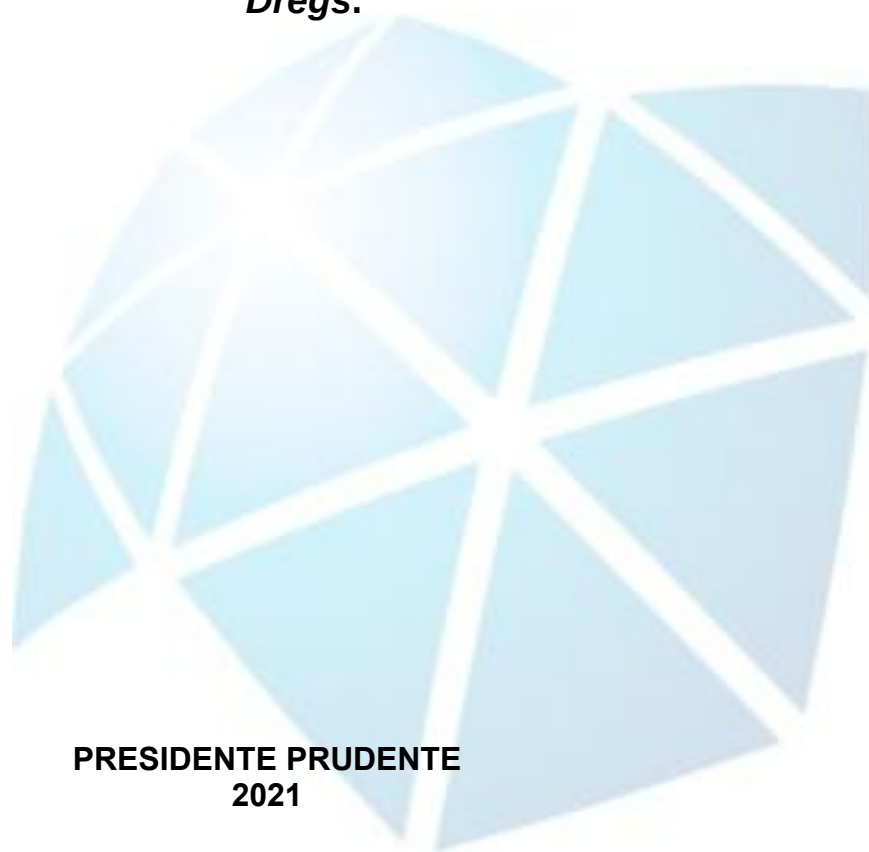


**Universidade Estadual Paulista - UNESP
"Júlio de Mesquita Filho"
Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente
Pós Graduação em Ciências dos Materiais - POSMAT**

NELISSA GARCIA BALARIM

**Produção de compósitos de gesso com a incorporação do resíduo
*Dregs.***



**PRESIDENTE PRUDENTE
2021**

NELISSA GARCIA BALARIM

**Produção de compósitos de gesso com a incorporação do resíduo
*Dregs.***

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor à Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"- Programa de Pós graduação em Ciências e Tecnologia de Materiais, linha de pesquisa de Materiais Poliméricos, híbridos e Nano-Estruturados, sob a orientação do Prof. Dr. Aldo Eloizo Job e coorientação do Prof. Dr. Flávio Camargo Cabrera.

**PRESIDENTE PRUDENTE
2021**

B171p

Balarim, Nelissa Garcia

Produção de compósitos de gesso com a incorporação do resíduo
Dregs / Nelissa Garcia Balarim. -- Presidente Prudente, 2021
90 p.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp),
Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente

Orientador: Aldo Eloizo Job

Coorientador: Flávio Camargo Cabrera

1. produção de compósitos. 2. reciclagem de resíduos. 3.
compósitos de gesso. 4. sustentabilidade na construção civil. 5. gestão
de resíduos. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Faculdade de
Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE NELISSA GARCIA BALARIM, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 30 dias do mês de julho do ano de 2021, às 14:00 horas, no(a) por videoconferência, realizou-se a defesa de TESE DE DOUTORADO de NELISSA GARCIA BALARIM, intitulada "**Produção de compósitos de gesso com a Incorporação de resíduo Dregs**". A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. ALDO ELOIZO JOB (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências e Tecnologia - UNESP - Presidente Prudente, Prof. Dr. ELTON APARECIDO PRADO DOS REIS (Participação Virtual) do(a) Toledo / Toledo Centro Universitário, Profa. Dra. ANA MARIA PIRES (Participação Virtual) do(a) Departamento de Química e Bioquímica / UNESP/Câmpus de Presidente Prudente, Prof. Dr. FERNANDO SÉRGIO OKIMOTO (Participação Virtual) do(a) Departamento de Planejamento, Urbanismo e Ambiente / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente - UNESP, Prof. Dr. RODRIGO CAMILO (Participação Virtual) do(a) Universidade Estadual de Maringá. Após a exposição pela doutoranda e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial/ou virtual, a discente recebeu o conceito final **APROVADA**. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. ALDO ELOIZO JOB



À minha menina, Laura.

Agradecimentos

Agradeço a Deus pela sua onipresença, por me permitir a vida e por todas as experiências que só fazem aumentar minha fé, de que nada seria possível sem ele.

À minha família pela nossa união, ao meu marido André por todo incentivo, paciência e por acreditar no meu potencial e a minha filha Laura, minha fonte de luz e inspiração.

Aos meus pais, avós e irmão que são meu esteio, minha base, dos quais jamais chegaria aqui, sem todo amor e apoio que me deram.

Ao meu orientador Aldo Eloizo Job, por toda confiança depositada, pela amizade desenvolvida ao longo de mais de 10 anos de convívio, pela compreensão e pelo exemplo de garra e perseverança.

Ao meu co-orientador e amigo Flávio Camargo Cabrera, por toda contribuição científica, empatia e por sempre me inspirar a ser melhor.

Aos técnicos e professores responsáveis pelos laboratórios onde pude realizar alguns ensaios experimentais, Issac, Gleysson, Patrick, prof. Dr. Silvio Rainho e prof. Dr. Fernando Okimoto

Aos amigos do Grupo LTBA, em especial ao Guilherme, Gabrielli, Saulo, Dalita e Andressa pela ajuda e ensinamento.

E aos meus amigos e familiares por todo apoio e incentivo André, Portella, Pedro, Maria Inês, Maria Anita e Ludmila.

Queridos jovens, não enterrem os seus talentos, são dons que Deus lhes deu.
Não tenham medo de sonhar grandes coisas!
(Papa Francisco)

RESUMO

Este estudo propôs uma nova abordagem para o uso do resíduo Dregs, in natura e após o tratamento com Na_2SO_4 para ser usado como substituto ao gesso para a fabricação de compósitos de gesso nas proporções de 5%, 15%, 30% e 45%. Os espectros FTIR mostraram um aumento nas bandas de absorção devido ligações simétricas ν_1 do SO_4^{2-} no resíduo de Dregs tratado, que está relacionado ao tratamento e consequente aumento da quantidade de íons SO_4^{2-} interagindo com os íons Ca^{2+} presentes no resíduo. O resultado de resistência a compressão do gesso após 28 dias foi 17,01 MPa, comparado ao resultado do compósito com 5% de Dregs (GD_5) de 13,84 MPa, houve uma redução de 18,6%, no entanto, o compósito com 5% de Dregs tratado (GDT_5) obteve 17,02 MPa que é similar ao da placa com gesso. Já o resultado para o ensaio de flexão do Gesso em 28 dias foi de 5,08 MPa comparado ao resultado de 4,20 MPa para GD_5 (Dregs 5%), houve uma queda de 17%, enquanto para o GDT_5 (Dregs tratado 5%) o resultado de 5,03 MPa foi semelhante ao da placa de gesso. A incorporação da maior quantidade de resíduo GD_{45} (Dregs 45%), resultou em uma resistência a compressão de 6,32 MPa e flexão de 0,94 MPa, enquanto para o resíduo tratado GDT_{45} (Dregs tratado 45%), a compressão foi 8,61 MPa e a flexão foi 2,10 MPa. Mesmo com a incorporação de 45% de Dregs tratado, em 28 dias, os compósitos apresentaram resistência mecânica superior às recomendações internacionais: compressão 8,61 MPa ($\geq 8,3$ MPa recomendação), compressão axial de 8,26 MPa ($\geq 6,0$ MPa), flexão de 2,10 MPa ($\geq 2,0$ MPa) e dureza superficial 22,11 MPa ($\geq 20,0$ MPa).

Palavras-chave: Resíduo, Reciclagem, Dregs, Compósito, Placas de gesso.

ABSTRACT

This study proposes a new approach to use dregs in nature and after a treatment with Na_2SO_4 as a filler to replace gypsum in proportions of 5%, 15%, 30% and 45% in gypsum plaster composites. FTIR results showed an increase of the absorption band due to symmetric ν_1 of SO_4^{2-} in Treated Dregs. It could be related to the treatment performed on the waste, which enhanced SO_4^{2-} interaction with Ca^{2+} ions from waste. The compressive strength of gypsum after 28 days was 17,01 MPa compared to 13,84 MPa for GD_5 (Dregs waste 5%), a reduction of 18,6%, but when compared to 17,02 MPa for GTD_5 (Treated Dregs 5%), the mechanical properties of the composite with Treated Dregs was similar to the gypsum plaster. The flexural of Gypsum in 28 days was 5,08 MPa compared to 4,20 MPa for GD_5 (Dregs 5%) and 5,03 MPa for GTD_5 (Treated Dregs 5%), which was also similar to gypsum plaster. The incorporation of the highest content of waste GD_{45} (Dregs 45%), led to a compressive strength of 6,32 MPa and flexural strength of 0,94 MPa, while for GTD_{45} (Treated Dregs 5%), compressive strength was 8,61 MPa and flexural strength was 2,10 MPa. Even with the incorporation of 45% of Treated Dregs, in 28 days, composites presented mechanical resistance above the standard international recommendations: compressive strength of 8,61 MPa ($\geq 8,3$ MPa recommended), axial compression strength of 8,26 MPa ($\geq 6,0$ MPa), flexure strength test of 2,10 MPa ($\geq 2,0$ MPa) and surface hardness of 22,11 MPa ($\geq 20,0$ MPa).

Keywords: Waste, Recycling, Dregs, Composite, Gypsum plaster.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Processo Kraft e geração de resíduos [6-13].	15
Figura 2. Resíduo Dregs coletados na indústria de celulose kraft.....	16
Figura 3. Fenômenos envolvidos no processo de hidratação. (a) Dissolução, (b)Cristalização, com início da formação dos núcleos de cristalização (c) Endurecimento, com aumento da concentração de cristais a placa vai se endurecendo [22].	24
Figura 4. Etapas da reação de hidratação através da calorimetria adiabática e tempo útil estimado	25
Figura 5. Aparelho de Vicat modificado.	30
Figura 6. Aparelho de Vicat.	31
Figura 7. Forma cúbica tripla de 50X 50 X50 mm ³ para a obtenção dos corpos de prova.	32
Figura 8. Forma prismática tripla de 40x40x160 mm ³ para a obtenção dos corpos de prova. ...	32
Figura 9. Realização do ensaio de Dureza Superficial.	36
Figura 10. Realização do ensaio de Resistência à Compressão.....	37
Figura 11. Realização do ensaio de Resistência à Tração.....	37
Figura 12. Realização do ensaio de Resistência à Compressão Axial.	38
Figura 13. Aparato para Ensaio Térmico. Adaptado da ASTM C518/17 e da ASTM 1363/19. .	39
Figura 14. Interações do Dregs quando ele é submetido ao tratamento aquoso com Na ₂ SO ₄ . 41	
Figura 15. Curva de distribuição granulométrica do Gesso (—), Dregs (—) e do Dregs Tratado (—).	43
Figura 16. Difratoograma de raios X do Gesso, Dregs e Dregs Tratado.	45
Figura 17. Difratoograma de raios X dos compósitos com Dregs nas diferentes proporções, 5%, 15%, 30% e 45%.	46
Figura 18. Difratoograma de raios X dos compósitos com Dregs tratado nas diferentes proporções, 5%, 15%, 30% e 45%.	46
Figura 19. Espectro no infravermelho do Gesso, Dregs e Dregs tratado.	47
Figura 20. Espectro no infravermelho dos compósitos de gesso com o resíduo Dregs nas proporções de 5, 15,30 e 45%.	49

