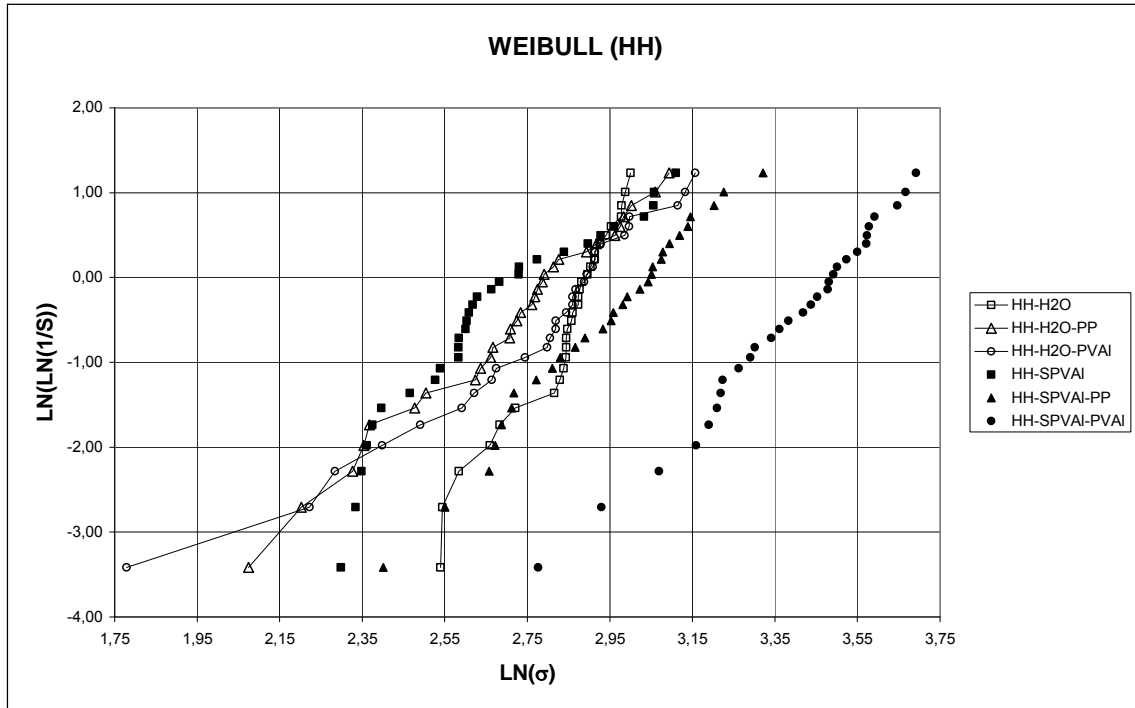
Amostra	Método	Líquido	Fibra	Weibull	$K_{Ic}$ (MPa. $\sqrt{m}$ )
HH-H2O	UCOS	Água	-	<b>8,75</b>	0,66 $\pm$ 0,02
HH-H2O-PP	UCOS	Água	PP	<b>4,44</b>	0,66 $\pm$ 0,07
HH-H2O-PVAI	UCOS	Água	PVAI	<b>3,73</b>	0,80 $\pm$ 0,05
HH-SPVAI	UCOS	Solução 1wt% PVAI	-	<b>4,55</b>	0,74 $\pm$ 0,02
HH-SPVAI-PP	UCOS	Solução 1wt% PVAI	PP	<b>5,23</b>	0,69 $\pm$ 0,09
HH-SPVAI-PVAI	UCOS	Solução 1wt% PVAI	PVAI	<b>5,17</b>	0,72 $\pm$ 0,08
DH-H2O	EDD	Água	-	<b>11,39</b>	0,71 $\pm$ 0,14
DH-H2O-PP	EDD	Água	PP	<b>9,27</b>	0,68 $\pm$ 0,10
DH-H2O-PVAI	EDD	Água	PVAI	<b>5,32</b>	0,80 $\pm$ 0,13
DH-SPVAI	EDD	Solução 2,5wt% PVAI	-	<b>7,06</b>	0,97 $\pm$ 0,12
DH-SPVAI-PP	EDD	Solução 2,5wt% PVAI	PP	<b>7,20</b>	0,97 $\pm$ 0,28
DH-SPVAI-PVAI	EDD	Solução 2,5wt% PVAI	PVAI	<b>8,47</b>	1,19 $\pm$ 0,19

Analisando a figura 36, referente ao método UCOS, observa-se que a adição de fibras nos compósitos sem solução de PVAL reduz o módulo de Weibull (diminui a inclinação da reta) e desloca a reta para a esquerda, o que significa uma redução na resistência mecânica. Esse efeito é devido à introdução de uma grande variedade de defeitos críticos provocado pela presença de fibras no material. Essa introdução de defeitos críticos provoca um espalhamento na resistência do material, diminuindo o módulo de Weibull (redução da inclinação da reta).

Assim como argumentado no item anterior, as fibras de PVAL dificultam a mistura durante o processamento por serem muito finas, resultando em um empacotamento menor e um espalhamento maior das resistências. Por outro lado, as fibras de PVAL possuem uma melhor adesão à matriz de gesso por serem de mesma natureza hidrofílica, conferindo um melhor comportamento mecânico em relação à tenacidade (tabela 6).

A adição de adesivo polimérico (solução de PVAL) propiciou um pequeno aumento do módulo de Weibull ( $m$ ) nas amostras com fibras e deslocou a reta para a direita (tabela 6), ou seja, aumentou a resistência à flexão da amostra. Isso ocorre devido à melhora na adesão entre partículas, permitindo que o efeito tenacificador das fibras possa sobrepor os defeitos introduzidos por elas. No caso da fibra de PVAL, o efeito foi maior por possuir uma adesão melhor do que a da fibra de PP, portanto, o deslocamento foi maior (figura 36).





**Figura 36 - Distribuição de Weibull para os compósitos conformados pelo método UCOS. O eixo das ordenadas representa a probabilidade de sobrevivência (não ruptura) do material enquanto o eixo das abscissas representa a resistência mecânica do material. Portanto, quanto mais à direita estiver a curva, mais resistente é o material, e quanto mais inclinada a curva, maior é o módulo de Weibull (menor espalhamento das resistências).**

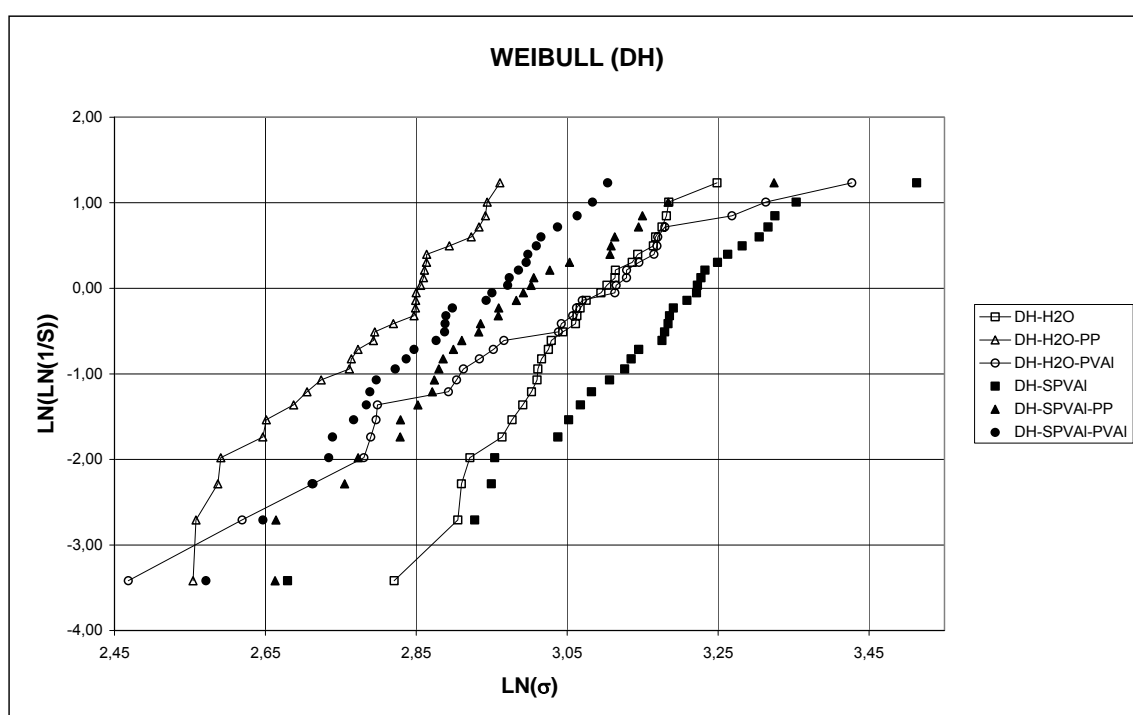
Assim como ocorre no método UCOS, a introdução da cadeia polimérica à matriz de gesso reduz o módulo de Weibull para os corpos conformados pelo EDD. Apesar de aumentar a resistência mecânica, a introdução de adesivo polimérico produz um espalhamento na resistência mecânica dos corpos conformados por ambos os processos.

Analisando a figura 37 (referente ao método do EDD), podemos notar que o comportamento é o mesmo do método UCOS para as amostras sem adesivo polimérico (solução de PVAL). Porém, para as amostras com a solução de PVAL, a introdução de fibras continua reduzindo o módulo de Weibull e diminuindo a resistência mecânica.

A diferença de comportamento na presença de solução de PVAL para os dois métodos distintos é que a densidade final é menor no caso do método UCOS. Assim, conseguimos ver o efeito da tenacificação (devido à adesão entre fibra e gesso) nas medidas de resistência mecânica à flexão e no módulo de Weibull.

Por outro lado, no caso do EDD, a introdução de fibras não reduz significativamente a densidade e a presença de adesivo polimérico produz um espalhamento maior da resistência dos compósitos. Além disso, o polímero (PVAL) não foi capaz de promover adesão suficiente entre cristais e fibras para que o efeito tenacificador das fibras superasse os defeitos críticos e assim refletisse no comportamento mecânico à flexão dos compósitos.

Em resumo, o módulo de Weibull mede o espalhamento de defeitos críticos por todos os corpos, e nos diz o quanto o processamento produz corpos confiáveis.



**Figura 37 - Distribuição de Weibull para todos os compósitos conformados pelo EDD, água ou solução de PVAL e fibras poliméricas PP ou PVAL. Quanto mais à direita a curva estiver, maior a resistência do material e quanto maior a inclinação, maior o módulo de Weibull (menor variação da resistência). Eixo das ordenadas representa a probabilidade de sobrevivência do material e o eixo das abscissas representa a resistência mecânica do material.**

Valores típicos de Módulo de Weibull ( $m$ ) para cerâmicas:

- $m = 2$  a  $5$ : Espalhamento muito grande de resistência. Cerâmicas refratárias e tradicionais.
- $m = 5$  a  $10$ : Valor médio mais comum em cerâmicas. Cerâmicas técnicas.
- $m = 10$ - $20$ : Altos valores. Cerâmicas avançadas.
- $m > 30$ : Valores típicos para metais.

Portanto, o gesso se enquadra dentro do grupo da maioria das cerâmicas: cerâmicas técnicas.

#### 5.4 Resistência ao Início de Propagação de Trinca $K_{IC}$

No gesso conformado pelo método tradicional, o valor encontrado de tenacidade é de  $K_{IC}=0,16 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  (12) para uma relação água/gesso da ordem de 0,72. Na literatura encontram-se outros valores:  $K_{IC} = 0,12 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  (82) para relação água/gesso da ordem de 0,8;  $K_{IC} = 0,14 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  (49) para relação água/gesso = 0,68.

Para o gesso conformado pelo método UCOS, com relação a/g da ordem de 0,2 e compactado a 10MPa, o valor encontrado de tenacidade foi de  $K_{IC} = 0,62 \pm 0,03 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , como se pode notar na figura 38. Esse aumento na tenacidade do material se deve ao fato da técnica aumentar as ligações entre grãos, aumentando assim a energia necessária para formar uma superfície de ruptura  $\gamma_0$  (equação 9). Outro fator que contribui é o formato de agulhas dos cristais que dificulta a abertura da trinca (“crack bridging”) (53; 82).

Os principais fatores que influenciam no valor de  $K_{IC}$ , que é uma característica do material, são: a microestrutura e as forças de adesão entre grãos.

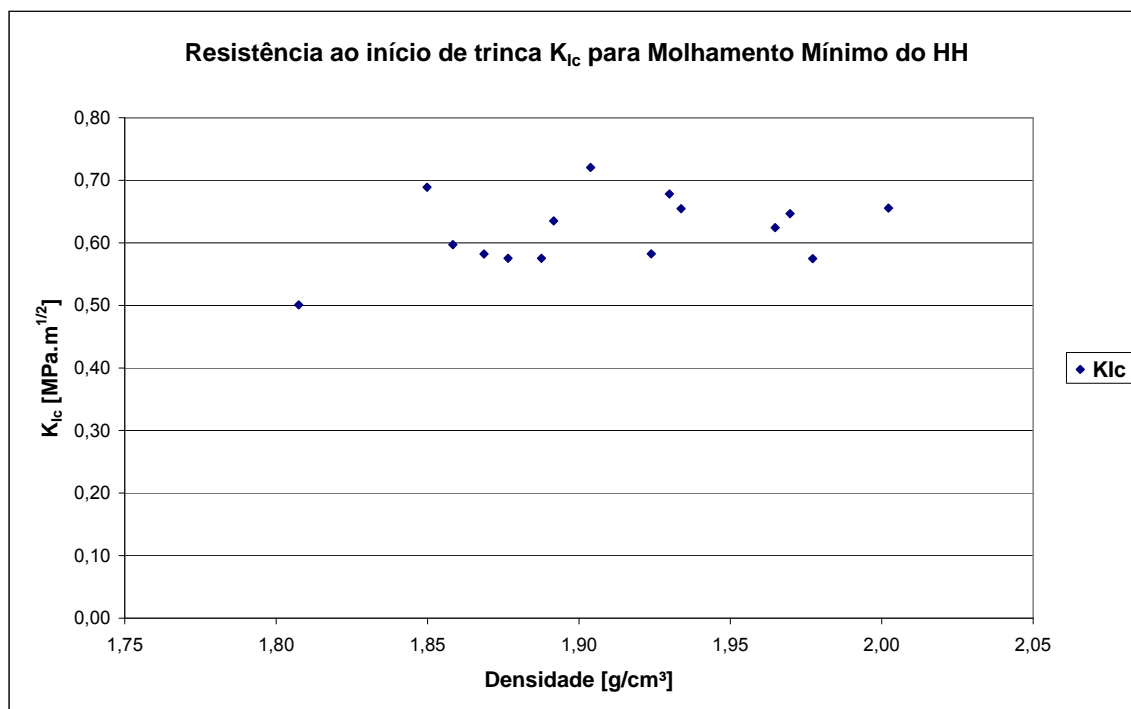


Figura 38 - Valores de  $K_{Ic}$  para amostras feitas a partir de HH com uma relação a/g de 0,2 e compactadas a 10MPa.

Quando conformamos um corpo pelo método UCOS e mantemos o corpo confinado dentro do molde até completar a hidratação do HH, a microestrutura é diferente daqueles corpos cuja hidratação ocorreu após o desmolde do corpo. Essa microestrutura tende a apresentar cristais menores e menos alongados. Portanto, a resistência ao início de propagação de trinca desses corpos é menor:  $K_{Ic} = 0,46 \pm 0,09$  MPa.m<sup>1/2</sup>. Por outro lado, como o ambiente não permite expansão, os cristais aumentam os pontos de contatos entre si durante o crescimento, proporcionando uma resistência mecânica mais elevada.

A adição de ácido cítrico no Empacotamento do HH resulta nos seguintes dados:

Tabela 7 - Valores de  $K_{Ic}$  para o HH empacotado a elevada pressão (250MPa) com ácido cítrico.

Amostra	Gesso	Líquido	$K_{Ic}$ (MPa.v <sub>m</sub> )
HH-250MPa	HH	Água Destilada	<b>0,74</b> ± 0,08
HH-250MPa	HH	Sol. Ác. Cítrico 0,09%	<b>0,53</b> ± 0,08
HH-250MPa	HH	Sol. Ác. Cítrico 0,18%	<b>0,4</b> ± 0,2

É sabido que o ácido cítrico altera o hábito de crescimento dos cristais, tornando-os mais curto. Assim, o cristal de DH deixa de ter o formato de agulhas. Além dessa questão, os íons citratos, provenientes da dissolução do ácido cítrico, ficam adsorvidos nas superfícies dos cristais perturbando e reduzindo a adesão entre as superfícies de contato dos cristais.

Nessas amostras (tabela 7) predominam uma maior quantidade de cristais HH devido à alta pressão e pouca água disponível para hidratação total do HH (relação a/g=0,08). Dessa maneira, a influência do ácido cítrico na microestrutura é mínima, ou seja, quanto maior a quantidade de ácido cítrico presente na amostra, mais fracas serão as ligações entre cristais, menor resistência à flexão e ao início de propagação de trinca.

Outro fator que influencia na resistência ao início de propagação de trinca ( $K_{IC}$ ) são os mecanismos tenacificadores, sendo que a introdução de fibras foi o mecanismo escolhido para esse estudo.

Para que a introdução de fibras aumente eficientemente a tenacidade do material quanto ao início de trinca, são necessários que a fibra: a) tenha uma forte adesão com a matriz do gesso; b) possua um módulo elástico maior que a do gesso; c) e que seja mais resistente à tração.

Portanto, a adição pura de fibras de PP não consegue tenacificar o material, pois as fibras não aderem totalmente à matriz cerâmica, e com isso não conseguem distribuir as tensões que se formam na ponta da trinca principal (“frontal process zone”).

Quando a fibra de PP é incorporada ao material junto com uma solução de PVAL, o aumento da tenacidade ( $K_{IC}$ ) é mais significativo, pois a fibra adere melhor ao gesso e então passa a atuar na frente da trinca impedindo a abertura de microtrincas (“Frontal Process Zone”).

No caso das fibras de PVAL, por estarem fortemente ancoradas no material, não chegam a serem arrancadas, em sua maioria, pois fraturam antes (48). A alta aderência permite distribuir as tensões da ponta da trinca, dificultando o início da trinca. Durante a abertura da trinca, as fibras de PVAL ancoradas na matriz de gesso dificultam a separação das superfícies formadas pela trinca e a propagação da trinca, porém, elas se rompem antes de serem arrancadas da matriz devido à sua alta adesão, proporcionando uma região de ancoramento muito pequena.

Por outro lado, devido à baixa adesão com a matriz cerâmica, as fibras de PP são arrancadas da matriz (“pull-out”) antes de sua ruptura. Isso faz com que a região de ancoramento seja muito grande e, portanto, necessita de muita energia para arrancar a fibra durante a abertura da trinca. Desse modo, essas fibras de PP dão ao material uma resistência residual maior que a das fibras de PVAL. Logo, as fibras de PVAL proporcionam altos valores de  $K_{Ic}$  e menor Energia de Fratura ( $\gamma_{wof}$ ) e as fibras de PP proporcionam baixos valores de  $K_{Ic}$  e altos valores de Energia de Fratura ( $\gamma_{wof}$ ).

**Tabela 8 - Resistência ao início de propagação de trincas da combinação de gesso HH ou DH, água ou solução de PVAL; e fibras poliméricas PP ou PVAL.**

Amostra	Método	Líquido	Fibra	$K_{Ic}$ (MPa. $\sqrt{m}$ )	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]
HH-H2O	UCOS	Água	-	<b>0,66</b> $\pm$ 0,02	1,80
HH-H2O-PP	UCOS	Água	PP	<b>0,66</b> $\pm$ 0,07	1,72
HH-H2O-PVAI	UCOS	Água	PVAI	<b>0,80</b> $\pm$ 0,05	1,54
HH-SPVAI	UCOS	PVAI (1wt%)	-	<b>0,74</b> $\pm$ 0,02	1,77
HH-SPVAI-PP	UCOS	PVAI (1wt%)	PP	<b>0,69</b> $\pm$ 0,09	1,63
HH-SPVAI-PVAI	UCOS	PVAI (1wt%)	PVAI	<b>0,72</b> $\pm$ 0,08	1,54
DH-H2O	EDD	Água	-	<b>0,71</b> $\pm$ 0,14	1,97
DH-H2O-PP	EDD	Água	PP	<b>0,68</b> $\pm$ 0,10	1,96
DH-H2O-PVAI	EDD	Água	PVAI	<b>0,80</b> $\pm$ 0,13	1,98
DH-SPVAI	EDD	PVAI (2,5wt%)	-	<b>0,97</b> $\pm$ 0,12	2,09
DH-SPVAI-PP	EDD	PVAI (2,5wt%)	PP	<b>0,97</b> $\pm$ 0,28	2,02
DH-SPVAI-PVAI	EDD	PVAI (2,5wt%)	PVAI	<b>1,19</b> $\pm$ 0,19	2,04

Por fim, a inclusão de uma solução de PVAL ajuda no empacotamento e também na adesão entre cristais e fibras, colaborando com o aumento da tenacidade do material, ou seja, está aumentando a energia necessária para formação de duas superfícies,  $\gamma_0$ .

As amostras foram preparadas pelo método UCOS (gesso HH) e EDD (gesso DH) conformando compósitos com as composições indicadas na tabela 8. Após a cura, foi realizado um entalhe em cada corpo de prova de acordo com a figura 18.