Figura 21. Espectro no infravermelho dos compósitos de gesso com o resíduo de Dregs tratado nas proporções de 5, 15,30 e 45%.	49
Figura 22. Imagens de MEV do gesso (a) 500x e (b) 2000x de ampliação.....	50
Figura 23. Imagens de MEV do resíduo Dregs (a) 1000x e (b) 5000x de ampliação.	50
Figura 24. Imagens de MEV do Dregs Tratado (a) 500x e (b) 2000x de ampliação.....	50
Figura 25. Resultados do ensaio do Tempo de Pega para os compósitos.....	52
Figura 26. Imagens de MEV para a fratura do compósito de gesso (a) GP com 2000x de ampliação e, (b) GP com 5000x ampliação.	53
Figura 27. Imagens de microscopia eletrônica de varredura para a fratura dos compósitos (a) GD ₅ com 5000x ampliação, (b) GD ₁₅ com 5000x ampliação, (c) GD ₃₀ com 5000x ampliação e (d) GD ₄₅ com 5000x ampliação.	55
Figura 28. Imagens de microscopia eletrônica de varredura para a fratura dos compósitos (a) GDT ₅ com 5000x de ampliação, (b) GDT ₁₅ com5000x de ampliação, (c) GDT ₃₀ com 5000x de ampliação e (d) GDT ₄₅ com 5000x de ampliação.....	56
Figura 29. Resultados de resistência a compressão para os compósitos com Dregs (esquerda) e Dregs tratado (direita).	58
Figura 30. Resultados de Resistência a Flexão para os compósitos com Dregs (esquerda) e Dregs Tratado (Direita).	59
Figura 31. Resultados de Dureza Superficial para os compósitos com Dregs (esquerda) e Dregs tratado (direita).....	60
Figura 32. Resultados da Resistência à Compressão Axial dos compósitos com Dregs (esquerda) e Dregs Tratado (direita).	61
Figura 33. Resultados de Densidade para os compósitos com Dregs (esquerda) e Dregs tratado (direita).	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Caracterização química do Dregs.	16
Tabela 2. Módulo de finura do Gesso, Dregs e Dregs Tratado.....	44
Tabela 3. Atribuições aos picos do FTIR observados na Figura 13 [59-71].....	48
Tabela 4. Quantidade de água necessária (mL de água/ 100 g de pó) para atingir a consistência normal dos compósitos de gesso.....	51
Tabela 5. Resultados dos ensaios Mecânicos para os diferentes compósitos.	57
Tabela 6. Condutividade Térmica determinada através do fluxo de calor.	65

SUMÁRIO

1. Introdução.....	10
2. Objetivos	13
2.1 Objetivo geral.....	13
2.2 Objetivos Específicos	13
3. Revisão da Literatura.....	14
3.1. Processo Kraft e geração de resíduos	14
3.2 Características do resíduo Dregs.....	16
3.3 Gestão dos Resíduos Dregs	17
3.4 Importância do gesso na construção civil	20
3.5 Processo de Produção de Gesso.....	21
3.6 Impactos ambientais relacionados à extração do gesso	22
3.7 Hidratação do gesso	22
3.8 Propriedades da pasta de gesso.....	25
3.9 Compósitos de gesso	26
4. Materiais e Métodos	29
4.1. Materiais.....	29
4.2 Tratamento do Dregs.....	29
4.3 Preparação dos compósitos	29
4.3.1 Determinação da consistência normal.....	29
4.3.2 Determinação do tempo de pega	30
4.3.3 Preparação dos compósitos	31
4.4 Caracterização.....	33
4.4.1 Granulometria.....	33
4.4.2 Módulo de Finura	34
4.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	34
4.4.4 Difratômetro de Raios-X.....	34
4.4.5 FTIR.....	35
4.4.6 Determinação da dureza dos compósitos conforme NBR 12129 (ABNT, 1991).....	35
4.4.7 Determinação da resistência a compressão dos compósitos conforme NBR 12129 (ABNT, 1991).....	36
4.4.8 Determinação da resistência a compressão o na flexão dos compósitos conforme NBR 13279.	37
4.4.9 Determinação da resistência a compressão axial dos compósitos conforme NBR 13279.	38
4.4.10 Determinação da Densidade Volumétrica	38

4.4.11 Ensaio de condutividade térmica.....	39
5. Resultados e discussões	41
5.1 Estudo do resíduo tratado	41
5.2 Caracterização.....	43
5.2.1 Granulometria e Determinação do Módulo de Finura	43
5.2.2 Difração de Raios X	45
5.2.3 FTIR/ATR	47
5.2.4 Microscopia eletrônica de varredura.....	50
5.2.5 Determinação das propriedades físicas da pasta	51
5.2.6 Análise morfológica dos compósitos	53
5.2.7 Propriedades Mecânicas.....	56
5.2.8 Condutividade térmica	63
5.3 Indicação para a aplicação do compósito	66
6. Conclusão	68
7. Referências	69
8. Apêndice.....	81

1.0 Introdução

Entre os setores industriais brasileiros, um dos que mais se destaca é a indústria de papel e celulose, que contribui com aproximadamente 5% do PIB nacional, sendo o Brasil o 6º maior produtor de celulose mundial. De acordo com a Indústria Brasileira de Árvores, em 2019, a indústria de papel e celulose produziu 19,7 milhões de toneladas de celulose [1].

O processo produtivo da celulose consiste basicamente no cozimento da madeira em um tanque de digestão a fim de extrair as fibras [2,3]. Durante este processo são gerados grandes volumes de resíduos sólidos (86 milhões de ton/ano), entre os resíduos destacam-se o dregs, grits, lama de cal, cinzas e areia da queima da biomassa e lodo [4,5].

O resíduo Dregs é o principal resíduo gerado, que corresponde a 15 kg por tonelada seca de celulose produzida, o que é equivalente a 2,7 milhões de toneladas anualmente [6]. Normalmente este resíduo é disposto em aterros, o que implica na geração de custos para destinação e transporte [7].

Este resíduo é constituído basicamente por carbonato de cálcio (CaCO_3), que se apresenta em maiores proporções seguido pelo carbonato de sódio [8] e pequenas frações de sulfatos e demais óxidos, com pH próximo a 11 [9,10]. De acordo com a NBR10004/04 (ABNT, 2014) [11] este resíduo é classificado como não perigoso, por não apresentar toxicidade ou riscos à saúde pública ou à qualidade ambiental [12].

Uma vez que o resíduo Dregs apresenta altas concentrações de carbonato de cálcio (aproximadamente 40%), estudos recentes tem avaliado a viabilidade da utilização deste resíduo como substituto ao cimento na produção de concretos e argamassas [13-15], compostagem [16] e compósitos de cerâmica [17,18]. Outras pesquisas investigaram o uso do Dregs como agregado na produção de pavimentos para rodovias [19] ou como carga para a produção de geopolímeros de biomassa [20].

Em nosso grupo de pesquisa, a utilização do resíduo Dregs já foi proposta como carga de reforço para a produção de compósitos de borracha, encontrando

resultados satisfatórios como aumento da resistência da abrasão com a incorporação de 10 phr (massa em peso em relação à borracha) de resíduo [21].

O gesso é composto pelo sulfato de cálcio hemi-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) e para sua utilização é adicionado água, que induz o processo de hidratação e cristalização do gesso, formando o sulfato de cálcio di-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e com a sua secagem permite o desenvolvimento de resistência ao material [22].

O resultado da secagem é um material poroso com uma alta superfície interna constituída por um entrelaçado de cristais em formato de agulha [23]. E o arranjo desta microestrutura determinará as propriedades físicas e mecânicas desses materiais [24].

Existem várias aplicações para o gesso como a produção de placas de gesso para utilização no interior das construções, revestimento de paredes, placas de dry-wall, componentes pré-fabricados e decoração [25-27]. Entre suas vantagens destacam-se, sua disponibilidade, baixo custo, secagem rápida e leveza [28].

Entretanto, a cadeia produtiva do gesso produz diversos impactos ambientais como poluição atmosférica, geração de resíduos e degradação da vegetação [29], que ocorrem devido ao processo de mineração e extração do gesso [30]. Assim, o estudo da viabilidade de produzir compósitos de gesso a partir da incorporação de resíduos, como carga, pode vir a contribuir para a diminuição do consumo de recursos naturais [31,32], redução de custos e energia gasta no processo [33].

Recentemente, nosso grupo de pesquisa estudou a reutilização da lama de cal, outro resíduo oriundo da indústria da celulose, como carga na produção de compósitos de gesso nas seguintes proporções 5%, 15% e 25%, resultando em um material com resistência mecânica acima das normas e recomendações requeridas internacionalmente [34]. Entretanto, a substituição do gesso pelo resíduo interfere no mecanismo de cristalização do gesso e consequentemente reduz a resistência mecânica.

Alguns pré-tratamentos, como modificação química por meio de tratamento alcalino [35,36] ou tratamento biológico com enzimas [37] já foram utilizados para tratar resíduos fibrosos como, fibras de tamareira [38] e fibras de cânhamo [28] para melhorar a adesão entre o gesso e a fibra. Também já foram utilizados

aditivos ao emplasto de gesso como ácido cítrico, ácido málico [39], policrilato de sódio [40] e ácido tartárico [41], a fim de melhorar o desempenho mecânico.

Assim, neste trabalho, estudamos a substituição do gesso pelo resíduo Dregs in natura e após o tratamento com sulfato de sódio a fim de possibilitar a utilização do resíduo em maiores proporções nos compósitos, preservando as propriedades mecânicas acima dos limites queridos pelas normas regulamentadoras, promovendo um destino adequado para este resíduo industrial.

2.0 Objetivos

2.1 Objetivo geral

Produzir compósitos de gesso a partir da substituição parcial do mesmo pelo resíduo Dregs in natura e após tratamento visando aplicações em edificações da construção civil.

2.2 Objetivos Específicos

- Estudar a reutilização do DREGS em compósitos;
- Avaliar tratamentos para melhoria na contribuição do DREGS;
- Produzir compósitos em diferentes traços;
- Caracterizar o DREGS in natura e tratado;
- Caracterizar e ensaiar os compósitos produzidos;
- Analisar os resultados e propor direcionamento para o material.

3.0 Revisão da Literatura

3.1. Processo Kraft e geração de resíduos

O processo de obtenção da celulose se dá a partir da transformação da madeira à celulose. Um dos principais processos utilizados é o Kraft, que possui a grande vantagem de recuperar os produtos químicos associados ao processo, atingindo até 97% de eficiência [42].

O processo se inicia com o recebimento das toras de madeira, que são descascadas e picadas em cavacos com dimensões adequadas para o cozimento a 170 °C no digestor [43].

Durante a digestão, são empregados o hidróxido de sódio (NaOH) e o sulfeto de sódio (Na₂S) como agentes ativos na reação, com o objetivo de dissolver a lignina, agente ligante das fibras na madeira, visando extrair a celulose [44].

Após a obtenção da celulose, ela segue para o processo de branqueamento, onde as fibras da madeira que saíram do cozimento escurecidas, são branqueadas em reatores para retirar a lignina residual e outras partículas cromóforas, por meio da adição de produtos químicos como ácido sulfúrico (H₂SO₄), dióxido de cloro (ClO₂) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂). Após cada estágio, a polpa vai clareando e assim a celulose branqueada segue para sua secagem e embalagem para ser enviada ao seu destino final [45].

Durante o processo de digestão da celulose também é gerado um subproduto conhecido como licor negro, que contém parte da madeira dissolvida, combinada com reagentes químicos utilizados no início do processo [46].

A fim de reaproveitar os produtos químicos que compõe o licor negro, é implementado o processo de recuperação química. Para isto, primeiramente ele é submetido a um processo de evaporação, a fim de elevar o teor dos sólidos em até 70% [47].

Em seguida o licor concentrado, também chamado de Smelt, é incinerado na caldeira de recuperação formando o licor verde, que é rico em carbonato de sódio e sulfato de sódio.

O licor verde é purificado, visando remover as impurezas insolúveis que ficam sedimentadas no fundo do tanque, dando origem ao resíduo Dregs [45].

A partir daí começa a fase de caustificação, que consiste na recuperação do licor branco pela adição de cal (óxido de cálcio) ao licor verde clarificado ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{S}$), formando o licor branco ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$) e lama de cal (CaCO_3). A cal que não reage com o licor verde, dá origem ao resíduo denominado Grits [48].

Por fim a mistura de licor branco e lama de cal é clarificada, e o licor branco recuperado poderá ser reutilizado no digestor. Já as impurezas restantes deste processo dão origem ao resíduo lama de cal [49]. O fluxograma do processo Kraft com a geração dos resíduos oriundos do processo produtivo é apresentado na Figura 1 a seguir.

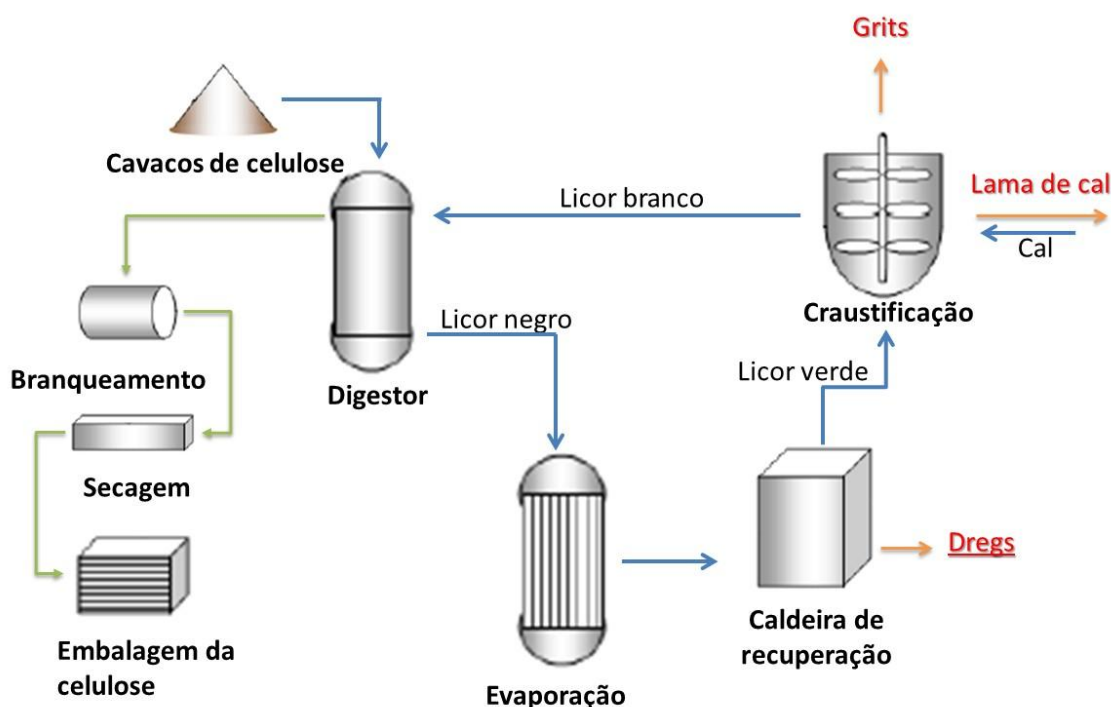


Figura 1. Processo Kraft e geração de resíduos [6-13].