Diferentemente do que ocorre no EDD, a densidade dos corpos obtidos pelo método UCOS é menor quando se introduz fibras ao gesso, conseqüentemente, as forças intergranulares são menores. Portanto,  $K_{Ic}$ , que depende diretamente das ligações intergranulares e quaisquer condições que interfiram nessas ligações, é menor.

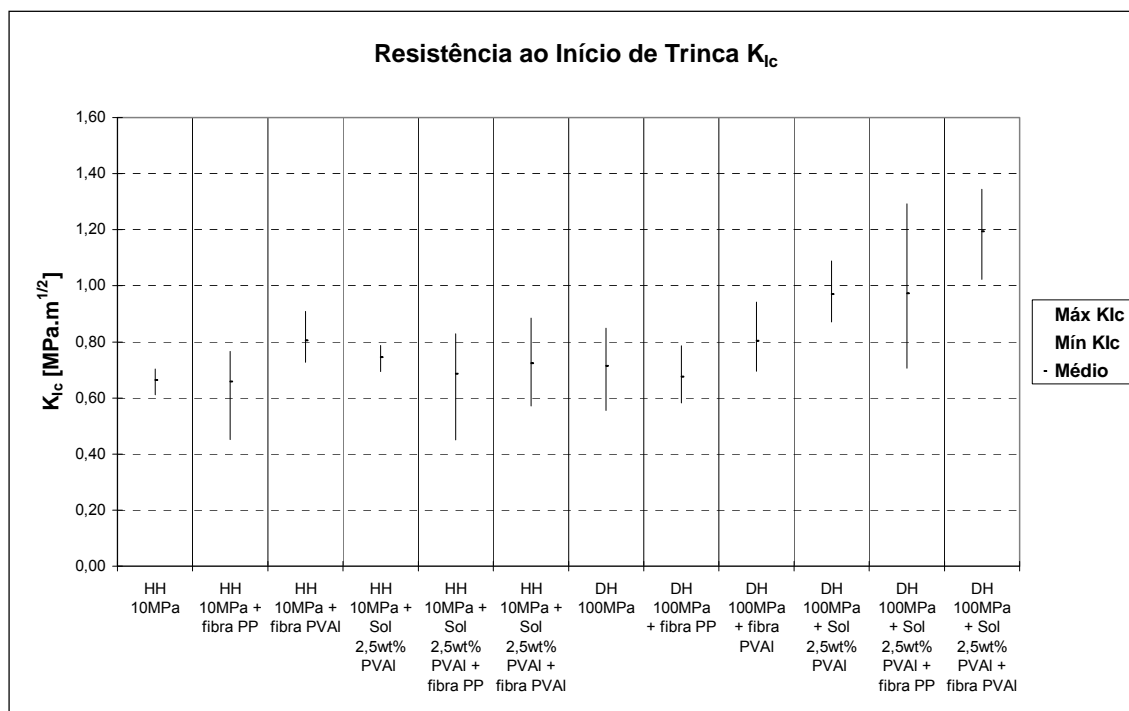
Analisando os dados da tabela 8 referentes aos corpos conformados pelo método UCOS, verificamos que a adição de fibras PP (HH-H<sub>2</sub>O-PP) não altera o valor de  $K_{IC}$ . A presença de fibras de PP na matriz de gesso reduz o empacotamento (menor densidade), porém, seu efeito tenacificador compensa a menor quantidade de ligações inter cristalinas. Ou seja, não tenacifica o material, mas também não fragiliza quanto ao início de trinca ( $K_{IC}$ ).

Em relação à introdução de fibras de PVAL (HH-H<sub>2</sub>O-PVAL), o valor de  $K_{IC}$  (tabela 8) é maior quando comparado com a matriz pura (HH-H<sub>2</sub>O). Apesar de diminuir a densidade, a fibra de PVAL possui efeito tenacificador maior quando comparado à fibra de PP (HH-H<sub>2</sub>O-PP), pois sua maior aderência com a matriz de gesso permite que a fibra possa trabalhar como agente tenacificador na ponta da trinca e no início da abertura da trinca.

A introdução de solução de PVAL não foi eficiente para aumentar o efeito tenacificador da fibra de PP (HH-SPVAL-PP). Comparando esse compósito (HH-SPVAL-PP) com o compósito sem adesivo polimérico (HH-H<sub>2</sub>O-PP), os valores de  $K_{IC}$  são semelhantes. Do mesmo modo, comparando os compósitos HH-H<sub>2</sub>O-PVAL e HH-SPVAL-PVAL, a resistência ao início de propagação de trinca dos compósitos com adesivos polimérico (HH-SPVAL-PVAL) são menores. Assim, no método UCOS a introdução de solução de PVAL não melhorou a aderência entre fibras (PP e PVAL) e matriz de gesso.

Porém ao compararmos a matriz HH-H<sub>2</sub>O com o compósito HH-SPVAL, os valores de resistência ao início de propagação de trincas ( $K_{IC}$ ) são diferentes (tabela 8), sendo que o compósito HH-SPVAL possui maior  $K_{IC}$  devido ao aumento das forças inter cristalinas.

Dessa maneira, para se obter um comportamento semelhante ao comportamento das amostras conformadas pelo EDD (a ser demonstrado a seguir), deve-se adequar a quantidade de solução de PVAL aos compósitos com fibras (PP ou PVAL) para que o efeito tenacificador seja mais acentuado e sobreponha o efeito da perda de tenacidade devido à menor densidade.



**Figura 39 - Resistência ao início de propagação de trinca para todas as combinações de gesso conformados pelo método UCOS (HH) ou EDD (DH), água ou solução de PVAL e fibras poliméricas PP ou PVAL.**

Para compósitos conformados pelo EDD, a introdução isolada de fibras poliméricas PP (DH-H<sub>2</sub>O-PVAL) na matriz de gesso (DH-H<sub>2</sub>O) não altera significativamente os valores de  $K_{Ic}$  como observamos os dados da tabela 8. O mesmo ocorre para introdução de fibras de PVAL (tabela 8), pois a presença dessas fibras (DH-H<sub>2</sub>O-PVAL) não aumenta o  $K_{Ic}$  da matriz de gesso (DH-H<sub>2</sub>O). Contudo, se compararmos os compósitos DH-H<sub>2</sub>O-PP e DH-H<sub>2</sub>O-PVAL percebemos uma ligeira diferença nos valores de  $K_{Ic}$ , pois, a melhor adesão da fibra de PVAL com a matriz cerâmica aumenta a resistência ao início de propagação de trinca (maior  $K_{Ic}$ ).

Quando observamos (tabela 8) a resistência ao início de propagação de trinca do compósito DH-SPVAL com a matriz pura de gesso DH-H<sub>2</sub>O, nota-se o aumento significativo de  $K_{Ic}$  devido à adição da solução de PVAL à matriz conformada pelo EDD. A presença da solução de PVAL auxilia no empacotamento, proporcionando maior densidade e conseqüentemente aumento da superfície de contato entre cristais, e na adesão das partículas de DH, conferindo maior resistência ao início de propagação de trinca ( $K_{Ic}$ ) e também maior resistência à flexão,  $\sigma_f$ , pois a adesão intercrystalina é mais forte.



A adição de adesivo polimérico (PVAL) aos compósitos com fibra PP (DH-SPVAL-PP) auxilia no empacotamento e na adesão entre cristais e fibras. Isso proporciona um maior  $K_{IC}$  quando comparado com aquele compósito sem a solução de PVAL (DH-H2O-PP). Por outro lado, quando comparado o compósito DH-SPVAL-PP com o compósito DH-SPVAL, notamos que a presença de fibras PP com adesivo polimérico (PVAL) não possui um valor de  $K_{IC}$  diferente do compósito DH-SPVAL.

Quanto à presença de adesivo polimérico de PVAL e fibras de PVAL, o compósito atinge o maior valor de  $K_{IC}$  dentre os compósitos da tabela 8. Essa combinação de adesivo polimérico (PVAL) e fibras de PVAL é eficiente devido ao aumento da adesão entre fibra e matriz de gesso, e também devido ao aumento da adesão entre cristais.

## 5.5 Energia de Fratura $\gamma_{wof}$

Assim como nos valores de  $K_{IC}$ , os valores de Energia de Fratura ( $\gamma_{wof}$ ) encontrado na literatura são inferiores àqueles encontrados no gesso conformado pelo método UCOS e EDD. Segundo Coquard e Boistelle (83), a energia de fratura do gesso é linearmente dependente da porosidade do material e segue a equação abaixo (5.1):

$$2\gamma_{wof} = 13,47(1 - 1,12P) \quad (5.1)$$

Onde  $P$  é a porosidade do material (%) e  $\gamma_{wof}$  é dado em  $J/m^2$ .

O material produzido pelo método UCOS possuem porosidade em torno de 22% e aquelas produzidas pelo EDD possuem porosidade em torno de 12,5%. Portanto, de acordo com Coquard, a energia de fratura do método UCOS e EDD seriam  $5,04 J/m^2$  e  $5,79 J/m^2$  respectivamente, porém, os valores encontrados foram  $7,4 \pm 0,5 J/m^2$  (UCOS) e  $12,3 \pm 0,6 J/m^2$  (EDD).

Apesar dos valores serem distintos daqueles encontrados na literatura, os resultados obtidos continuam coerentes uma vez que materiais mais porosos (UCOS) possuem menor energia de fratura. Além da menor porosidade, o EDD proporciona uma microestrutura mais fina (grãos menores) com grãos de DH mais arredondados. Essa microestrutura consome maior energia durante a fratura pelo fato da trinca percorrer um caminho maior, devido à granulometria fina e à maior adesão entre cristais, decorrente da maior superfície de contato entre grãos por eles serem mais arredondados.

Embora o método UCOS (e também o EDD) melhore o comportamento mecânico do gesso, o material mantém sua fragilidade característica. Com a incorporação de fibras na matriz cerâmica, o compósito formado passa a ter uma maior tolerância ao início e à propagação de trincas.

Neste presente trabalho foram estudados dois tipos de fibras: fibras aderentes (polivinil-alcool) à matriz e fibras pouco aderentes (polipropileno). As fibras de polivinil-álcool (PVAL) são fibras hidrofílicas, portanto, aderem bem aos cristais de gesso (também hidrofílicos). Por outro lado, as fibras de polipropileno (PP) são fibras hidrófobas e, portanto, não possui boa aderência.

Devido à baixa aderência, as fibras de PP são arrancadas da matriz à medida que a trinca abre, gerando uma região de ancoramento atrás da ponta da trinca que ajuda a conter essa abertura. Outro fator que contribui com o consumo de energia é a deflexão e/ou ramificação da ponta da trinca, pois a má aderência proporciona uma maior quantidade de defeitos na matriz cerâmica onde podem surgir outras trincas. Portanto, fibras de PP não aumentam significativamente  $K_{IC}$ , mas aumentam consideravelmente os valores de energia de fratura ( $\gamma_{wof}$ ).

Quando as fibras se aderem bem à matriz (PVAL), as tensões podem ser transferidas da matriz para a fibra, homogeneizando as tensões na matriz cerâmica e diminuindo a concentração de tensão nas pontas das trincas. Em contrapartida, quando a adesão é mais forte que a resistência da fibra, a fibra rompe assim que a trinca começa a abrir, oferecendo pouca resistência durante a abertura da trinca (baixa região de ancoramento). Portanto, compósitos reforçados com fibras de PVAL possuem maior resistência ao início de propagação de trinca (como discutido no item anterior -  $K_{IC}$ ) e pouca contribuição para contenção da abertura da trinca (energia de fratura -  $\gamma_{wof}$ ).

A introdução de adesivo polimérico (PVAL – polivinil-álcool) à matriz de gesso puro (sem fibras) auxilia a adesão intercrystalina proporcionando um aumento na resistência do material ao início de propagação da trinca ( $K_{IC}$ ). Porém, durante a propagação da trinca seu efeito é mínimo e não chega a alterar significativamente o valor da energia de fratura, como podemos observar na figura 40 e na tabela 9.

Nas figuras 40, 41 e 42 podemos observar o comportamento estável no gesso conformado pelo método UCOS e EDD, ou seja, sem quedas bruscas de força que permitiu mensurar a energia gasta durante a fratura dos corpos.

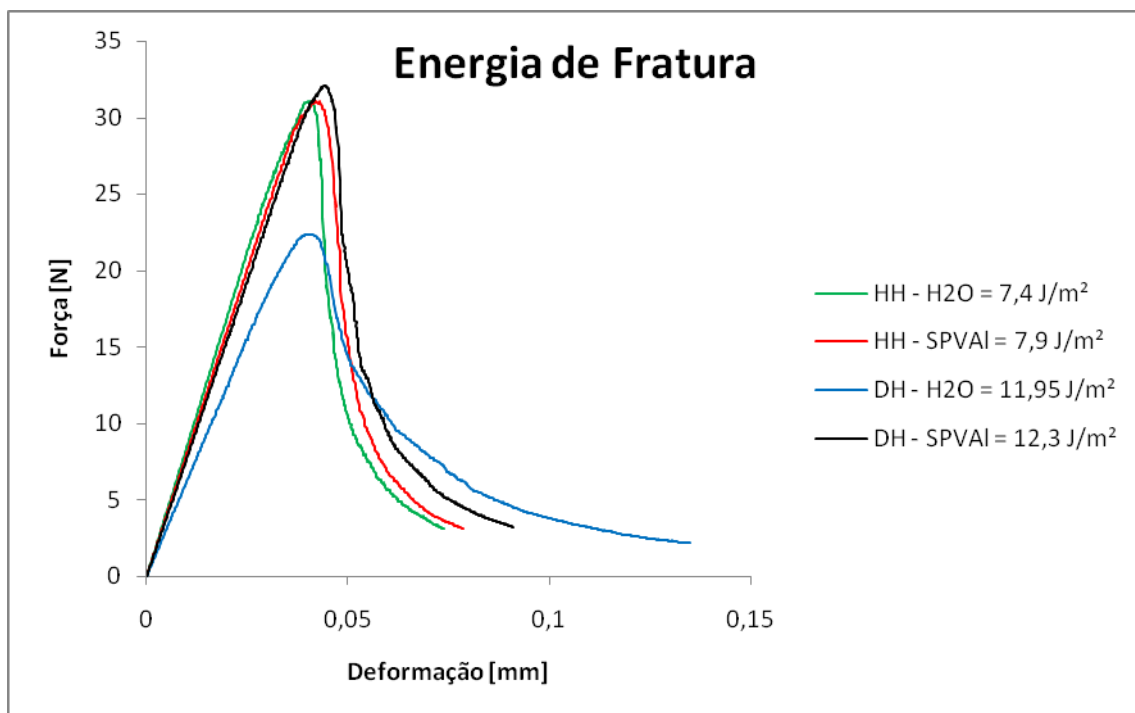


Figura 40 - Energia de Fratura para os métodos: UCOS com adesivo (HH-SPVAL) e sem adesivo (HH-H<sub>2</sub>O); e EDD com adesivo (DH-SPVAL) e sem adesivo (DH-H<sub>2</sub>O). A adição de adesivo polimérico (solução de 2,5% em peso de PVAL) não alterou significativamente a energia de fratura em ambos os métodos.

Na tabela 9 encontramos a descrição de cada tipo de corpo de prova ensaiado (método de conformação, composição, entalhe, etc) e os seus respectivos valores de energia de fratura.

Ainda na figura 40 e tabela 9 verificamos que o método do EDD resulta em materiais com maior energia de fratura devido à microestrutura fina com grãos mais arredondados.

Quanto ao comportamento dos corpos, sem fibras, durante a fratura, notamos na figura 40 que o comportamento não se diferencia significativamente dentre os tipos de corpos apresentados, exceto aquele produzido pelo EDD sem aditivos (DH-H<sub>2</sub>O). Neste caso, a geometria do corpo e do entalhe proporcionou uma elasticidade menor que a dos demais, resultando em uma curva mais abatida, porém, com valor de energia de fratura muito próximo daquele produzido pelo EDD com a adição de adesivo polimérico (DH-SPVAL).

**Tabela 9 - Valores de Energia de Fratura ( $\gamma_{wof}$ ) para todos os compósitos de gesso conformados pelo método UCOS (HH) e EDD (DH).**

<b>CP</b>	<b>Método</b>	<b>Liq.</b>	<b>Fibra</b>	<b>Entalhe</b>	<b>V [mm/min]</b>	<b><math>\gamma_{wof}</math> [J/m<sup>2</sup>]</b>
<b>HH H<sub>2</sub>O</b>	UCOS	H <sub>2</sub> O	-	Chevron	0,005	<b>7,4</b>
<b>HH SPVAI</b>	UCOS	S PVAI	-	Chevron	0,005	<b>7,9</b>
<b>HH H<sub>2</sub>O PP</b>	UCOS	H <sub>2</sub> O	PP	Chevron	0,005	<b>283,8</b>
<b>HH SPVAI PP</b>	UCOS	S PVAI	PP	Chevron	0,005	<b>476,9</b>
<b>HH H<sub>2</sub>O PVAI</b>	UCOS	H <sub>2</sub> O	PVAI	Chevron	0,005	<b>355,0</b>
<b>HH SPVAI PVAI</b>	UCOS	S PVAI	PVAI	Chevron	0,005	<b>529,5</b>
<b>DH H<sub>2</sub>O</b>	Emp Dir	H <sub>2</sub> O	-	Chevron	0,005	<b>11,9</b>
<b>DH SPVAI</b>	Emp Dir	S PVAI	-	Chevron	0,005	<b>12,3</b>
<b>DH H<sub>2</sub>O PP</b>	Emp Dir	H <sub>2</sub> O	PP	Chevron	0,005	<b>550,1</b>
<b>DH SPVAI PP</b>	Emp Dir	S PVAI	PP	Chevron	0,005	<b>720,2</b>
<b>DH H<sub>2</sub>O PVAI</b>	Emp Dir	H <sub>2</sub> O	PVAI	Chevron	0,005	<b>160,8</b>
<b>DH SPVAI PVAI</b>	Emp Dir	S PVAI	PVAI	Chevron	0,005	<b>350,3</b>

Na presença de fibras, a introdução de adesivo polimérico (PVAL) nos compósitos aumenta a energia de fratura dos mesmos (figuras 41 e 42). O adesivo polimérico está dissolvido na água utilizada no processo de conformação do método UCOS e EDD, e, quando a água em excesso evapora, esse adesivo polimérico adere às superfícies dos cristais de DH e das fibras, promovendo assim uma melhor adesão (ancoramento) das fibras à matriz cerâmica de gesso (DH).

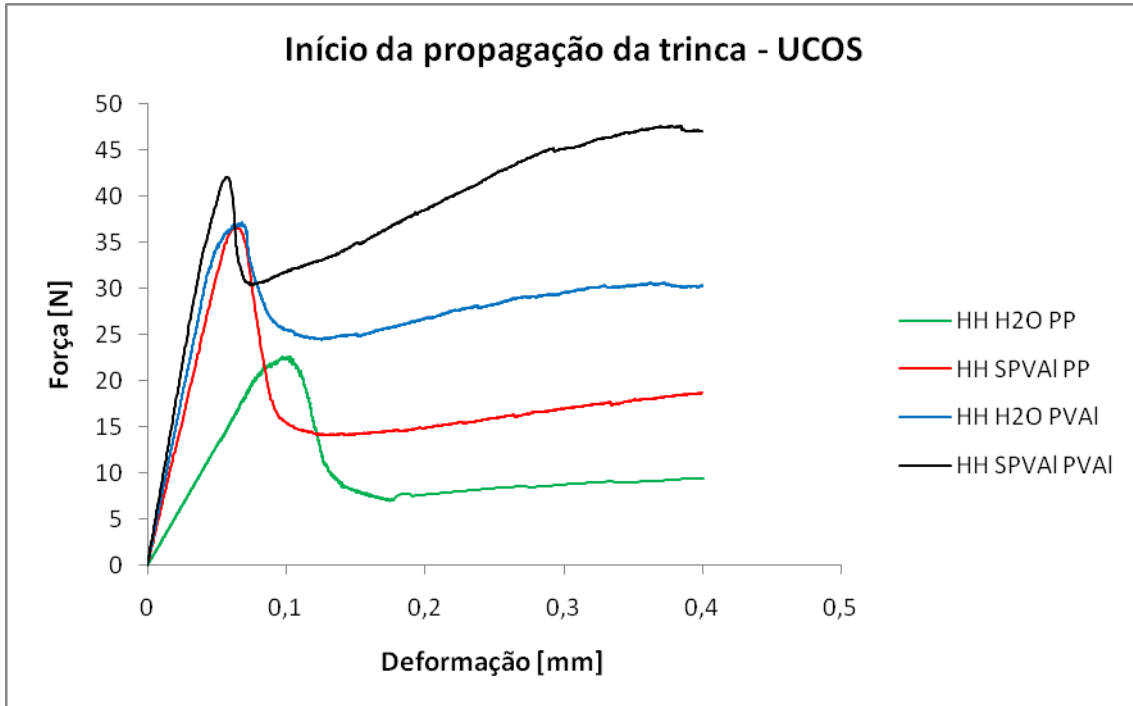


Figura 41 - Início estável da propagação da trinca em compostos preparados pelo método UCOS.