Conforme descrito anteriormente, durante o processo de recuperação química são gerados 3 resíduos, o Dregs, o Grits e a lama de cal. Estes resíduos, em relação ao processo produtivo, são classificados como rejeitos, ou seja, não possuem aplicações dentro do fluxograma produtivo. Desta forma, torna-se necessário um gerenciamento dos resíduos, a fim de aprimorar suas formas de

destinação final, garantindo uma solução mais sustentável e que minimize os impactos ambientais.

3.2 Características do resíduo Dregs

O resíduo Dregs é gerado durante o processo de clarificação do licor verde, cuja produção estimada deste resíduo em 2019 foi de 2,7 milhões de toneladas [50].



Figura 2. Resíduo Dregs coletados na indústria de celulose kraft.

O Dregs quando recolhido isoladamente, é reconhecido por sua finura granulométrica: 90% de suas partículas são inferiores a 1,19 mm em diâmetro. Entretanto, essas partículas são pesadas, cerca de 2,65 g/cm³ de densidade real base seca, que em geral possuem consistências entre 35 a 60% [51]. Na sequência é apresentado a caracterização química do Dregs encontrada por diferentes autores nas indústrias. A variação do teor de metais em cada referência citada pode ser atribuída às matérias-primas utilizadas em todo o processo, tipo de processo e coleta [52].

Tabela 1. Caracterização química do Dregs.

Parâmetros	Almeida et al. 2007 [44].	Zambrano et al. 2007 [47].	Cabral et al. 2008 [46].	Martins et al. 2007 [49].
pH	---	12,78	12,8	---
Ca (%)	35,41	23	24,95	32,39
Al (%)	---	---	0,25	0,38
Mg (%)	0,92	2,95	3,54	1,41
Fe (%)	0,30	0,98	0,41	1,01
Mn (%)	0,48	0,82	0,47	0,86
P (%)	---	0,28	0,16	0,14
Na (%)	0,10	3,55	7,08	1,16
S (%)	---	2,40	---	0,98

Ao analisar a Tabela 1, observa-se que as concentrações dos elementos químicos não apresentam grandes variações de um autor para o outro. Percebe-se também uma considerável presença de cálcio (Ca), motivo pelo qual se optou pela utilização deste resíduo como substituto ao gesso para a produção de compósitos, devido à composição química semelhante, a fim de implementar uma nova metodologia para a reutilização deste resíduo.

3.3 Gestão dos Resíduos Dregs

A legislação ambiental tem sido a maior motivação para a redução dos impactos ambientais da indústria relacionados à gestão dos resíduos sólidos; quanto às normas reguladoras existentes no Brasil é possível citar a Política Nacional de Resíduos Sólidos, Lei nº 12305/2010 e a NBR 10004 (ABNT, 2004) que traz a classificação dos resíduos sólidos.

A Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), Lei nº 12305/2010, surgiu devido à preocupação com desenvolvimento sustentável a fim de estabelecer normas para o gerenciamento dos resíduos sólidos. Segundo a política nacional o gerenciamento dos resíduos sólidos pode ser definido como “um conjunto de ações exercidas, direta ou indiretamente, nas etapas de coleta, transporte, transbordo e destinação final ambientalmente adequada dos rejeitos”. Além disso, entre seus principais objetivos tem-se a não geração, redução, reutilização e tratamento de resíduos sólidos [53].

Segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas (NBR 10004/2004), os resíduos sólidos são classificados quanto aos riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública em dois grupos: resíduos classe I (perigosos) e resíduos classe II (não perigosos) [11].

Os resíduos perigosos são aqueles que apresentam risco ao meio ambiente e à saúde pública por apresentarem características como inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade ou patogenicidade. Já os resíduos não perigosos são classificados como classe II A não inertes e resíduos classe II B inertes [11].

A classificação dos resíduos como inerte se refere às características e composição físico-química do material, que permite que ele não sofra transformações físicas, químicas ou biológicas, mantendo-se inalterados por um longo período de tempo [51].

Com base nessa classificação, o resíduo Dregs se enquadra na classe IIA, ou seja, não perigosos e não inertes (reagem com meio ambiente) [54].

Entre as principais destinações atuais do resíduo Dregs se destaca a disposição em aterros controlados que é um sistema de confinamento de resíduos, no qual os resíduos são compactados e cobertos com uma camada de solo [55].

A destinação dos resíduos para aterros tem se tornado crítica, à medida que a disponibilidade por novas áreas de depósito vem diminuindo assim como o risco de contaminação devido à má operação destes espaços, causando danos severos ao meio ambiente. Assim, é necessário encontrar soluções mais viáveis e que promovam a reutilização mais eficiente dos resíduos [56].

Assim, a reutilização de resíduos se torna uma demanda, pois ela evita que novos recursos naturais sejam extraídos, diminui a poluição e ajuda a poupar e a reciclar a energia utilizada nos processos industriais. Desta forma, o uso produtivo dos resíduos representa uma forma de resolver os problemas relacionados à gestão dos resíduos sólidos [57].

Estudos recentes demonstram que o Dregs pode ser utilizado como carga incorporada a outros materiais para a produção de compósitos, podendo ser incorporado ao cimento, argamassa, tijolos, asfalto, e etc. [58].

Um exemplo seria a utilização de Dregs como substituto dos agregados convencionais para a fabricação de asfalto para ser utilizado na pavimentação de rodovias, fazendo as substituições em até 10% e testando as propriedades mecânicas da mistura em comparação com amostras de referência. Os resultados mostraram que o resíduo pode ser utilizado após tratamento para a remoção dos sais solúveis a fim de melhorar as propriedades do material em termos de sensibilidade à água [59,60].

Outra alternativa, seria a produção de argamassa através da incorporação do Dregs como agregado miúdo. Os resultados indicaram a

viabilidade de aproveitamento do resíduo na produção de argamassa de revestimento de paredes, substituindo em até 10% em massa de agregado. Além disso, este teor de substituição também não prejudicou a consistência da argamassa, viabilizando seu desempenho em processos de moldagem sem a necessidade de emprego de aditivos. Este aproveitamento, além de favorecer a redução da extração da areia nos leitos dos rios, pode contribuir para um gerenciamento adequado para estes resíduos [61,62]. Na literatura também há trabalhos que reportam a incorporação do Dregs para a produção de argamassa, substituindo até 20% em massa de areia fina [63].

Ainda, é possível a correção do pH do solo, assim o Dregs tem sido reutilizado como matéria prima alternativa, de baixo custo, para neutralizar a acidez do solo em áreas agrícolas, e possibilitar o deslocamento de nutrientes no perfil do solo, suprimindo nutrientes às plantas. Podendo ser utilizado como substituinte ao calcário, por ser de natureza alcalina, contendo em sua composição CaO , Ca(OH)_2 , SiO_2 , além de CaCO_3 e MgCO_3 [64].

Como exemplo tem-se a recuperação de áreas degradadas devido à extração de carvão que resultaram em solos ácidos, onde o Dregs foi utilizado para o aumento do pH e melhoria da fertilidade demonstrando bons resultados no desenvolvimento de culturas anuais, como cevada, soja e feijão [65].

Além dos exemplos citados, o resíduo Dregs pode ser utilizado para a produção de compósitos de borracha natural, onde o resíduo é inserido nas proporções de 10, 20 e 30 phr (parts per hundred rubber) a fim de aumentar a resistência mecânica do material. Sendo a amostra de 20 phr a que apresentou os melhores resultados, alcançando 12,44 MPa de tensão de ruptura e aumento de 863% na deformação [21].

Os estudos citados para a destinação final do Dregs, destacam-se pela importância da valorização do resíduo ao permitirem sua reutilização em novas aplicações. No entanto até o momento não foi encontrado nenhuma publicação que remeta à utilização do Dregs para a fabricação de compósitos de gesso para ser utilizado na construção, conforme proposto neste trabalho.

Ao direcionar a aplicação do resíduo para artefato da construção civil, além de viabilizar uma destinação final adequada para o resíduo também permite a implantação de um modelo mais sustentável para este seguimento.

Atualmente, a indústria da construção civil trabalha de maneira sistemática no desenvolvimento de materiais alternativos, visando a redução de custos, agilidade de execução, durabilidade, melhoria das propriedades dos produtos finais e redução da extração de materiais naturais através do aproveitamento de resíduos industriais como substitutos de agregados ou aglomerantes [66].

Os materiais alternativos apresentam vantagens ecológicas que poderão viabilizar construções com menor custo. Entretanto, a viabilidade de reciclagem de um resíduo depende de alguns fatores tais como: proximidade da instalação de processamento, custo de transporte do resíduo, volume de resíduos disponíveis para o reaproveitamento, custo de estocagem do resíduo no local de geração ou afastado da origem, fatores que não são um empecilho para a utilização do Dregs para a produção de compósitos de gesso [67].

3.4 Importância do gesso na construção civil

A indústria da construção civil é responsável por uma elevada extração de recursos naturais do planeta, sendo a busca por aglomerantes, agregados e demais materiais o motivo da extração. Entre os materiais que têm sua utilização em largo crescimento na construção civil, destaca-se o gesso, cuja utilização nos dias atuais vem crescendo de forma relevante [68].

No Brasil, a extração da gipsita (matéria prima para fabricação do gesso) é da ordem de 1,9 milhões de toneladas por ano, sendo utilizada no consumo direto do gesso para aplicação na construção civil, aproximadamente 1,1 milhões de toneladas do minério por ano [69].

Na construção civil o gesso é usado basicamente para a produção de pré-moldados, como peças para decoração, placas e blocos de gesso, chapas de gesso acartonado ou para revestimento de paredes e tetos.

A utilização do gesso na construção civil encontra-se em expansão, com uma taxa de crescimento anual de 8%, o que se deve, principalmente à utilização de sistemas construtivos alternativos. Uma vez que a utilização de artefatos oriundos do gesso podem ser utilizados para substituir a camada de chapisco, argamassa e massa corrida [70].

Outra vantagem da utilização do gesso está ligada à mistura fácil, utilizando-se apenas água e o próprio gesso, dispensando o uso de agregados, fator importante, uma vez que a construção civil é considerada uma vilã no esgotamento desses recursos naturais no planeta. Bem como o fato dos revestimentos de gesso melhoram o acabamento, possibilitando menores espessuras, desejáveis e necessárias às edificações racionalizadoras, aumentando a competitividade das empresas que dominam esta técnica [71].

3.5 Processo de Produção de Gesso

O gesso é constituído basicamente do mineral gipsita, cuja composição básica é de sulfato de cálcio di-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Sua produção se dá a partir da calcinação deste mineral em fornos industriais, e o processo produtivo é dividido nas seguintes etapas: extração e preparação da matéria prima, calcinação, pulverização, estabilização e acondicionamento [72].

A extração e preparação da matéria prima envolvem as atividades realizadas nas minas e/ou usinas de calcinação que tem por objetivo extrair o minério da terra e promover a britagem do material a fim de reduzir o tamanho do diâmetro do minério e homogeneizar as partículas. Após estas etapas, o processo segue para a etapa de calcinação, que consiste na desidratação térmica do sulfato de cálcio di-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), transformando-o no gesso [73].

Durante a desidratação térmica, em função da temperatura em que o material é submetido, pode ocorrer a perda de até 2 moléculas de água, resultando em espécies distintas de sulfato de cálcio na composição do gesso. Sendo que as espécies mais comuns são: a gipsita ou hemi-hidrato de sulfato de cálcio ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), a anidrita do tipo III solúvel ($\text{CaSO}_4 \cdot \epsilon\text{H}_2\text{O}$, sendo $0,06 < \epsilon < 0,1$), a anidrita do tipo II insolúvel e a anidrita tipo I (CaSO_4) [74].

Finalizada a etapa de calcinação, o gesso é encaminhado para a pulverização, que se trata de uma moagem fina, a fim de adquirir a granulometria adequada à sua utilização.

Depois o gesso é armazenado em silos, com a finalidade de estabilizar seus constituintes, o que torna o material mais homogêneo e proporciona melhor

qualidade ao material. Por fim é feito o acondicionamento do produto final em embalagens para proteger da umidade ambiente [73].

3.6 Impactos ambientais relacionados à extração da matéria prima para a produção do gesso

O processo de extração e beneficiamento do gesso gera inúmeros impactos ambientais. A atividade de mineração para a extração da gipsita, traz consigo fatores que levam à perda de qualidade ambiental da área explorada [75].

Questões como retirada da vegetação nativa e cobertura vegetal e com isso a perda de espécies animais que habitavam aquele local, poluição da água, do ar, poluição sonora, vibração, contaminação do lençol freático, emissão de particulado, subsidência do terreno (movimentação do terreno), em alguns casos destruição de mata ciliar, entre outros, são exemplos de ações indesejáveis geradas pela mineração. Ainda, quanto ao caráter socioeconômico, tem-se a depreciação de imóveis circunvizinhos, problemas quanto ao tráfego urbano, ruído e vibração [76].