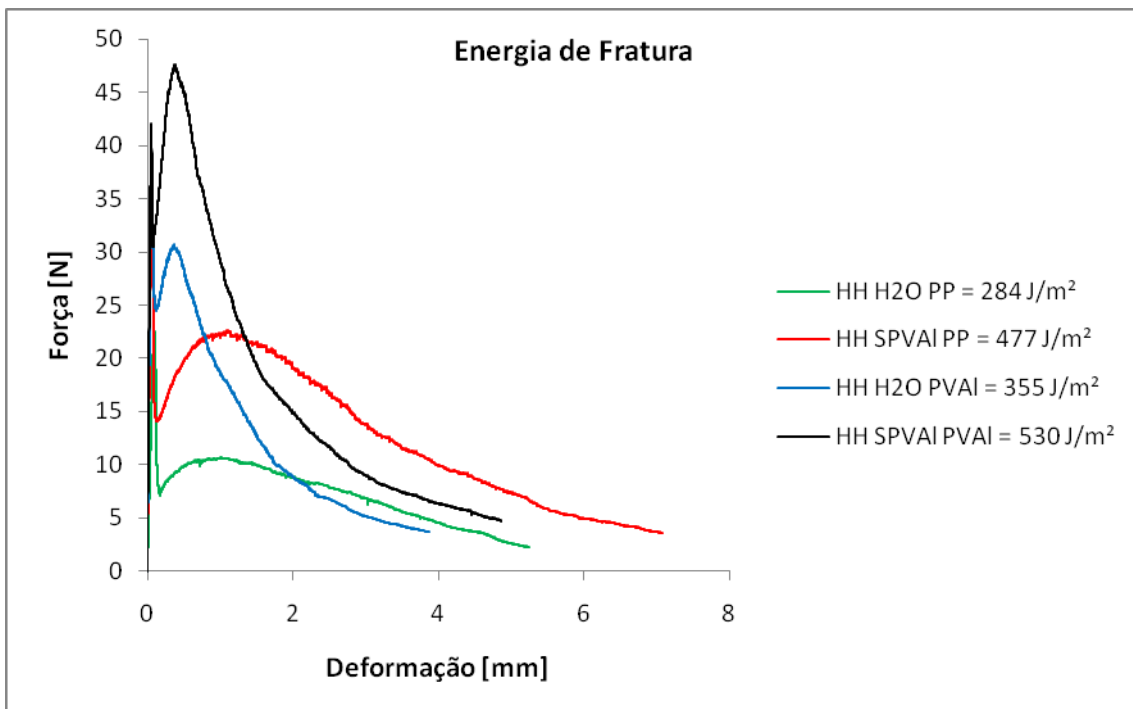
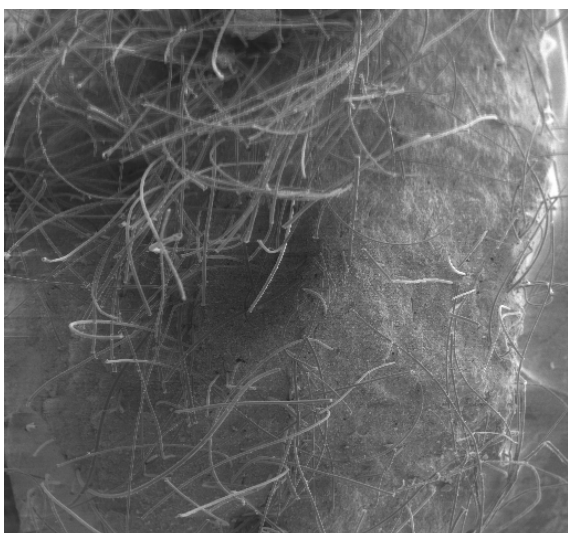


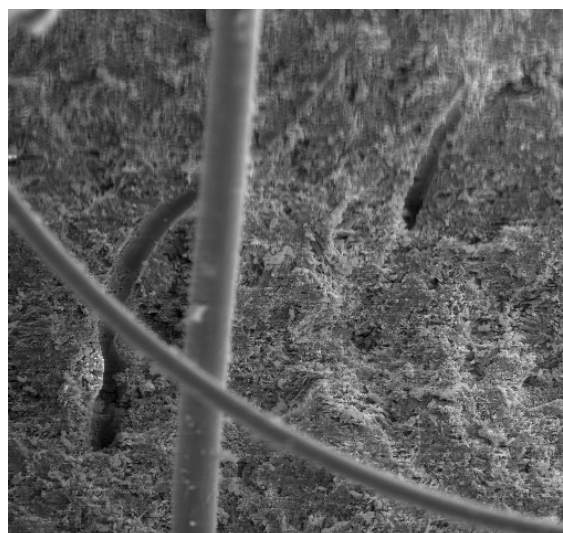
Figura 42 - Comportamento dos corpos produzidos pelo método UCOS durante a propagação da trinca. A introdução de adesivo polimérico de polivinil-álcool (SPVAL) nos compostos de fibras aderentes (PVAL) ou fibras não aderentes (PP) aumentam a eficiência das fibras, mas não alteram o comportamento da fibra durante a propagação da trinca.

Nas figuras 40, 41, 42, 47 e 48 podemos notar que cada fibra possui um comportamento característico independente da presença ou não do adesivo (cadeia polimérica de PVAL) e independente do método utilizado (UCOS ou EDD). As fibras de polipropileno (PP), devido à sua pouca aderência com a matriz de gesso, proporcionam uma resistência significativa ao compósito mesmo com uma grande abertura da trinca, prolongando a dissipação energia através do arrancamento das fibras e na nucleação de trincas secundárias. A superfície de fratura dos compósitos com fibras de PP apresentam as fibras arrancadas como observamos nas figuras 43 e 44.

Já as fibras de polivinil-álcool (PVAL) aderem melhor à matriz cerâmica auxiliando principalmente na contenção do início da trinca, aumentando  $K_{IC}$  e a resistência mecânica. No entanto, sua contribuição na contenção da abertura da trinca é pequena, pois, devido ao seu forte ancoramento, as fibras rompem antes de serem arrancadas (“pull-out”) como podemos observar nas figuras 45 e 46. Assim, a fratura dos compósitos com fibras de PP possuem uma curva longa (grande deformação) com carregamento baixo, e os compósitos com fibras de PVAL possui uma curva mais curta (pequena deformação), porém com um nível de carregamento mais elevado.



**Figura 43 - Superfície de ruptura do compósito com fibras de polipropileno (PP) conformado pelo método UCOS (aumento de 20x)**



**Figura 44 - Superfície de ruptura do compósito com fibras de polipropileno (PP) conformado pelo método UCOS (aumento de 200x) – Fibras de PP arrancadas.**

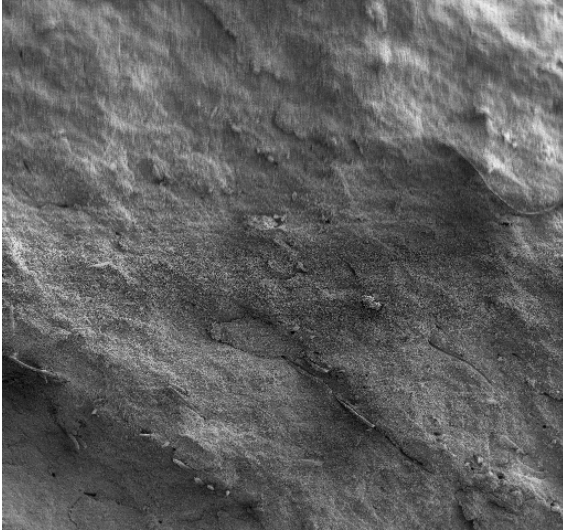


Figura 45 - Superfície de ruptura do compósito com fibras de polivinil álcool (PVAL) conformado pelo método EDD (aumento de 30x).



Figura 46 - Superfície de ruptura do compósito com fibras de polivinil álcool (PVAL) conformado pelo método UCOS (aumento de 1000x) – Ruptura das fibras de PVAL.

Para ambos os métodos UCOS (figuras 41 e 42) e EDD (figuras 47 e 48), a adição de adesivo (solução de PVAL) aumenta o efeito da presença de fibras na matriz de gesso. Em todos os casos, houve um acréscimo na energia de fratura de seus respectivos compósitos. O deslocamento da curva para cima indica que o compósito precisa de mais energia para ser fraturado.

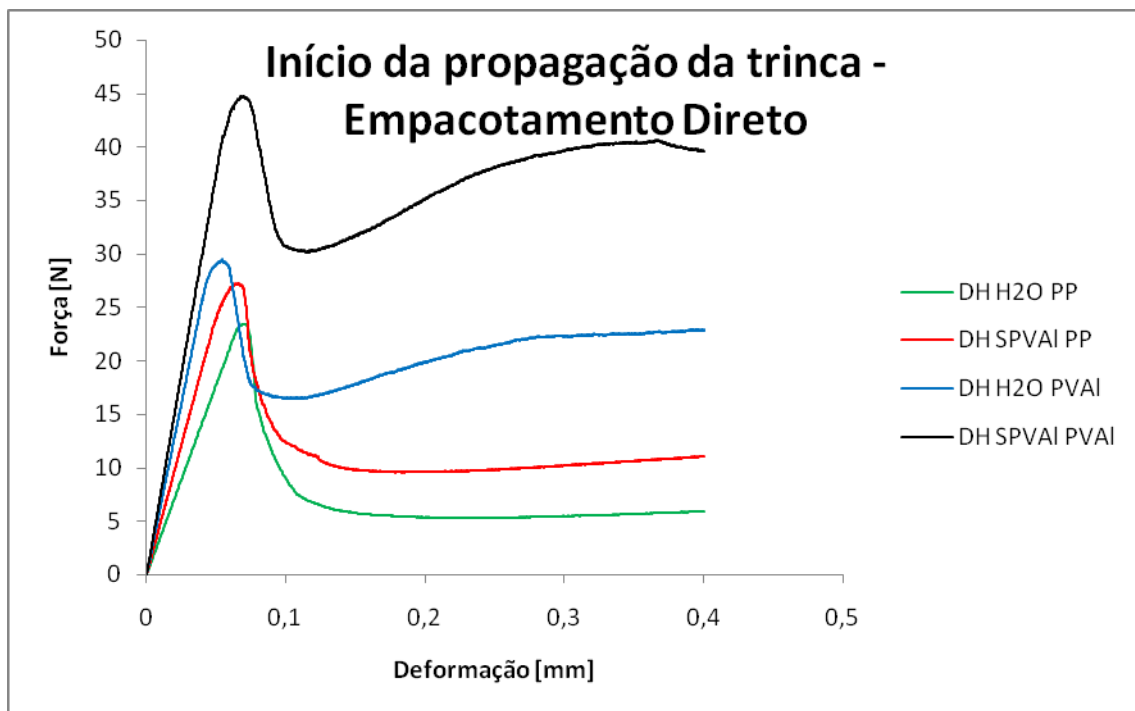
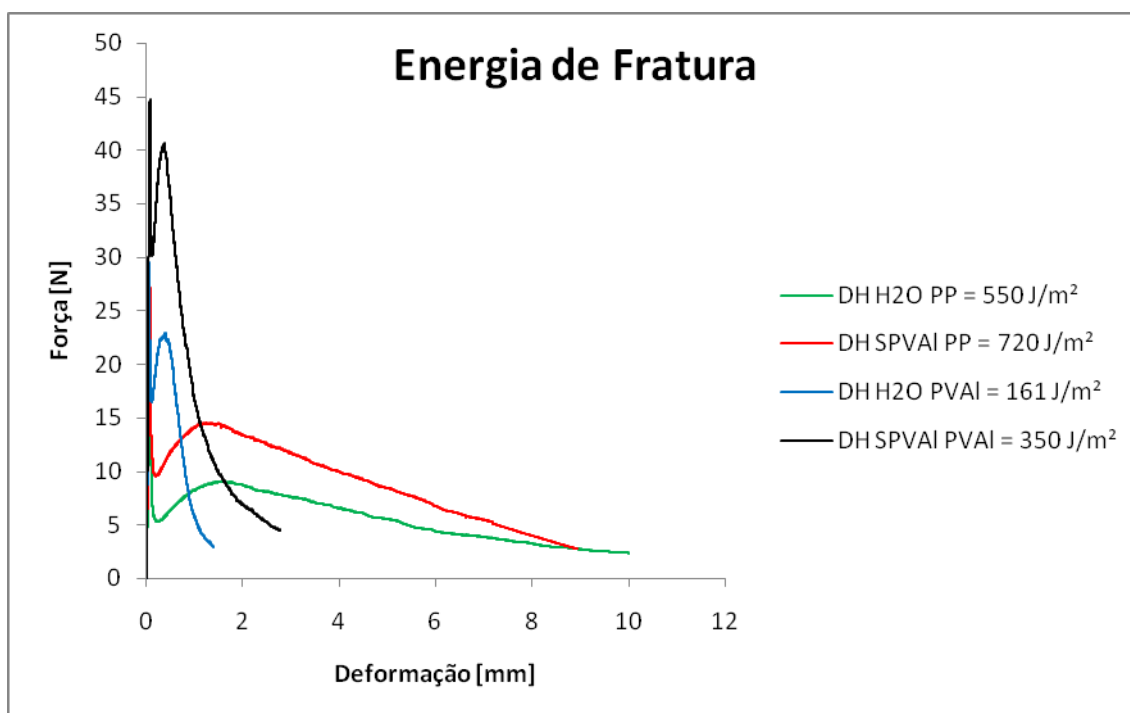


Figura 47 - Início estável da propagação da trinca em compósitos preparados pelo método do Empacotamento Direto do Dihidrato.

Na figura 48, notamos que a forte adesão (picos acentuados) entre a matriz cerâmica e as fibras diminui o processo de arrancamento da fibra (“pull-out”) durante a abertura da trinca, pois a fibra passa a romper antes de ser arrancada, o que diminui a energia de fratura do compósito (DH-H2O-PVAL e DH-SPVAL-PVAL). Ou seja, o aumento da adesão entre fibras e a matriz cerâmica aumenta a fragilidade do compósito.



**Figura 48 - Comportamento dos corpos produzidos pelo método do EDD durante a propagação da trinca. A introdução de adesivo polimérico de polivinil-álcool (PVAL) nos compósitos de fibras aderentes (PVAL) ou fibras não aderentes (PP) aumenta a eficiência das fibras, mas não alteram o comportamento das mesmas durante a propagação da trinca.**

Através da figura 49 podemos notar que a presença de água interfere no processo de ruptura do material e, nesse caso, a energia de fratura foi maior que a energia dos corpos secos.

Um argumento, pouco provável, é que ocorra a dissolução das pontas dos cristais (83; 84) destruindo assim as ligações intercristalinas que aí se formam. Porém, para isso ocorrer, a energia de fratura,  $\gamma_{wof}$ , deveria ser muito inferior à dos corpos secos, o que não ocorre como observamos na figura 49. Para que haja dissolução das pontas, deveria haver uma quantidade extremamente alta de água líquida, o que não é possível, já que o umedecimento se deu pela umidade do ar.



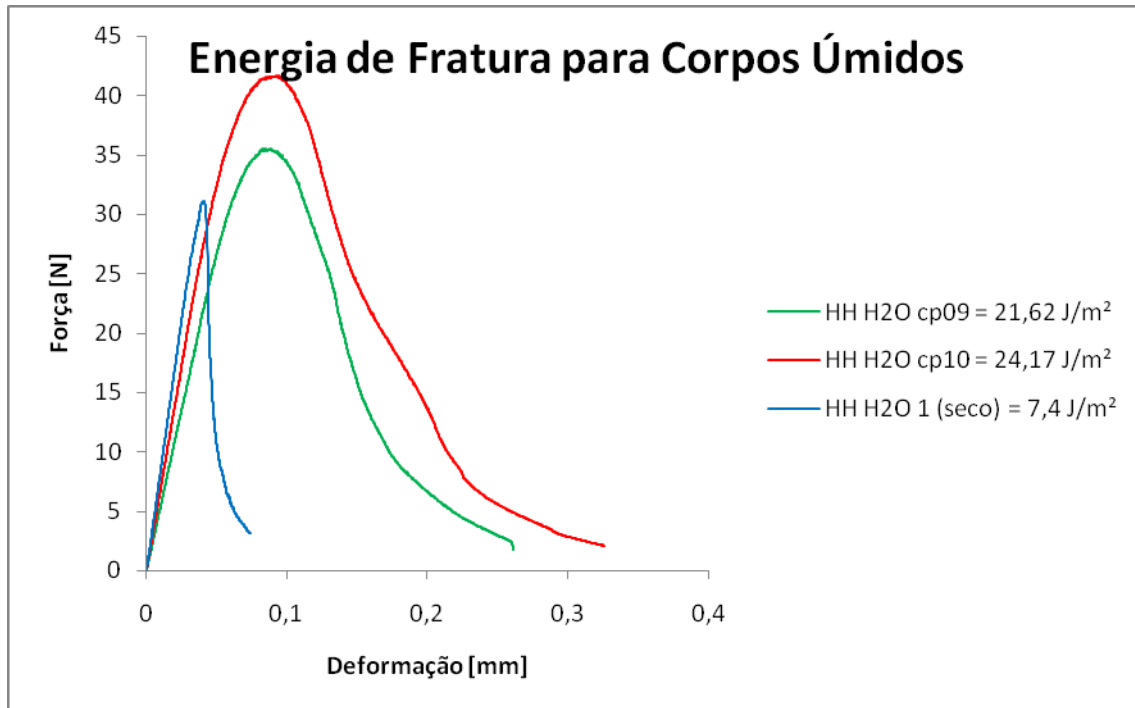


Figura 49 - Efeito da umidade na propagação da trinca. Corpos de prova mantidos em ambiente saturado durante 10 dias e ensaiado a 0,005mm/min.

Portanto, o argumento mais coerente é aquele em que os cristais aumentam sua habilidade em deslizar um sobre o outro na presença de umidade (69; 70). Desse modo, as ligações não são desfeitas durante o deslizamento e a energia necessária para a propagação de trinca no corpo úmido é maior devido à energia adicional gasta durante a “deformação plástica” (deslizamento dos cristais) como observamos na figura 49.

Em resumo, os resultados mostrados na tabela 9 mostram o que o DH conformado pelos métodos UCOS e EDD é frágil, aproximando das cerâmicas tradicionais. Notamos também que é possível um adequado tratamento para tenacificá-lo e suprir as exigências de novos tipos de aplicações quanto à confiabilidade e segurança do material quando submetido a esforços.

## 6 Conclusão

A compreensão mais ampla possível do comportamento mecânico do gesso conformado se faz necessária quando objetivamos utilizá-lo como elemento estrutural de aplicação mais nobre e que envolve a segurança de pessoas, como é o caso da aplicação do gesso como material estrutural na construção civil. Um entendimento amplo do comportamento mecânico advém do conhecimento das propriedades microscópicas do material como estrutura cristalina, adesão entre partículas, processo de hidratação, etc.

O gesso conformado é um material policristalino cuja forma é garantida pela adesão entre seus cristais. Nos contatos entre cristais, os espaços são restritos e propiciam a formação de finas películas de água, ou seja, água confinada. Portanto, acreditamos que a “água rígida” (baixa mobilidade ou elevado tempo de relaxação) observada nas espectroscopias de RMN e de Impedância seja da água confinada entre cristais. À temperatura ambiente, a água confinada possui propriedades distintas da água livre e comporta-se como um líquido estruturado (vidro) promovendo adesão entre as superfícies entre as quais está confinada. Os ensaios de resistência mecânica demonstraram que fatores que interferem no comportamento da água (livre e confinada) também influenciam o comportamento mecânico do gesso conformado, reforçando assim a hipótese de adesão por água confinada e sua grande contribuição na resistência mecânica do material.

Pode-se afirmar que, quanto maior a espessura da nanocamada de água, a força de adesão será menor, com isso, podemos supor que o gesso conformado de maior resistência mecânica é aquele que possui cristais aderidos entre si por ligações de hidrogênio sem nenhuma molécula de água entre elas, ou seja, um monocristal. Deve-se considerar ainda, que os resultados das experiências com espalhamento de nêutrons e de simulações teóricas indicam que, sobre uma determinada superfície hidrofílica, a camada de água confinada tem uma espessura inferior a 1,5 nm e mais precisamente da ordem de 1,0 nm. Portanto, a espessura máxima, que contribui na adesão, da camada de água confinada entre dois cristais dos corpos secos, é de no máximo 3,0 nm ou cerca de 10 camadas de água.

Apesar de ter sido observada experimentalmente e tratada teoricamente por vários pesquisadores (29; 30; 33; 37), o completo entendimento das propriedades da água em camadas próximas às superfícies hidrofílicas, dita “água confinada”, continua sendo um desafio.

Além da dificuldade de compreensão completa das propriedades da água confinada, temos ainda outros mecanismos desconhecidos que interferem no comportamento mecânico do gesso conformado, por exemplo, a presença de água livre nos poros que acelera a taxa de deformação lenta. Portanto, mesmo que demonstrado a importância da água confinada na adesão e comportamento mecânico, ainda não há um completo entendimento dos mecanismos que determinam o comportamento mecânico do gesso conformado.

De um modo geral, o gesso conformado é um material cerâmico frágil cujo comportamento mecânico depende principalmente das forças que proporcionam adesão entre os cristais de DH. Tanto a adesão intercrystalina quanto a microestrutura podem ser alteradas pelo processamento e, por isso, os métodos UCOS e EDD conseguem melhorar o comportamento mecânico através do aumento da adesão entre os cristais e microestrutura mais compacta.

Portanto, comparado ao gesso tradicional, os métodos UCOS e EDD produzem materiais com maior resistência mecânica ( $\sigma_{c(Máx)} = 90$  MPa), maior confiabilidade ( $m_{(Máx)} = 11$ ), menor porosidade ( $\rho_{(Máx)} = 2,12$  g/cm<sup>3</sup>), mais tenazes ( $K_{IC(Máx)} = 0,71$  MPa. $\sqrt{m}$  e  $\gamma_{wof(Máx)} = 11,9$  J/m<sup>2</sup>) e que não desintegram na presença de umidade.