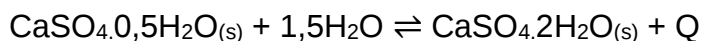
Durante o processo de beneficiamento do gesso são gerados resíduos sólidos de materiais que não atendem à granulometria necessária para o processo de calcinação [77].

Já no processo de calcinação são gerados materiais particulados que ficam em suspensão no interior das usinas e poluentes atmosféricos emitidos pelas chaminés dos fornos. Esses materiais, ao serem lançados no meio ambiente, formam uma mancha de poeira que pode se estender por quilômetros, atingindo diversas regiões, comprometendo a saúde da população e da vegetação [78].

3.7 Hidratação do gesso

A utilização do gesso para a produção dos artefatos, se inicia com a produção da pasta de gesso, a qual será fundamental para a determinação das propriedades finais do material e das suas aplicações.

O gesso em pó é composto pelo sulfato de cálcio hemi-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) e sua hidratação, a partir da adição de água leva a formação do di-hidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em uma reação exotérmica.



Este processo pode ser compreendido em quatro etapas: dissolução, indução, cristalização e estabilização [79]:

Quando o hemi-hidrato é misturado a água, uma parte dele se dissolve imediatamente, formando um sistema iônico saturado de íons Ca^{2+} e SO_4^{2-} . A solução saturada, se torna supersaturada em relação ao sulfato de cálcio di-hidratado levando à nucleação e crescimento dos cristais, que dão origem aos microcristais de di-hidratados, conhecidos como hidratos primários.

Depois, o processo segue para a indução, período no qual os hidratos primários se estabilizam constituindo os núcleos de cristalização.

Em seguida, os núcleos de cristalização começam a crescer, período em que os íons vão se depositando sobre os núcleos de cristalização proporcionando o crescimento de cristais em forma de agulhas, que se entrelaçam e precipitam. Nesta etapa as reações são altamente exotérmicas.

Por fim, o processo se estabiliza com a diminuição das reações, devido a redução gradativa dos constituintes anidros e da velocidade das reações de hidratação. O diagrama da Figura 3 representa os fenômenos envolvidos no processo de cristalização do gesso.

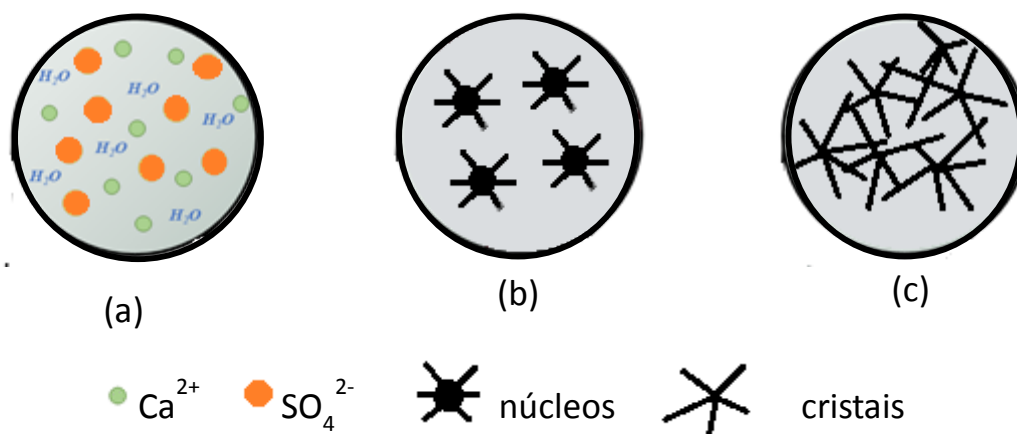


Figura 3. Fenômenos envolvidos no processo de hidratação. (a) Dissolução, (b) Cristalização, com início da formação dos núcleos de cristalização (c) Endurecimento, com aumento da concentração de cristais a placa vai se endurecendo [22].

Conforme apresentado no diagrama da Figura 3, os cristais crescem através da incorporação dos núcleos de cristalização, formando uma rede treliçada, com cristais de gesso interligados e orientados aleatoriamente uns em relação aos outros[22].

A quantidade de núcleos presentes na solução influencia o tamanho dos cristais e a taxa de crescimento da microestrutura: quando existem muitos núcleos o crescimento é rápido e os cristais formados são menores e mais numerosos por unidade de volume; quando há formação de poucos núcleos o crescimento é lento e são formados cristais maiores em menor quantidade [80].

Estes fatores interferem nas propriedades mecânicas da pasta de gesso endurecida, visto que as microestruturas formadas por cristais grandes são menos resistentes e mais porosas que as formadas por cristais pequenos, que são mais densas [81].

3.8 Propriedades da pasta de gesso

Uma das propriedades importantes de serem estudadas da pasta de gesso é o tempo de pega, que corresponde ao intervalo de tempo gasto para o endurecimento da pasta a partir da sua hidratação. O início do tempo de pega é caracterizado pela formação e crescimento dos núcleo de cristalização seguido pela precipitação dos primeiros cristais de di-hidrato. A medida que a taxa de hidratação aumenta a pasta vai adquirindo cada vez mais resistência mecânica até o seu completo endurecimento, chegando assim ao fim da pega [80].

Em 1973 Clifton explicou o fenômeno de hidratação e o início e fim da pega das pastas de gesso por meio de curvas de calor de hidratação obtidas a partir da calorimetria adiabática [82], chegando ao seguinte mecanismo conforme apresentado na Figura 4.

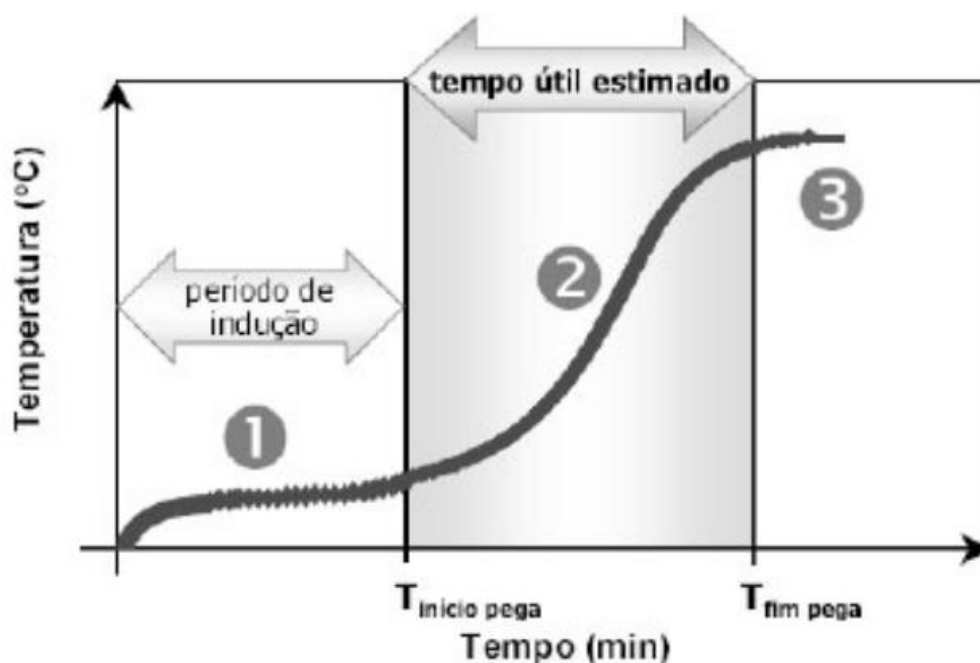


Figura 4. Etapas da reação de hidratação através da calorimetria adiabática e tempo útil estimado [83].

A primeira fase refere-se ao período de hidratação e indução, o fim desta fase caracteriza o início do tempo de pega. A segunda etapa se caracteriza pela evolução rápida da reação de hidratação. E a etapa 3 que se inicia no ponto máximo de acréscimo da temperatura, que corresponde à conclusão da hidratação, ou seja, ao final da pega [83].

O tempo de pega é influenciado pelo grau de umidade necessário para garantir uma determinada plasticidade ao material. Quanto maior a quantidade de água, maior o tempo necessário para a formação de cristais de di-hidrato e para a precipitação (início de pega). [84].

Além do tempo de pega, as propriedades da pasta de gesso são influenciadas pela consistência normal, que corresponde a relação água/gesso na qual se obtém uma fluidez da pasta adequada à manipulação e varia em função do tipo de material e sua granulometria. Assim como o tempo de pega ambas são normatizadas pela NBR 12.128 (ABNT, 2017).

Desta forma, a cinética destas reações pode ser influenciada pela relação água/gesso, presença de impurezas, presença de aditivos e distribuição granulométrica das partículas. Uma vez que, quanto mais rápida a dispersão e a dissolução do pó na água menor é o período de indução e maior a possibilidade de formação de novos e mais núcleos de cristalização levando a formação de um material mais resistente [85].

Por isso, torna-se importante a determinação das propriedades da pasta de gesso, visto que elas irão influenciar diretamente nas propriedades finais do material.

3.9 Compósitos de gesso

Os compósitos de gesso são produzidos a partir da incorporação de outros materiais à matriz do gesso. Este processo muitas vezes é realizado a fim de melhorar as propriedades físicas e mecânicas dos materiais ou até mesmo, para dar uma aplicação para um resíduo industrial, que é utilizado como substituto parcial ao gesso, contribuindo assim para a redução dos impactos ambientais associados à extração da gipsita [86].

Um exemplo foi o trabalho desenvolvido por Calderón e colaboradores que estudaram a produção de placas de gesso a partir a incorporação de resíduos de espuma de poliuretano, cujo compósitos apresentaram propriedades mecânicas comequivalentes aos produtos comerciais [87].

Barriguet et al. estudaram a adição de resíduos de plástico ao gesso, nas proporções de 50, 60 e 70%, a fim de melhorar a resistência à água; os

resultados encontrados sugeriram que a incorporação até 60% apresentaram aumento da resistência à água mantendo as propriedades mecânicas em comparação ao gesso puro [88].

Também há estudos baseados na incorporação de resíduos de cerâmica nas proporções de 25 e 50% e poliestireno extrudido de 1 a 3% à matriz de gesso a fim de reduzir a demanda por matéria prima e melhorar as propriedades mecânicas do material, sendo encontrado uma dureza superior a 45 shore C e melhora de 1% na dureza superficial [89],

Outra pesquisa sugere a síntese de compósitos de gesso a partir da incorporação de 0,2 a 10 % de casca arroz, carbonato de cálcio e PVA (polímero de álcool polivinílico). Os resultados indicaram que a adição dos resíduos aumentaram a consistência normal, atrasaram o tempo de endurecimento, aumentaram a porosidade e diminuíram a densidade aparente. Já a resistência a compressão aumentou com a leve adição dos resíduos, mas diminuiu com o aumento das adições, este comportamento pode ser justificado, devido ao fato de que os resíduos ocupam os poros e espaços intersticiais da matriz do gesso e sem qualquer sinal de ligação entre eles [90].

Em nosso grupo de pesquisa já foram realizados alguns trabalhos baseados na produção de placas de gesso a partir da substituição parcial do gesso por resíduos industriais oriundos da indústria da celulose como o Grits e a Lama de Cal.

O resíduo Grits foi utilizado para a produção de um emplastro de gesso com 15 %, 25 %, 50 % na mistura. Foram obtidos resultados satisfatórios para as amostras de 25 % e 15 % cujos resultados do ensaio de flexão foram superiores a 2 MPa e maiores do que 6 MPa para o ensaio de compressão axial, conforme exigido pela UNE-EN 13279. No entanto, apesar dos resultados encontrados terem sido inferiores às amostras de gesso puro, ficou comprovada a viabilidade da substituição parcial do gesso pelo resíduo na produção de argamassa de revestimento, como forma alternativa de reuso do resíduo, reduzindo o uso de gesso como matéria prima [91].

Já o resíduo lama de cal foi aplicado como carga em emplastro de gesso, em formulações de gesso/Lama de cal com 95/5 (LC5), 85/15 (LC15) e 75/25 (LC25). Em relação às propriedades mecânicas a resistência a flexão do Gesso

aos 21 dias alcançou 5,7 MPa comparando com os 5,4 MPa do LC5, houve uma redução de apenas 5%, mas ainda se manteve no valor mínimo especificado de 2,0 MPa. A resistência a compressão axial para o LC15 foi de 10,15 MPa, já para o Gesso (amostra de controle) foi de 12,15 MPa, uma diferença de 16,5 %, porém bem acima do valor mínimo especificado de 6,0 MPa. Os resultados comprovaram a viabilidade da substituição parcial do gesso pelo resíduo na produção do emplasto, como forma alternativa de reuso do resíduo, reduzindo o uso de gesso como matéria prima [34].

A incorporação de outros materiais para a produção de compósitos de gesso, pode afetar as propriedades finais do material, uma vez que a carga adicionada apresenta características distintas ao gesso e por isso pode interferir no processo de solubilização e cristalização do gesso e como consequência provoca alterações nas propriedades finais do compósito.

A fim de melhorar a adesão entre o gesso e o material adicionado, alguns pré-tratamentos podem ser necessários, como é o caso do tratamento dos resíduos fibrosos da madeira, por meio de uma solução extratora, que visa remover a lignina da madeira e assim melhorar a interação do resíduo com o gesso [26].

Também já foram estudados o tratamento biológico de fibras vegetais com fungos e enzimas a fim de melhorar sua homogeneidade, finura e reatividade, através da remoção por estes agentes da hemicelulose e da hidro-pectina, resultando na melhoria da adsorção dessas fibras pelos cristais de gesso e como consequência compósitos com melhores propriedades físicas e mecânicas [92,93].