Apesar da maior tenacidade, o gesso conformado pelos métodos UCOS e EDD ainda possui elevada fragilidade que, no entanto, pode ser atenuada nos compósitos de gesso reforçado com fibras e aditivos.

O comportamento mecânico dos compósitos depende principalmente da adesão entre a fibra e a matriz cerâmica de gesso. Fibras com boa aderência, como é o caso da fibra de PVAL, distribuem a tensão que se concentram nas pontas dos defeitos (poros, microtrincas, impurezas, etc.) dificultando o início da propagação da trinca, ou seja, aumenta o valor de  $K_{IC}$ . No caso específico da fibra de PVAL, a aderência à matriz de gesso é tão elevada que as fibras rompem antes de serem arrancadas, portanto, a fibra de PVAL contribui na contenção da abertura da trinca até seu limite de ruptura, aumentando assim a energia de fratura ( $\gamma_{wof}$ ) do compósito.

Por outro lado, as fibras de PP são pouco aderentes e, por isso, contribuem pouco na distribuição da tensão das pontas dos defeitos, portanto, sua contribuição na resistência ao início de propagação de trinca é pouco significativa, ou seja, o valor de  $K_{IC}$  pouco se altera nos compósitos com essa fibra. Mas a presença dessa fibra com pouca aderência provoca o desvio da direção da trinca principal e induz a nucleação de trincas secundárias aumentando a energia gasta durante a fratura. Além disso, durante a abertura da trinca, a fibra de PP é arrancada da matriz antes de romper e isso proporciona uma extensa região de ancoramento, e um elevado gasto de energia para a separação das superfícies da trinca, portanto, a energia de fratura ( $\gamma_{wof}$ ) nos compósitos com essa fibra é maior que a energia de fratura dos compósitos com fibras de PVAL.

A adição de adesivo polimérico (PVAL) altera as condições de adesão e isso afeta diretamente a resistência mecânica do gesso ( $\sigma_f$ ), a resistência ao início de propagação de trinca ( $K_{IC}$ ) e a eficiência do efeito tenacificador das fibras. O aumento da adesão entre os componentes do compósito proporciona maior resistência mecânica e maior resistência ao início de trinca,  $K_{IC}$ , porém não favorece a energia de fratura,  $\gamma_{wof}$ , pois reduz a região de ancoramento (“crack bridging”).

Apesar dos compósitos apresentarem comportamento mecânico favorável, eles apresentam defeitos mais críticos: maior porosidade, maior quantidade de micro-trincas e heterogeneidade. Com isso, a resistência mecânica e a confiabilidade do compósito são menores que o material puro. Portanto, a escolha das características das fibras e o processamento devem ser aprimorados para garantir a adesão ideal entre as partes constituintes do compósito sem incorporar defeitos no corpo.

É interessante observar que as características dessa fibra de PP dificultam o processamento e, por isso, incorpora defeitos no corpo e espalha diversos tamanhos de defeitos críticos numa amostra de compósito. Devido a isso, a resistência mecânica, a resistência ao início de propagação de trinca ( $K_{IC}$ ) e a confiabilidade (módulo de Weibull) são afetadas, mas a energia de fratura é muito elevada nesses compósitos com PP. Isso indica a importância da escolha das características da fibra para o processamento e para o tipo específico de aplicação.



## REFERÊNCIAS

1 INOVAMAT – Inovação em Materiais Ltda. Milton Ferreira de Souza, Hebert Luiz Rossetto, Wellington Massayuki Kanno. **Peças de gesso de alta resistência e método de obtenção de tais peças**. BR n. PI0506033-8, 21 set. 2005.

2 INOVAMAT – Inovação em Materiais Ltda. Milton Ferreira de Souza, Hebert Luiz Rossetto, Wellington Massayuki Kanno. **High resistance gypsum parts and preparation method to obtain these parts**. PCT/BR2006/000192, 21 set. 2005.

3 FAPESP. Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo. Milton Ferreira de Souza. **Gesso e compósitos de alta resistência mecânica e baixa permeabilidade e seu processo de fabricação**. BR n. PI 0303814-9, 09 set. 2003.

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

5 SING, M.; GARG, M. Relationship between mechanical properties and porosity of water-resistant gypsum binder. **Cement and Concrete Research**, v. 26, n. 3, p. 449-456, 1996.

6 SING, M.; GARG, M. Retarding action of various chemicals on setting and hardening characteristics of gypsum plaster at different pH. **Cement and Concrete Research**, v. 27, n.6, p. 947-950, 1997.

7 LYRA SOBRINHO, A. C. P.; AMARAL, A. J. R.; DANTAS, J. O. C.; DANTAS, J. R. A. **Balço mineral brasileiro 2001**: Gipsita. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral, 2001, 23 p.

8 MINERALOGY DATABASE. Gypsum mineral data. Disponível em: <<http://webmineral.com/data/Gypsum.shtml>>. Acesso em: 02 nov. 2009b.

9 FOLLNER, S.; WOLTER, A.; HELMING, K.; SILBER, C.; BARTELS, H.; FOLLNER, H. On the real structure of gypsum crystals. **Crystal Research and Technology**, v. 37, n. 2-3, p. 207-218, 2002.

10 FOLLNER, S.; WOLTER, A.; PREUSSER, A.; INDRIS, S.; SILBER, C.; FOLLNER, H. The setting behavior of  $\alpha$  and  $\beta$   $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  as a function of crystal structure and morphology. **Crystal Research and Technology**, v. 37, n. 10, p. 1075-1087, 2002.

11 MANDAL, P. K.; MANDAL, T. K. Anion water in gypsum ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) and hemihydrate ( $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ). **Cement and Concrete Research**, v. 32, n. 2, p. 313-316, 2002.

12 GMOUH, A.; EVE, S.; SAMDI, A.; MOUSSA, R.; HAMEL, J.; GOMINA, M.; Changes in plaster microstructure by pre-stressing or by adding gypsum grains: microstructural and mechanical investigations. **Materials Science and Engineering**. v. 352, n. 1-2, p. 325-332, 2003.

13 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.

14 CBIC – Companhia Brasileira da Indústria da Construção. Casa de gesso é uma das atrações da Expo Construção 2007. Disponível em: <<http://www.cbic.org.br/mostraPagina.asp?codServico=1939&codPagina=10975>>. Acesso em: 02 nov. 2009.

15 MINERALOGY DATABASE. Anhydrite mineral data. Disponível em: <<http://webmineral.com/data/Anhydrite.shtml>>. Acesso em: 02 nov. 2009a.

16 BOSBACH, D.; RAMMENSEE, W. In situ investigation of growth and dissolution on the (010) surface of gypsum by Scanning Force Microscopy. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.58, n. 2, p. 843-849, 1994.

17 BOSBACH, D.; HOHELLA JR, M. Gypsum growth in the presence of growth inhibitors: a scanning force microscopy study. **Chemical Geology**, v. 132, n. 1-4, p. 227-236, 1996.

18 FAN, C.; TENG, H. H. Surface behavior of gypsum during dissolution. **Chemical Geology**, v. 245, n. 3-4, p. 242-253, 2007.

19 ZHANG, J. W.; NANCOLLAS, G. H. Mechanisms of growth and dissolution of sparingly soluble salts. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 23, n. 1, p. 365-396, 1990.

20 CERTAIN TEED CORPORATION. Jerry G. Wislow. **Fibrous Calcium Sulfate**. US 4152408, 25 nov. 1977, 1 Mai. 1979.

21 RIDGE, M. J.; BERETKA, J. Calcium sulfate hemihydrate and its hydration. **Reviews of the Pure and Applied Chemistry**, v. 19, p. 17-44, 1969.

22 DAVIDGE, R. W. **Mechanical behavior of ceramics**. Cambridge: Cambridge University Press, 1979. 165 p. ISBN 0521219159.

23 SINGH, J. P. Effect of flaws on the fracture behavior of structural ceramics: a review. **Advanced Ceramic Materials**, v. 3, n. 1, p. 18-27, 1988.

24 BRADT, R. C. **Fracture mechanics of ceramics: Microstructure, Materials and Applications**. New York: Plenum Press, 1974. v. 2, p. 555-565.

25 ADAMANSON, A. W. **Physical chemistry of surfaces**. 5<sup>th</sup> Ed. New York: John Wiley, 1990. 777p.

26 PEDERSEN, B. F.; SEMMINGSEN, D. Neutron diffraction refinement of the structure of gypsum,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . **Acta Crystallographica**, v. 38, part. 4, section B, p. 1074-1077, 1982.

27 COLE, W. F.; LANCUCKI, C. J. A Refinement of the crystal structure of gypsum  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . **Acta Crystallographica**, v. 30, part. 4, section B, p. 921-929, 1974.

28 ATOJI, M.; RUNDLE, R.E. Neutron diffraction study of gypsum  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . **The Journal of Chemical Physics**, v. 29, n. 6, p. 1306 - 1311, 1958.

29 TEIXEIRA, J.; ZANOTTI, J. -M.; BELISSENT-FUNEL, M.-C.; CHEN, S.-H. Water in confined geometries. **Physica B: condensed matter**, v. 234-236, n. 2, p. 370-374, 1997.

30 BELLINSENT-FUNEL, M. -C.; CHEN, S. -H.; ZANHOTI, J. -M. Single-particle dynamics of water molecules in confined space. **Physical Review E**, v. 51, n. 5, p. 4558-4569, 1995.

31 ISRAELACHVILI, J. N. Adhesion forces between surfaces in liquids and condensable vapours. **Surface Science Reports**, v. 14, n. 3, p. 109-159, 1992a.

32 ISRAELACHVILI, J. N. **Intermolecular and surface forces**. 2<sup>nd</sup> Ed. San Diego: Academic Press, 1992b. p. 17, 173.

33 GIOVAMBATTISTA, N.; STANLEY, H. E.; SCORTINO, F. Phase diagram of amorphous solid water: Low-density, high-density and very-high-density amorphous ices. **Physical Review E**, v. 72, n. 3, p. 031510-1 - 031510-12, 2005.



34 BROVCHENKO, I.; OLENIKOVA, A. Four phases of amorphous water: Simulations versus experiment. **The Journal of Chemical Physics**, v.124, n. 16, p. 164505-1 - 164505-12, 2006.

35 DEBENEDETTI, P. G. Supercooled and glassy water. **Journal of Physics: condensed matter**, v. 15, n. 45, p. R1669-R1726, 2003.

36 LIU, I.; CHEN, S. -H.; FARAONE, A.; YEN, C. -W.; MOU, C. -Y. Pressure dependence of fragile-to-strong transition and a possible second critical point in supercooled confined water. **Physical Review Letters**, v. 95, n. 11, p. 117802-1 - 117802-4, 2005.

37 STARR, F. W.; NIELSEN, J. K.; STANLEY, H. E. Fast and slow dynamics of hydrogen bonds in liquid water. **Physical Review Letters**, v. 82, n. 11, p. 2294-2297, 1999.