Desta forma, este trabalho propôs pela primeira vez a incorporação do resíduo Dregs, in natura e após tratamento com sulfato de sódio a fim de utilizá-lo como carga substituta ao gesso para a produção de compósitos

Materiais e Métodos

4.1. Materiais

O resíduo Dregs foi cedido por um indústria de produção de celulose. Após a coleta, os resíduos foram secos em estufa a 70°C durante 10 horas, em seguida triturados em um moinho de facas.

4.2 Tratamento do Dregs

O resíduo de Dregs seco foi tratado em solução de Na₂SO₄ P.A (0,85mol/L) sob agitação mecânica. Após 24h de reação, a solução foi filtrada, e o sólido foi lavado com água deionizada, até que o filtrado ficasse transparente, em seguida o Dregs foi seco a temperatura ambiente, em um local protegido.

4.3 Preparação dos compósitos

A preparação dos compósitos levou em consideração a NBR 12128:2019 Gesso para construção civil – Determinação das propriedades físicas da pasta de gesso (ABNT, 2019) [94], que prescreve os métodos de ensaio para a determinação das propriedades físicas da pasta, como consistência normal e tempo de pega, que são parâmetros importantes para a determinação da relação de água a ser adicionada ao compósito e o tempo de início e fim de pega do material, que se refere à trabalhabilidade da pasta.

Desta forma, antes de iniciar a preparação dos compósitos estas propriedades foram determinadas para cada formulação a ser testada neste projeto, para assim iniciar o processo de preparação das pastas.

4.3.1 Determinação da consistência normal

Para a determinação da consistência normal foram seguidos os procedimentos descritos na NBR 12128 (ABNT, 2019) [94]. Para elaboração do ensaio, foi tomada uma amostra de 3000 g totalmente passada na peneira de 2,00 mm com auxílio de pincel. Em seguida foram ensaiadas 3 diferentes proporções com quantidade de água fixada em 150 g contendo 10 ml da solução

de citrato de sódio e variadas as proporções de gesso e Dregs para a produção dos compósitos, utilizando-se o aparelho de Vicat modificado (Figura 5).

A consistência é considerada normal quando é obtida uma penetração da sonda na pasta entre 28 mm e 32 mm. Estabelecendo, assim a relação água / gesso + resíduo (a/m) a ser adotada neste trabalho.



Figura 5. Aparelho de Vicat modificado.

4.3.2 Determinação do tempo de pega

A determinação do tempo de pega foi realizada conforme a NBR 12128 (ABNT, 2019) [94] e para sua execução foi utilizado o aparelho Vicat (Figura 6) e a relação a/g+r estabelecida no ensaio de consistência normal, esta referência é utilizada a fim de minimizar os efeitos negativos sobre as propriedades mecânicas, pois quanto maior o teor de água, maior a porosidade e menor a dureza e resistência à compressão dos corpos de prova. O objetivo da realização deste ensaio foi verificar o tempo em que a pasta permanece em condições trabalháveis e confirmar que o tempo de início e fim de pega não tem relação com os tempos de uso das pastas.



Figura 6. Aparelho de Vicat.

4.3.3 Preparação dos compósitos

A preparação dos compósitos levou em consideração a substituição da massa de gesso pelo resíduo de Dregs e o resíduo de Dregs tratado, desta forma foi preparada uma pasta contendo somente gesso para servir como referência e as demais foram preparadas levando em consideração a substituição em massa nas seguintes proporções: 5%, 15%, 30% e 45% de resíduo e resíduo tratado em relação a massa do gesso. A pasta contendo somente gesso foi nomeada como GP, já os compósitos com Dregs foram nomeados como GD₅, GD₁₅, GD₃₀ e GD₄₅, e os compósitos com Dregs tratado como GDT₅, GDT₁₅, GDT₃₀ e GDT₄₅, respectivamente.

Em seguida, foi pesado uma quantidade de massa da amostra, conforme as proporções descritas anteriormente. Esta massa foi polvilhada no período de 1 min, sobre a água, cujo volume foi determinado no ensaio de consistência normal. Depois, ela permaneceu em repouso por 2 min, e em seguida misturada por 1 min, a fim de obter uma pasta uniforme. E transferiu-se imediatamente a pasta para o seu respectivo molde, conforme o teste a ser aplicado, evitando bolhas de ar, e esperou-se 2 horas para desenformar, em seguida as amostras foram mantidas à $23 \pm 2^\circ\text{C}$ com umidade relativa em torno de $50 \pm 5\%$ por 24h.

Por fim as amostras foram secas em um forno mufla por 24h com temperatura de 80 °C e transferidas para um dessecador com cloreto de cálcio (agente dessecante) para evitar que elas fiquem úmidas até que sejam submetidas aos ensaios de caracterização, conforme recomendações da ASTM 472-99 (ASTM,2014). Os testes foram realizados após 7, 14 e 21 dias.

Para os ensaios de compressão, densidade e dureza utilizou-se uma forma cubica tripla de 50 x 50 x 50 mm³ para a obtenção dos corpos de prova (Figura 7).



Figura 7. Forma cúbica tripla de 50X 50 X50 mm³ para a obtenção dos corpos de prova.

Para os ensaios de flexão e compressão axial, utilizou-se uma forma prismática tripla de 40x40x160 mm³ para a obtenção dos corpos de prova.



Figura 8. Forma prismática tripla de 40x40x160 mm³ para a obtenção dos corpos de prova.

4.4 Caracterização

Foram executados os ensaios para a determinação da granulometria, módulo de finura no gesso, no Dregs e no Dregs tratado conforme a NBR 12127 – Gesso para construção civil – Determinação das propriedades físicas do pó (ABNT, 2019) [95]. Como complementação à caracterização física, foi feito DRX para análise mineralógica, MEV e FTIR do gesso, Dregs, Dregs tratado e dos diferentes compósitos.

A determinação das propriedades mecânicas dos compósitos foram realizadas por meio da NBR 12129 (2019), que prescreve a metodologia para determinação das propriedades mecânicas do gesso para construção. A avaliação se dá por meio da dureza e resistência à compressão [97].

Também foi realizada a avaliação do gesso como produto acabado por meio da metodologia da normatização brasileira que avalia o revestimento em argamassa utilizada em assentamento e revestimento de paredes e tetos NBR 13279 (NBR, 2005) [96]. Sendo que para isto foram realizados teste de resistência a compressão na flexão e resistência a compressão axial.

Por fim, foi determinado a condutividade térmica dos compósitos por meio da aplicação de um fluxo de calor conhecido segundo a ASTM C518/2017.

4.4.1 Granulometria

O ensaio consistiu em passar uma quantidade de 50 g de gesso, Dregs e Dregs tratado, previamente seca em estufa à $(40 \pm 4) ^\circ\text{C}$, por uma sequência de 4 peneiras, padronizadas pela ABNT, da maior para de menor abertura: 0,84 mm (20#), 0,420 mm (40#), 0,210 mm (70#), 0,105 mm (140#). Após isso, pesou-se a massa de gesso retida em cada uma das peneiras [95].

O procedimento foi realizado duas vezes, sendo os resultados calculados com a média das massas, que não diferissem dessa última em 5% ou quando os resíduos fossem menores que 2 g, a diferença de massa entre as peneiras não ultrapassasse 0,1 g. A partir do cálculo das porcentagens retidas e acumuladas, pode-se traçar o gráfico da curva granulométrica do gesso, que mostra a distribuição das partículas quanto ao tamanho.

4.4.2 Módulo de Finura

Após o término do ensaio de granulometria, foi calculado o módulo de finura através do somatório do percentual retido e acumulado em cada peneira da série-normal, conforme equação a seguir:

$$MF = \frac{\Sigma Ra}{100}$$

Onde:

- MF é o módulo de finura;
- ΣRa é o somatório do percentual retido acumulado em cada peneira da série-padrão.

De acordo com a NBR 13207 (ABNT, 2017), o gesso para revestimento deve apresentar, no mínimo, 90 % passante na peneira de abertura 0,210 mm.

4.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi proposta a fim de avaliar a morfologia do gesso, Dregs e do Dregs tratado e da superfície de fratura dos compósitos após ensaio de flexão. O microscópio utilizado é da marca Carls Zeiss (modelo LS15). As amostras foram recobertas com ouro, num equipamento Quorum (modelo Q150TE).

4.4.4 Difração de Raios-X

A análise por difração de raios X foi proposta a fim de identificar as fases cristalinas presentes no gesso, Dregs, Dregs Tratado e nos compósitos, através das distâncias interplanares de suas estruturas. Para isto foi utilizado o difratômetro de raios X da Shimadzu, modelo XRD – 6000 a temperatura ambiente, utilizando radiação de Cu K α 1 ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) e Cu K α 2 ($\lambda = 1,5444 \text{ \AA}$), fendas de divergência e recepção de 1°, em modo de varredura contínua, tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, velocidade de varredura de 2°/min e faixa angular 2 θ de 10° até 80°. Os difratogramas (ou picos de difração) foram indexados por

meio das fichas cristalográficas (Powder Diffraction Files – PDF) do banco de dados JCPDS-ICDD (Joint Committee on Powder Diffraction Standards – International Center for Diffraction Data), disponíveis em *software* próprio do equipamento.

4.4.5 FTIR/ATR

A espectroscopia de FT-IR foi utilizada com o objetivo de avaliar o gesso, o Dregs, o Dregs tratado e os compósitos sob o ponto de vista molecular bem como mudanças estruturais no resíduo tratado devido ao tratamento químico no qual o resíduo foi submetido. As medidas de espectroscopia por FT-IR foram realizadas utilizando um espectrômetro da marca Bruker, modelo Vetor 22, com número de onda que percorre o intervalo de 500 - 4000 cm^{-1} , com 4 cm^{-1} de resolução espectral e um detector DTGS de 32 de scans, operando no modo ATR (Refletância Total Atenuada) analisado sobre uma janela de seleneto de zinco (ZnSe).

4.4.6 Determinação da dureza dos compósitos conforme NBR 12129 (ABNT, 2019)

A dureza foi determinada conforme as recomendações da NBR 12129 (ABNT, 2019) [97]. Para isto foi selecionado a face inferior e duas outras laterais opostas para esse ensaio. Primeiramente foi aplicada uma carga de 50 N, elevada para 500 N em dois segundos e mantida por 15 segundos. Após a realização do ensaio nas 3 faces selecionadas, foi feito a leitura com paquímetro das profundidades deixada pela impressão da esfera nas três faces dos três corpos de prova e calculada a dureza em Newtons por milímetro quadrado a partir da média da profundidade das 3 séries. A dureza é dada pela seguinte fórmula:

$$D = \frac{F}{(\pi * \phi * t)}$$

D → Dureza (N/mm^2)

F → Força (N)

ϕ → Diâmetro da esfera (mm)

t → Média da profundidade (mm)

De acordo com a NBR 13207 (2017), para que o gesso seja caracterizado como para construção civil, deve-se apresentar dureza superior a 20 N/mm².



Figura 9. Realização do ensaio de Dureza Superficial.

4.4.7 Determinação da resistência a compressão dos compósitos conforme NBR 12129 (ABNT, 1991)

O ensaio de resistência à compressão foi realizado segundo a NBR 12129 (ABNT, 1991) [97], e consistiu na aplicação de carga contínua até que ocorresse a ruptura do corpo de prova numa razão de 250 N/s a 750 N/s. Os testes foram realizados no mesmo equipamento citado para o ensaio de dureza, sendo trocados o leitor de cargas e substituído a placa com a esfera por uma placa plana. Anotadas todas as cargas de rupturas de uma mesma série, será calculada a resistência à compressão, através da razão entre a média das cargas e a área da seção transversal de aplicação da carga, e expressa em MPa.

O valor da resistência à compressão R é dado pela Equação a seguir:

$$R = \frac{P}{S}$$

Onde,

R é a resistência à compressão, em MPa;

P é a carga de ruptura, em N;

S é área de seção transversal de aplicação da carga, em mm².

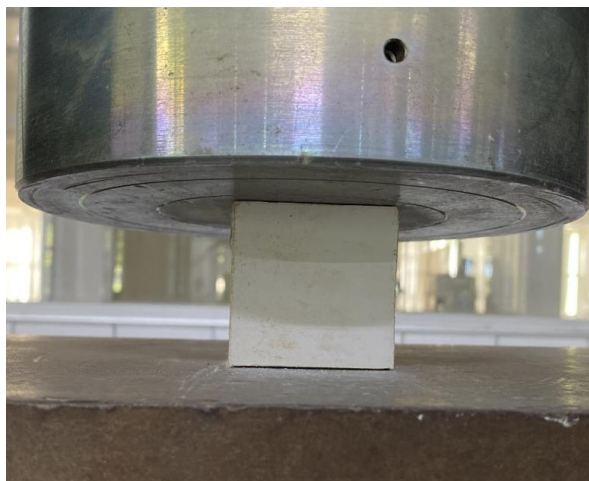


Figura 10. Realização do ensaio de Resistência à Compressão.

4.4.8 Determinação da resistência a compressão o na flexão dos compósitos conforme NBR 13279.

O ensaio se deu conforme NBR 13279 [96], sendo que os compósitos foram levados à prensa e colocados sobre os apoios a uma distância de 100 mm, bem como aplicado uma carga de 50 N/s até o rompimento. A Resistencia a flexão é calculada pela equação:

$$R_f = \frac{1,5 \cdot F_f \cdot L}{40^3}$$

$R_f \rightarrow$ É a resistência na flexão em MPa;

$F_f \rightarrow$ É a carga aplicada verticalmente no centro do prisma, em newtons;

$L \rightarrow$ Distância entre os apoios, em milímetros

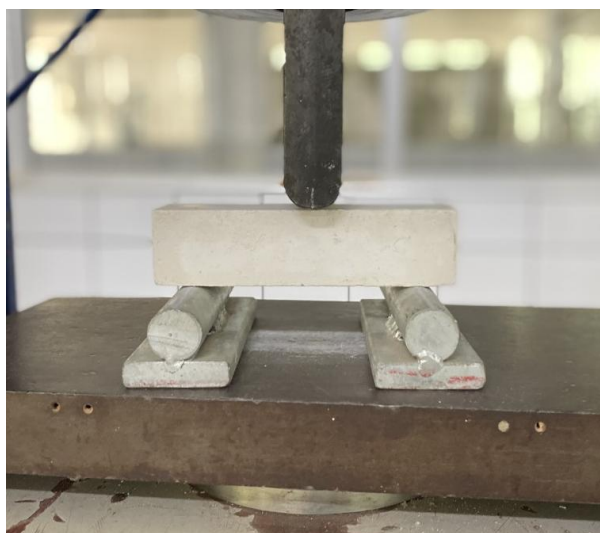


Figura 11. Realização do ensaio de Resistência à Tração.

4.4.9 Determinação da resistência a compressão axial dos compósitos conforme NBR 13279.

Para realizar os testes de compressão axial foi utilizado as metades dos corpos de prova resultantes do ensaio de flexão, aplicando uma carga de (500 ± 50) N/s conforme a NBR 13279. Os parâmetros de resistência são fornecidos na NBR 13281 (ABNT, 2005) [98].

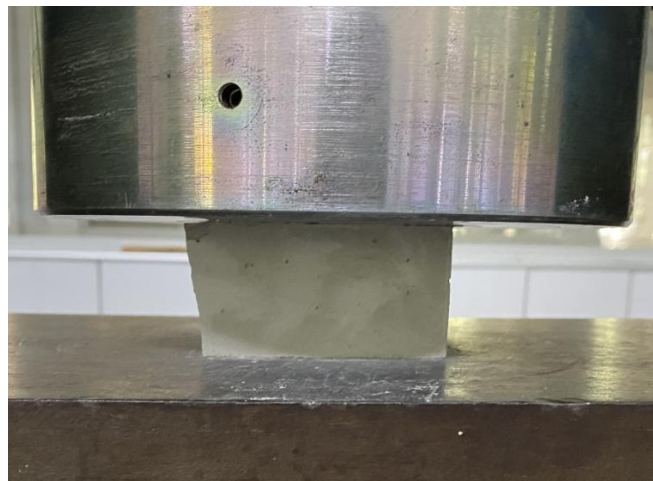


Figura 12. Realização do ensaio de Resistência à Compressão Axial.

4.4.10 Determinação da Densidade Volumétrica

A densidade dos corpos de prova foi determinada de acordo com o ASTM C472-99 [99], ASTM C28 [100]. Utilizando as amostras do ensaio de resistência à compressão cúbica, antes da execução, no mesmo dia, os emplastos de gesso endurecidos foram pesados. As dimensões do corpo de prova foram medidas com paquímetro digital para calcular o volume e a massa determinada em uma balança de precisão. O ensaio foi realizado no Laboratório de Tecnologia de Borrachas e Aplicações LTBA, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP). A partir disso a densidade dos emplastos foi obtida a partir da seguinte fórmula:

$$\rho = \frac{m}{v}$$

$\rho \rightarrow$ Densidade (kg/m^3)

$m \rightarrow$ Massa (kg)

$v \rightarrow$ Volume (m^3)

4.4.11 Ensaio de condutividade térmica

O ensaio da condutividade térmica dos compósitos foi realizado em placas de 190x190x20 mm³. Como a espessura é um dado de entrada na formulação que calcula a condutividade, tal fato não influencia no fluxo de calor.

A técnica utilizada para a obtenção da condutividade térmica foi fundamentada na análise da temperatura transmitida pelo corpo de prova através da aplicação de um fluxo de calor conhecido segundo a ASTM C518/2017 [101], experimento esse conhecido como análise de fluxo de calor em placas quente/fria, calibrado para um aparato que segue as sugestões da ASTM C1363/2019 [102].

O aparato utilizado foi desenvolvido para fins de comparação e tratou-se de uma câmara isolada dividida pelo corpo de prova e duas câmaras distintas em que uma delas tem a fonte de calor e ambas são instrumentadas com termopares para leituras dos fluxos de calor ao longo das subcâmaras.

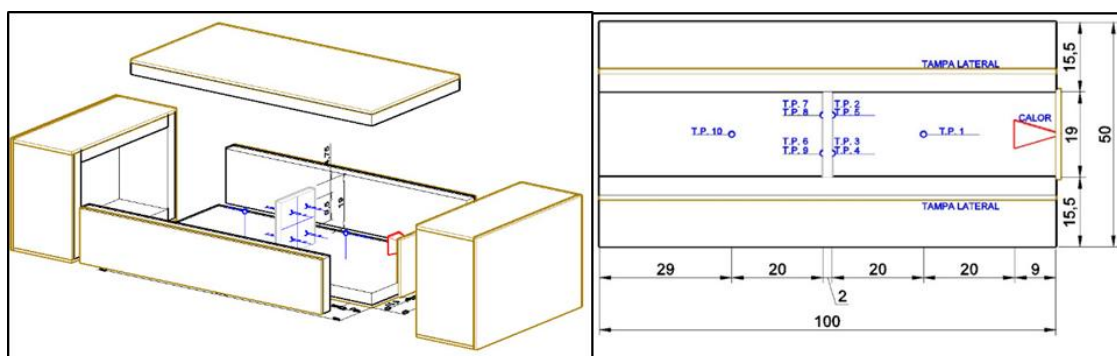


Figura 13. Aparato para Ensaio Térmico. Adaptado da ASTM C518/17 e da ASTM 1363/19.

Os corpos-de-prova foram dispostos com 4 termopares de cada lado, nos centros dos seus 4 quadrantes, também entre a fonte de calor e o corpo de prova e outro termopar equidistante do corpo de prova, mas na outra subcâmara. Com essa equipagem, obtivemos o fluxo de calor, desde a geração, até depois da passagem pelo corpo de prova.

A calibração foi realizada com uma amostra cuja condutividade térmica obtida pelo ensaio definido pela ASTM C518/2017. A partir desse valor, estabeleçam-se as perdas de calor do aparato e o fluxo de calor que passa pelos corpos de prova submetidos ao experimento. Isso nos forneceu que o calor que

chega no corpo de prova é de $\alpha_{ef} = 10,98\%$ do emitido, sendo o restante se perdido na trajetória. Ensaio realizado no Laboratório de Tecnologias da Construção e CePETeS, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP). Assim, a equação a seguir pode ser aplicada.

$$Q_{apl} = Q_g \cdot \alpha_{ef} = \lambda_{mat} \cdot S_{esp} \cdot \frac{\Delta T}{e_{esp}},$$

Onde:

Q_{apl} = calor aplicado;

Q_g = calor gerado;

α_{ef} = calor aplicado;

λ_{mat} = condutividade térmica do material;

S_{esp} = área do corpo de prova;

ΔT = Diferença de Temperatura nas faces do Corpo de prova;

e_{esp} = espessura do corpo de prova.

5.0 Resultados e discussões

5.1 Estudo do resíduo tratado

O tratamento do resíduo Dregs, consistiu basicamente pela imersão do resíduo em uma solução de sulfato de sódio. Uma vez que o Dregs é constituído principalmente pelo CaCO_3 [103], quando ele é submetido ao tratamento em solução aquosa de Na_2SO_4 pode ocorrer possíveis interações conforme representado na Figura 14.

Entre as interações, destacam-se (i) dissociação de parte do CaCO_3 que se encontra mais acessível no meio aquoso, devido ao aumento do pH da solução ($\text{pH} = 11$) (ii) adsorção dos íons de SO_4^{2-} na superfície do resíduo, a mais provável e (iii) precipitação do CaSO_4 formado pela dissociação do cálcio e dos íons sulfatos oriundo do sal precursor (Na_2SO_4) e do resíduo Dregs (CaCO_3), que seria a teoria mais improvável.

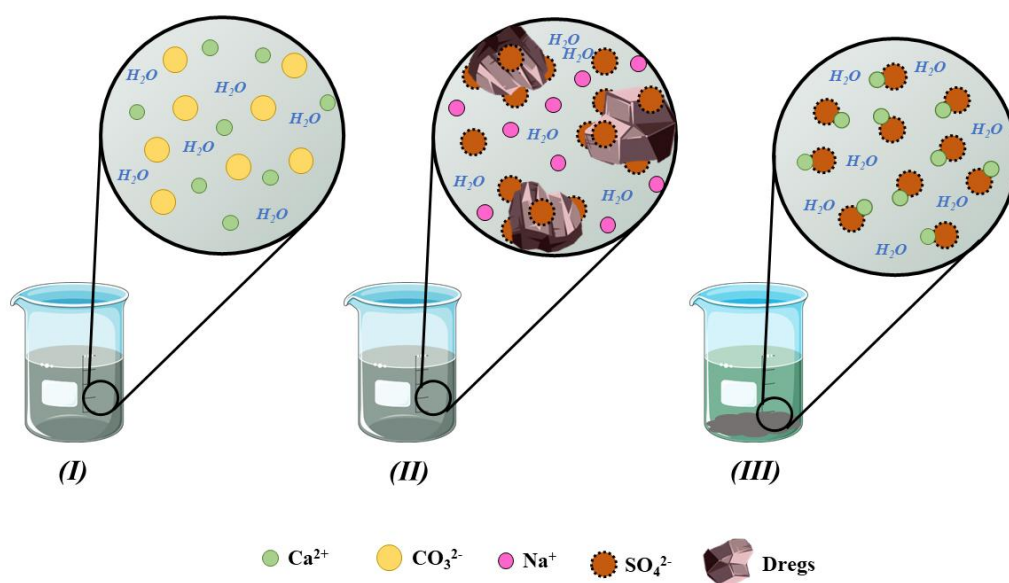
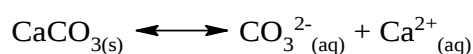
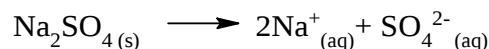


Figura 14. Interações do Dregs quando ele é submetido ao tratamento aquoso com Na_2SO_4 .

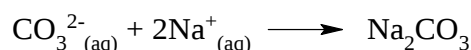
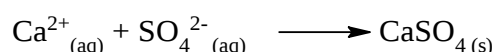
Inicialmente, quando o resíduo é adicionado à solução de sulfato de sódio, pode ocorrer a dissociação do $\text{CaCO}_{3(s)}$ conforme a seguinte reação [104]:



Simultaneamente ocorre a dissociação do Na_2SO_4 , que libera o íon SO_4^{2-} na solução, de acordo com a próxima reação.



Algumas reações podem ocorrer, como a substituição no carbonato, a precipitação do CaSO_4 e a possível interação entre o sódio e os íons de carbonato formando um sal solúvel (carbonato de sódio), como demonstrado nas próximas reações.



Assim, a principal interação é devido ao aumento da concentração dos íons de SO_4^{2-} , que afeta a solubilidade e as propriedades de molhabilidade do CaCO_3 em direção preferencial a água e pode ser explicada pelo mecanismo de troca iônica, onde os principais íons afetados no sistema são: Ca^{2+} , SO_4^{2-} e Na^+ [105].

O processo se inicia com a interação entre o SO_4^{2-} e a superfície carregada com cargas positivas do Dregs, oriundas do Ca^{2+} . Assim, a superfície carregada positivamente, atrai o SO_4^{2-} e os íons de sulfato se aproximam da superfície do resíduo e podem ser adsorvidos [106].

Desta forma o tratamento realizado no resíduo Dregs pode favorecer o processo de cristalização da pasta de gesso devido ao aumento da molhabilidade do resíduo pela água ocasionado pelo aumento da concentração dos íons de SO_4^{2-} adsorvidos na sua superfície, que irão saturar a solução contribuindo para o crescimento dos cristais de gesso formados pela cristalização do sulfato de cálcio di-hidratado.

5.2 Caracterização

5.2.1 Granulometria e Determinação do Módulo de Finura

A granulometria foi determinada em laboratório conforme a NBR 12127 (ABNT, 1991) e os valores calculados para o gesso, Dregs e Dregs tratado, são mostrados na Figura 15, que traz as curvas de distribuição granulométrica. A partir da soma dos percentuais retidos em cada peneira foi calculado o módulo de finura, conforme apresentado na [93].