38 WIKIPEDIA. Hydrogen Bond. Disponível em: <[http://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen\\_bond](http://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen_bond)>. Acesso em: 02 nov. 2009.

39 SPEEDY, R. J.; ANGELL, C. A. Isothermal compressibility of supercooled water and evidence for a thermodynamic singularity at -45°C. **The Journal of Chemical Physics**, v. 65, n. 3, p. 851-858, 1976.

40 HODGE, I. M.; ANGELL, C. A. The relative permittivity of supercooled water. **The Journal of Chemical Physics**, v. 68, n. 4, p. 1363-1368, 1978.

41 ANGELL, C. A. Relaxation in liquids, polymers and plastic crystals – strong/fragile patterns and problems. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 131-133, part 1, p. 13-31, 1991.

42 ITO, K.; MOYNIHAM, C. T.; ANGELL, C. A. Thermodynamic determination of fragility in liquids and fragile-to-strong liquid transition in water. **Letters to Nature**, v. 398, p. 492-495, 1999.

43 MORISHIGE, K.; KAWANO, K. Freezing and melting of water in a single cylindrical pore: the pore size dependence of freezing and melting behavior. **The Journal of Chemical Physics**, v. 110, n.10, p. 4867-4872, 1999.

44 WATCHMAN, J. B. **Mechanical properties of ceramics**. New York: John Wiley & Sons Inc., 1996. p. 193-234. ISBN 0471133167.

45 RUBIO-AVALOS, J. C.; MANZANO-RAMÍREZ, A.; LUNA-BÁRCENAS, J. G.; PÉREZ-ROBLES, J. F.; ALONSO-GUZMÁN, E. M.; CONTRERAS-GARCÍA, M. E.; GONZÁLEZ-HERNÁNDEZ, J. Flexural behavior and microstructure analysis of a gypsum-SBR composite material. **Materials Letters**, v. 59, n. 2-3 ,p. 230-233, 2005.

46 LI, V. C.; MAALEJ, M. Toughening in cement based composites. Part II: fiber reinforced cementitious composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 18, n. 4, p. 239-249, 1996.

47 NELSON, P. K.; LI, V. C. KAMADA, T. Fracture toughness of microfiber reinforced cement composites. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 14, n. 5, p. 384-391, 2002.

48 KANDA, T.; LI, V. C. Interface property and apparent strength of high-strength hydrophilic fiber in cement composite. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 10, n. 1, p. 5-13, 1998.

49 EVE, S.; GOMINA, M.; GMOUH, A.; SAMDI, A.; MOUSSA, R.; ORANGE, G. Microstructural and mechanical behaviour of polyamide fibre-reinforced plaster composites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, n. 13, p. 2269–2275, 2002.

50 WANG, S.; LI, V. C. Microstructure variability and macroscopic composite properties of high performance fiber reinforced cementitious composites. **Probabilistic Engineering Mechanics**, v. 21, n. 3, p. 201-206, 2006.

51 RINAUDO, C.; BOISTELLE, R. Gypsum grown under pressure from dense suspension of  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,67\text{H}_2\text{O}$ . **Journal of Applied Crystallography**, v. 24, n. 2, p. 129-134, 1991.

52 CHRISTOFFERSEN, M. R.; CHRISTOFFERSEN, J.; WEIJNEN, M. P. C.; VAN ROSMALEN, G. M. Crystal growth of calcium sulphate dihydrate at low supersaturation. **Journal of Crystal Growth**, v. 58, n. 3, p. 585-595, 1982.

53 HARMER, M. P.; CHAN, H. M.; MILLER, G. A. Unique opportunities for microstructural engineering with duplex and laminar ceramic composites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 75, n. 7, p. 1715-1728, 1992.

54 OLIVEIRA, I. R.; STUDART, A.; PILEGGI, R. G.; PANDOLFELLI, V. C. **Dispersão e empacotamento de partículas**: princípios e aplicações em processamento cerâmico. São Paulo: Fazenda Arte Editorial, 2000. v. 1, 224 p.

55 GOTOTSI, G. A. Fracture toughness of ceramics and ceramic composites. **Ceramics International**, v. 29, n. 7, p. 777-784, 2003.

56 CHIA, K. Y.; SESHADRI, S. G.; SRINIVASAN, M. Notching techniques used in SENB fracture toughness testing. In: ANNUAL CONFERENCE ON COMPOSITES AND ADVANCED CERAMIC MATERIALS: ceramic engineering and science proceedings, 10th, 1986, Niagara Falls. **Proceedings...** Niagara Falls: Sohio Engineered Materials Co., v. 7, n. 7/8, cap. 9, p. 795-781, 1986.

57 NASCIMENTO FILHO, N.; PANDOLFELLI, V. C.; RODRIGUES, J. A.; ORTEGA, F.S. Avaliação da Tenacidade e da Energia de Fratura em Materiais Refratários. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 37°, 1993, Curitiba-PR. **Anais...** Curitiba-PR [s.n.], 22-25 mai. 1993.

58 ANSTIS, G. R.; CHANTIKUL, P.; LAWN, B. R.; MARSHALL, D. B. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, direct crack measurements. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 64, n. 9, p. 533-538, 1981.

59 MORAN, G. R.; JEFFREY, K. R. A study of the molecular motion in glucose/water mixtures using deuterium nuclear magnetic resonance. **The Journal of Chemical Physics**, v. 110, n. 7, p. 3472-3483, 1999.

60 LONG, J. R.; EBELHÄUSER, R.; GRIFFIN, R. G.  $^2\text{H}$  NMR Line shapes and spin-lattice relaxation in  $\text{Ba}(\text{Cl})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . **The Journal of Physical Chemistry**, v. 101, n. 6, p. 988-994, 1997.

61 HUO, S.; ARUMUGAM, C.; CROSS, T. A. Hydrogen exchange in the lipid bilayer-bond gramicidin channel. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, v. 7, n. 3, p. 177-183, 1996.

62 MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy**: emphasizing solid materials and systems. New York: John Wiley & Sons Inc., 1987. 368 p. ISBN 0471831220.

63 PUTNIS, A.; WINKLER, B.; FERNANDEZ-DIAS, L. In situ IR spectroscopic and thermogravimetric study of the dehydration of gypsum. **Mineralogical Magazine**, v. 54, n. 374, p. 123-128, 1990.

64 HRIBAR, B.; SOUTHALL, N. T.; VLACHY, V.; DILL, K. A. How ions affect the structure of water. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 41, p. 12302-12311, 2002.

65 ERSEN, A.; SMITH, A.; CHOTARD, T. Effect of malic and citric acid on the crystallisation of gypsum investigated by coupled acoustic emission and electrical conductivity techniques. **Journal of Materials Science**, v. 41, n. 21, p. 7210–7217, 2006.

66 BERGMAN, R.; SWENSON, J. Dynamics of supercooled water in confined geometry. **Letters to Nature**, v. 403, p. 283-286, 2000.

67 GALLO, P.; SCORTINO, F.; TARTAGLIA, P.; CHEN, S. H. Slow dynamics of water molecules in supercooled states. **Physical Review Letters**, v. 76, n. 15, p. 2730-2733, 1996.

68 STANLEY, H. E. **Introduction to phase transitions and critical phenomena**. Oxford: Clarendon Press, 1971. 308p.

69 REYNAUD, P.; SAÂDAOUI, M.; MEILLE, S.; FANTOZZI, G. Water effect on internal friction of set plaster. **Materials Science and Engineering: A**, v. 442, n. 1-2, p. 500–503, 2006.

70 SAÂDAOUI, M.; MEILLE, S.; REYNAUD, P.; FANTOZZI, G. Internal friction study of the influence of humidity on set plaster. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, n. 14, p. 3281–3285, 2005.

71 CRACKER, W. E.; SCHILLER, K. K. Plastic deformation of gypsum. **Letters to Nature**, v. 193, p. 672–673, 1962.

72 DE MEER, S.; SPIERS, C. Creep of wet gypsum aggregates under hydrostatic loading conditions. **Tectonophysics**, v. 245, n. 3-4, p. 171-183, 1995.

73 DE MEER, S.; SPIERS, C. Influence of pore fluid salinity on pressure solution creep in gypsum. **Tectonophysics**, v. 308, n. 3, p. 311–330, 1999.

74 DE MEER, S.; SPIERS, C.; PEACH, C. Pressure solution creep in gypsum: evidence for precipitation reaction control. **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 22, n. 1-2, p. 33-37, 1997.

75 GIAMBASTIANI, M. **Comportamento dependente do tempo de rochas sulfáticas de anidrita e gipso**. 2005. 431 f. Tese (Doutorado em Geotecnia) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

76 HOXHA, D.; HOMAND, F.; AUVRAY, C. Deformation of natural gypsum rock: Mechanisms and questions. **Engineering Geology**, v. 86, n. 1, p. 1-17, 2006.

77 BADENS, E.; VEESLER, S.; BOISTELLE, R.; CHATAIN, D. Relation between Young's Modulus of set plaster and complete wetting of grain boundaries by water. **Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects**, v. 156, n. 1-3, p. 373-379, 1999.

78 ALVAREZ, H. I. P. **Estudo de mecanismos de deformação lenta da gipsita bandada da chapada do araripe em ensaios de fluência monitorados por emissão acústica**. 2009. 356 f. Tese (Doutorado em Geotecnia) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

79 READEY, M. J. Microstructure, R-curve behavior, and reliability of structural Ceramics. In: DEVELOPMENTS AND APPLICATIONS OF CERAMICS AND NEW METAL ALLOY, 29 Aug.-2 Sept., 1993, Quebec: [s.n.], 1993. p. 387-398.

80 KENDAL, K.; ALFORD, N. McN.; TAN, S. R.; BIRCHALL, J. D. Influence of toughness on Weibull modulus of ceramic bending strength. **Journal of Materials Research**, v. 1, n. 1, p. 120-123, 1986.

81 KENDALL, K.; ALFORD, N. N.; BIRCHALL, J. D. Weibull modulus of toughened ceramics. In: MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIA: advanced structural ceramics, 78, 1-3 Dec. 1986, Pittsburgh. **Proceedings...**, Pittsburgh: Materials Research Society, p. 189-197, 1987.

82 MEILLE, S.; SAËDAOUI, M.; REYNAUD, P.; FANTOZZI, G. Mechanisms of crack propagation in dry plaster. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, n. 16, p. 3105–3112, 2003.

83 COQUARD, P.; BOISTELLE, R. Thermodynamical approach to the brittle fracture of dry plasters. **Journal of Materials Science**, v. 31, n. 17, p. 4573–4580, 1996.

84 COQUARD, P.; BOISTELLE, R. Water and solvent effects on the strength of set plaster. **International Journal of Rock Mechanics and Mining Science & Geomechanics Abstracts**, v. 31, n. 5, p. 517–524, 1994.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)