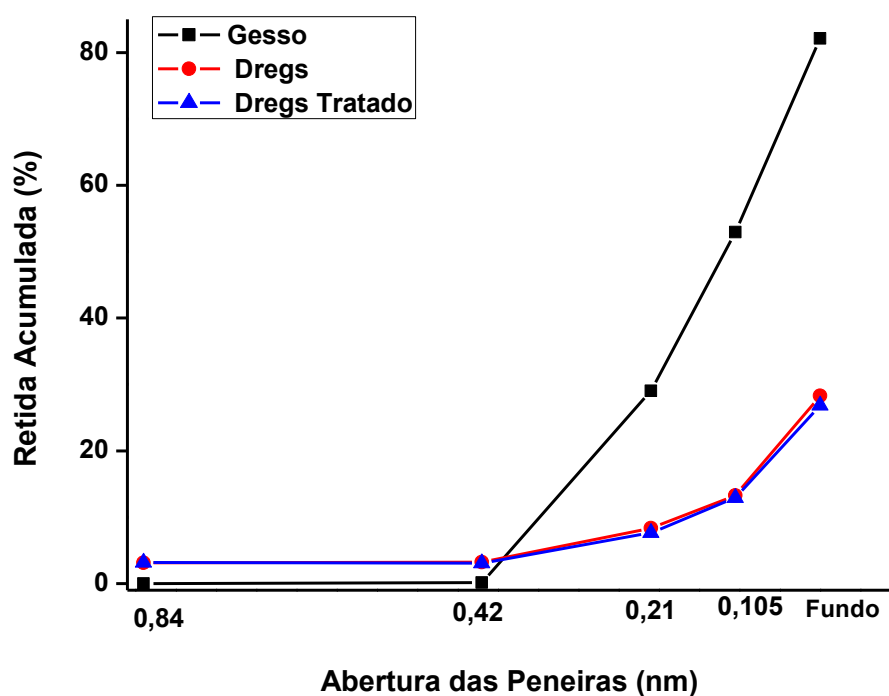


Figura 15. Curva de distribuição granulométrica do Gesso (—), Dregs (—) e do Dregs Tratado (—).

Tabela 2. Módulo de finura do Gesso, Dregs e Dregs Tratado

	Módulo de Finura		
	GESSO %	DREGS %	DREGS TRATADO%
Σ % retida acumulada na peneira de 0,840 mm	0	3,14	3,20
Σ % retida acumulada na peneira de 0,420 mm	0,12	3,25	3,10
Σ % retida acumulada na peneira de 0,210 mm	29,05	8,37	7,64
Σ % retida acumulada na peneira de 0,105 mm	52,95	13,27	12,91
Σ % retida acumulada total	82,12	28,30	26,86
Módulo de Finura	0,82	0,28	0,27

Foi possível verificar que a granulometria entre as amostras é diferente, sendo que o resíduo Dregs e o resíduo de Dregs tratado apresentaram comportamento semelhante, com a maioria das partículas (71,7% para o Dregs e 73,14% para o Dregs tratado) e diâmetro inferior a 0,105 mm, podendo ser considerado um material fino. Além disto, verifica-se que o tratamento realizado no resíduo não afetou significativamente o tamanho das partículas.

Ao comparar a granulometria dos resíduos com o gesso, observa-se que o gesso possui uma percentagem de finos bastante inferior, somente 17,88% das partículas possuem tamanho inferior a 0,105 mm. Sendo que a maioria das partículas se concentram nas gamas entre 0,210 mm (29,05%) e 0,105 mm (52,95%).

Esta diferença de distribuição granulométrica é verificável ao analisar as curvas de granulometria (Figura 15), pois as curvas relacionadas ao Dregs e ao Dregs tratado apresentam um leve deslocamento à direita quando compara à curva do gesso, demonstrando que a dimensão das partículas são menores.

A variação da distribuição granulométrica se relaciona ao módulo de finura do material, sendo que os valores obtidos para o gesso foi de 0,82, para o Dregs foi de 0,28 e para o Dregs tratado foi de 0,27, conforme apresentado na Tabela 2.

A determinação do módulo de finura é importante para se ter compreensão a respeito do comportamento dos materiais durante sua mistura para a preparação dos compósitos. Visto que quanto mais fino é o material, mais ativo ele será, pois quanto menor o tamanho das partículas maior sua superfície de contato e maior o número de choques eficazes, aumentando assim a velocidade da reação [59].

5.2.2 Difração de Raios X

A fim de avaliar como os elementos químicos estão combinados na estrutura cristalina do gesso, do Dregs e do Dregs tratado foi realizada a técnica de difração de Raio X, conforme o difratograma apresentado na Figura 16.

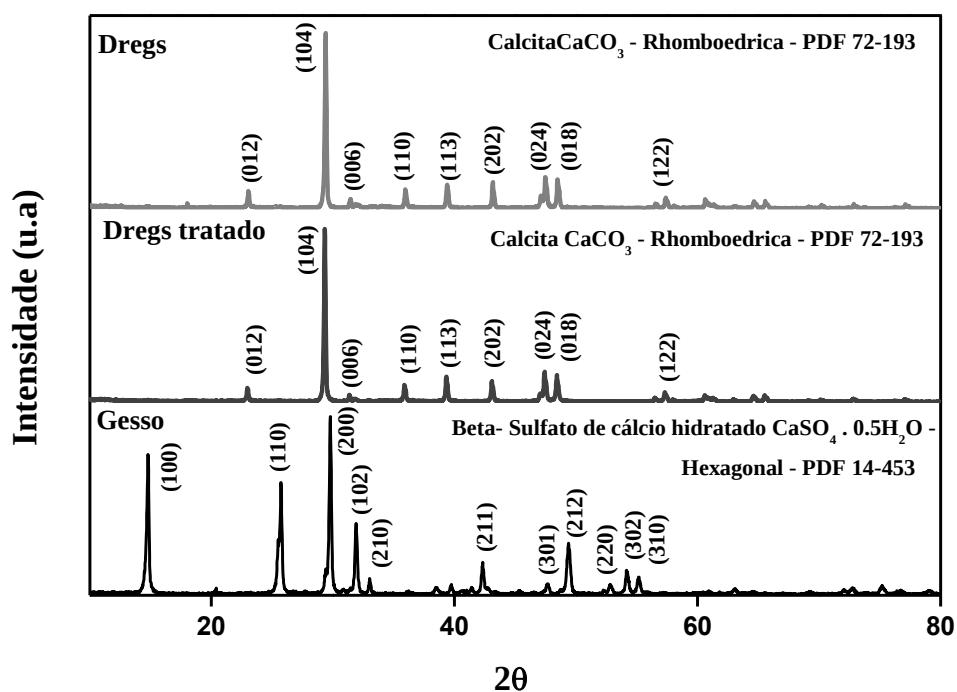


Figura 16. Difratoograma de raios X do Gesso, Dregs e Dregs Tratado.

Ao analisar a Figura 16 observa-se que a fase característica do gesso é o β - sulfato de cálcio hidratado - Bassanita – ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$; PDF # 14-453). Já os difratogramas para o Dregs e o Dregs tratado estão relacionados à fase da calcita [107], onde os picos são atribuídos ao CaCO_3 [108], cristal romboédrico (PDF # 72-1937). Ambos foram bem similares, mostrando que o

tratamento químico realizado no Dregs não afetou sua estrutura cristalina no limite da técnica.

Nas Figuras 17 e 18 são apresentados os difratogramas dos compósitos com Dregs e Dregs tratado nas diferentes proporções.

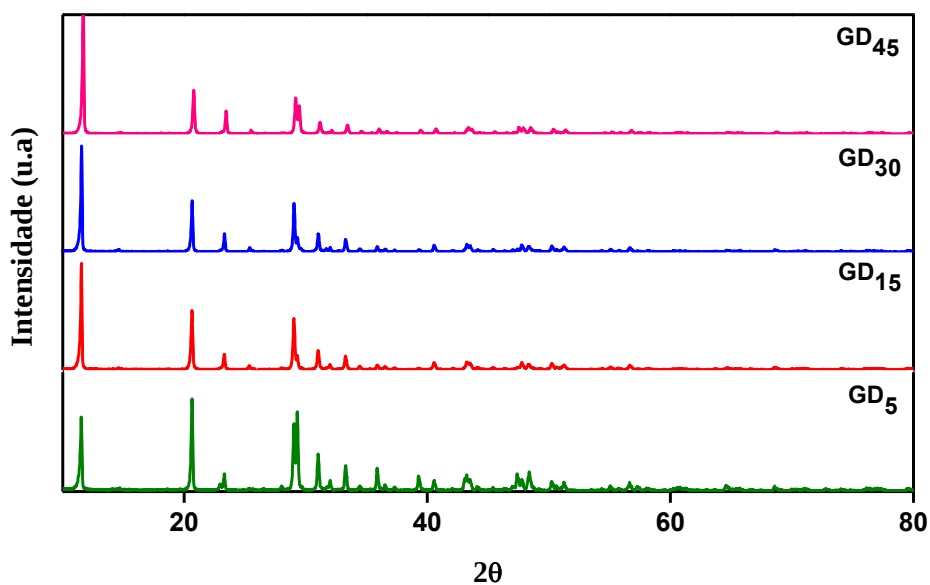


Figura 17. Difratograma de raios X dos compósitos com Dregs nas diferentes proporções, 5%, 15%, 30% e 45%.

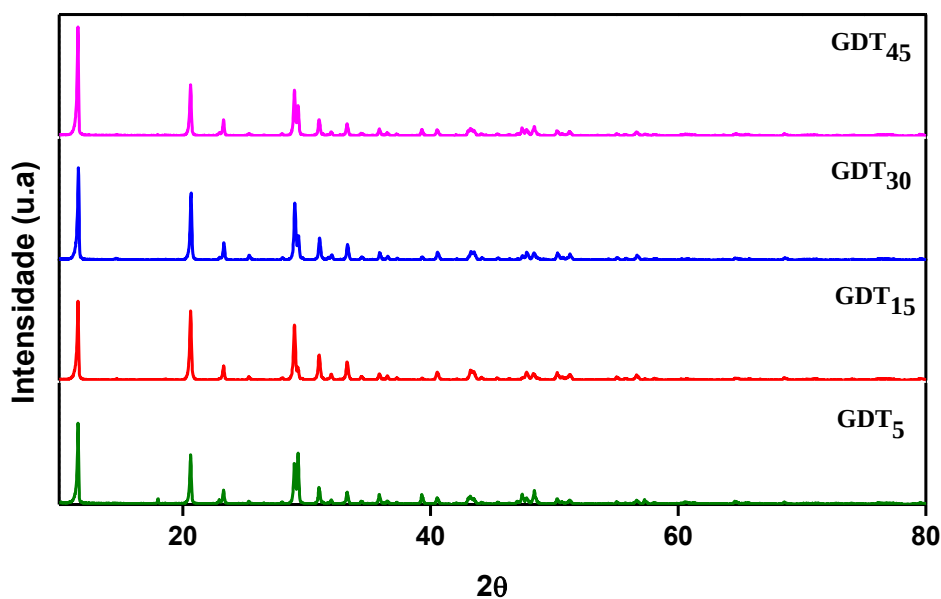


Figura 18. Difratograma de raios X dos compósitos com Dregs tratado nas diferentes proporções, 5%, 15%, 30% e 45%.

Ao analisar as Figuras 17 e 18 observa-se que os difratogramas dos compósitos apresentam as fases relativas aos seus constituintes, portanto não

houve mudança de fases ou formação de novas fases durante o preparo dos compósitos.

5.2.3 FTIR/ATR

A Figura 19 apresenta os espectros de FTIR do gesso, Dregs e Dregs tratado e os valores dos comprimentos de onda são apresentados na Tabela 3.

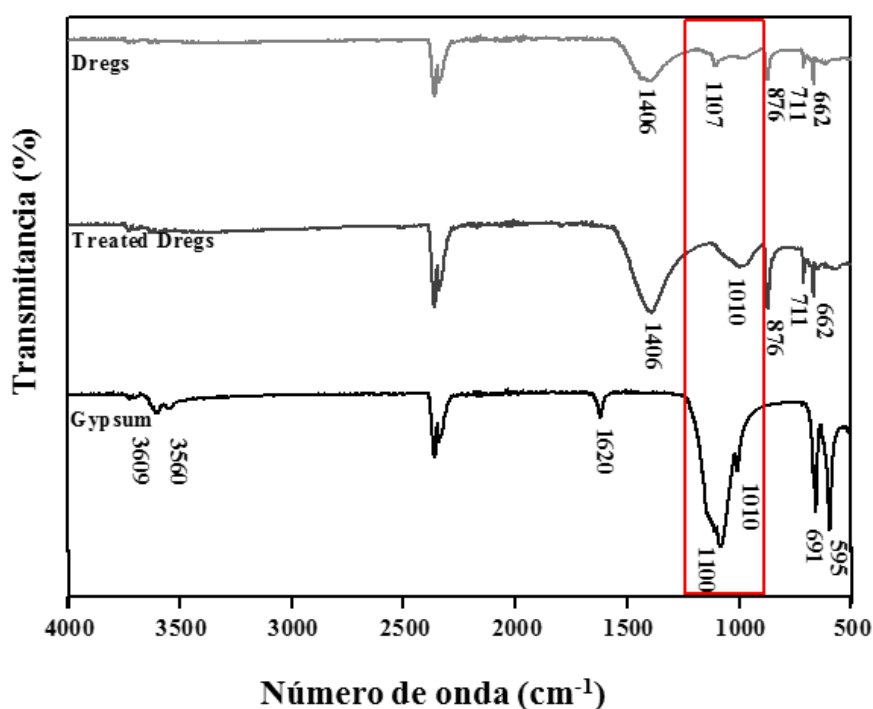


Figura 19. Espectro no infravermelho do Gesso, Dregs e Dregs tratado.

O espectro FTIR do gesso apresentou bandas específicas em 1620, 3560 e 3609 cm^{-1} que estão relacionadas à formação do gesso e são atribuídas às vibrações do O-H da água presente no sulfato de cálcio hemidratado [109]. A banda mais evidente próxima a 1100 cm^{-1} está relacionada às vibrações ν_3 do (SO_4^{2-}) [110]. Outra banda associada às vibrações do ν_1 (SO_4^{2-}) é observada próximo a 1010 cm^{-1} [111,112]. Já as bandas em 661 e 595 cm^{-1} ocorrem devido à vibração do ν_4 (SO_4^{2-}) [113].

Os espectros FTIR para o Dregs e o Dregs tratado apresentaram características e modos de vibração que são associados ao íon (CO_3^{2-}) do CaCO_3 [114]. Essas vibrações costumam ocorrer entre os intervalos de 698-745, 876 e 1406 cm^{-1} . Onde o pico em 876 cm^{-1} corresponde às vibrações fora do plano ν_2 do CO_3^{2-} [115]. A banda em 711 cm^{-1} é atribuída às vibrações de flexão dentro do plano ν_4 do CO_3^{2-} . E a banda em 1406 cm^{-1} é relacionada as deformações ν_3 do CO_3^{2-} [116].

Comparando os espectros das amostras na Figura 19 é observado absorções em comum entre ~950 - 1200 cm^{-1} em todos eles. Para o Dregs há uma leve depressão na região próxima a 1107 cm^{-1} , já para o Dregs tratado houve um leve deslocamento dessa absorção para 1010 cm^{-1} sendo que ela apareceu estar mais acentuada. Enquanto para o gesso a absorção nessa região é a mais evidente com dois picos em 1010 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} .

De acordo com a literatura este intervalo está relacionado as vibrações fundamentais do (SO_4^{2-}) [117], na qual a banda em 1010 cm^{-1} é relacionada às vibrações simétricas ν_1 do SO_4^{2-} e as bandas em 1100 e 1107 cm^{-1} correspondem às vibrações ν_3 do SO_4^{2-} [118,119].

Entretanto ao comparar o Dregs tratado com o resíduo Dregs é observado um aumento e um deslocamento em direção a banda com comprimento de onda inferior em 1010 cm^{-1} , que pode estar relacionada ao tratamento realizado no resíduo, que resultou no aumento das interações do SO_4^{2-} com o Ca^{2+} presente no resíduo tratado, através da coordenação do SO_4^{2-} pelo oxigênio ligado ao Ca^{2+} [120,121].

Tabela 3. Atribuições aos picos do FTIR observados na Figura 13 [59-71].

Número de onda (cm^{-1})	Atribuições
595	$\nu_4 \text{SO}_4^{2-}$
662	$\nu_4 \text{SO}_4^{2-}$
691	$\nu_4 \text{SO}_4^{2-}$
711	ν_4 vibrações no plano do CO_3^{2-}
876	ν_2 vibrações for a do plano do CO_3^{2-}
1010	ν_1 vibrações simétricas SO_4^{2-}
1100, 1107	ν_3 vibrações SO_4^{2-}
1406	ν_3 deformações do CO_3^{2-}
1620	ν_2 referente à água no gesso
3560; 3609	O-H vibração da água no sulfato hemi-hidratado

Nas Figuras 20 e 21 são apresentados os espectros no infravermelho para os compósitos com Dregs e Dregs tratado nas diferentes proporções.

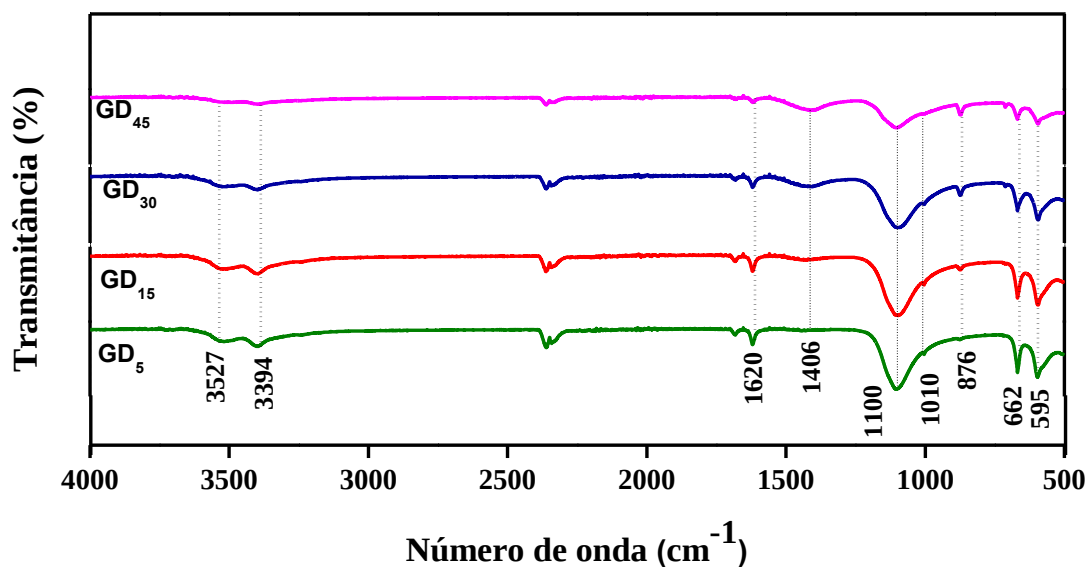


Figura 20. Espectro no infravermelho dos compósitos de gesso com o resíduo Dregs nas proporções de 5, 15, 30 e 45%.

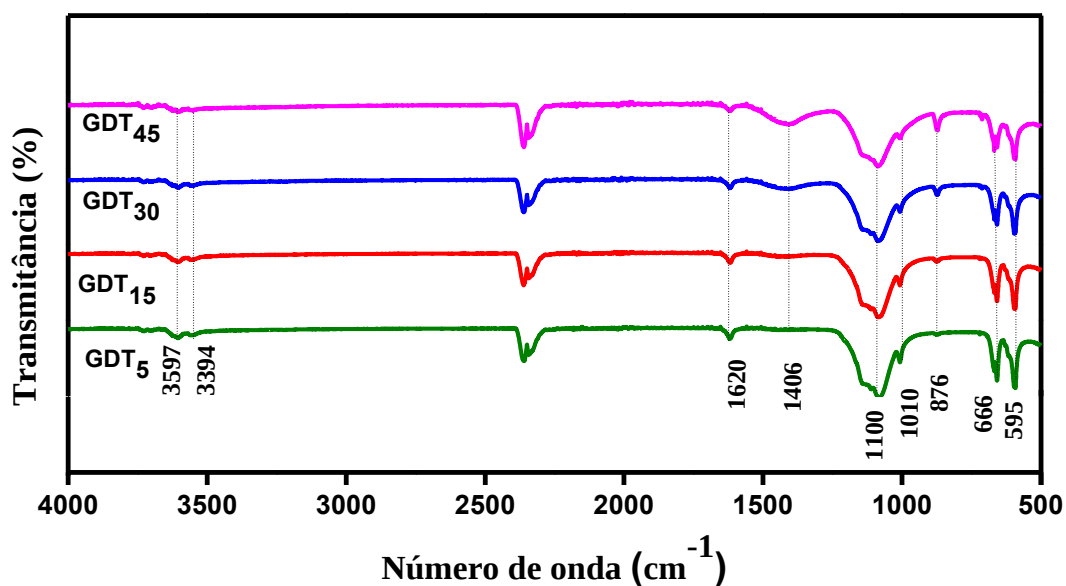


Figura 21. Espectro no infravermelho dos compósitos de gesso com o resíduo de Dregs tratado nas proporções de 5, 15, 30 e 45%.

Como observado nas Figuras 20 e 21, todas as bandas apresentadas pelos compósitos nas diferentes proporções são características de seus

materiais constituintes, indicando que durante sua preparação houve a dispersão física dos materiais constituintes, sem que houvesse a formação de ligações químicas de primeira ordem entre eles.

5.2.4 Microscopia eletrônica de varredura

Com intuito de analisar a forma e tamanho das partículas constituintes do gesso, Dregs e do Dregs tratado foi realizada a microscopia eletrônica por varredura, conforme imagens apresentadas nas Figuras 22-24.

Figura 22. Imagens de MEV do gesso (a) 500x e (b) 2000x de ampliação.

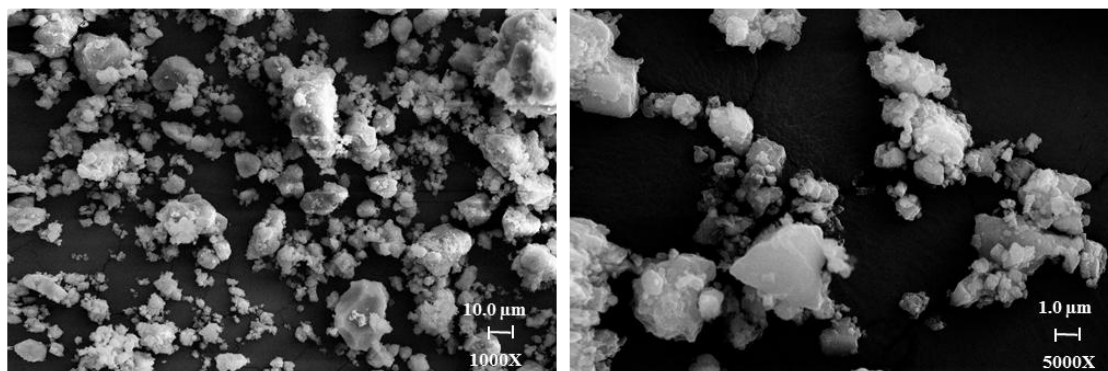


Figura 23. Imagens de MEV do resíduo Dregs (a) 1000x e (b) 5000x de ampliação.

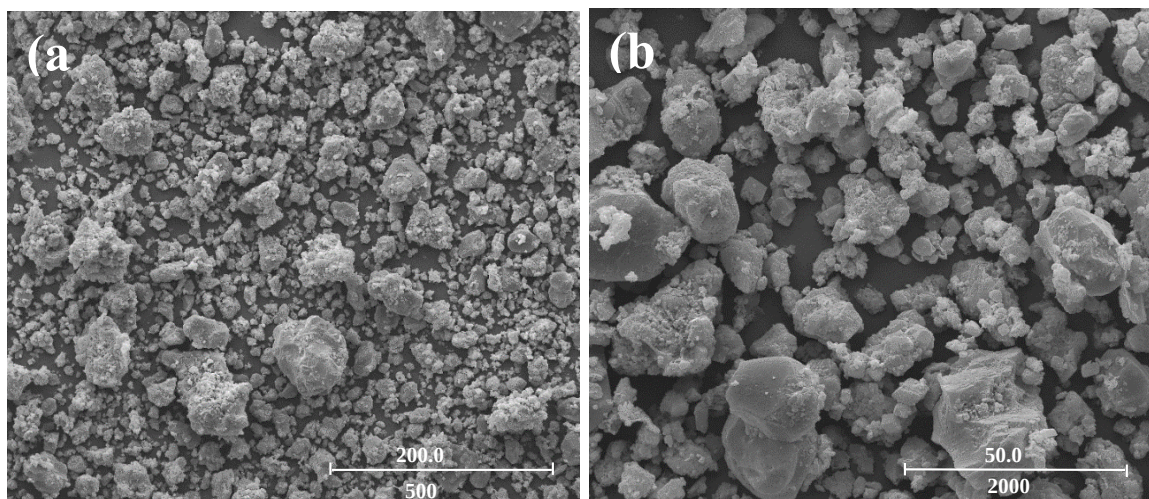


Figura 24. Imagens de MEV do Dregs Tratado (a) 500x e (b) 2000x de ampliação.

Ao analisar a Figura 22, é observado a microestrutura do gesso hemi-hidratado, que é composta por um aglomerado de cristais lamelares e com alta homogeneidade. Já ao analisar as Figuras 23 e 24 que apresentam as imagens do MEV do Dregs e do Dregs tratado é possível observar que o resíduo

apresenta um aglomerado de partículas irregular, com uma estrutura morfológica que se assemelha a um cubo e que estas partículas estão distribuídas aleatoriamente com configurações e tamanhos distintos. A irregularidade morfológica do resíduo pode ocorrer devido ao fato do mesmo ser gerado pela precipitação do licor negro [59].

5.2.5 Determinação das propriedades físicas da pasta

A) CONSISTÊNCIA NORMAL

A consistência normal se refere à quantidade de água necessária para garantir a trabalhabilidade da pasta. Inúmeros ensaios foram realizados objetivando encontrar, tal como recomendado pela metodologia de ensaio proposta pela norma NBR 12128/91 – Gesso para construção: determinação das propriedades físicas da pasta, o correto proporcionamento entre a água e massa. Sendo que o traço ideal para as composições selecionadas no trabalho, são apresentados na Tabela 4 [94].

Tabela 4. Quantidade de água necessária (mL de água/ 100 g de pó) para atingir a consistência normal dos compósitos de gesso

Consistência Normal									
	GP	GD ₅	GD ₁₅	GD ₃₀	GD ₄₅	GDT ₅	GDT ₁₅	GDT ₃₀	GDT ₄₅
a/m	0,533	0,476	0,461	0,456	0,449	0,501	0,485	0,483	0,475

Ao analisar a Tabela 4 observa-se que a medida em que se aumenta a quantidade de resíduo nos compósitos a relação a/m diminui, ou seja, menor a quantidade de água requerida para a preparação da pasta.

O Dregs é um aditivo não hidráulico, que por sua vez diminui a demanda de água da mistura e aumenta a quantidade de água disponível para a trabalhabilidade da pasta [34].

Esse fenômeno é intensificado à medida que a quantidade de Dregs aumenta nos compósitos, uma vez que com o aumento da quantidade de resíduo nos compósitos diminui-se a quantidade de gesso na mistura e

consequentemente menor a quantidade de água requerida [122]. Ao analisar os compósitos com Dregs tratado é observado um pequeno aumento na consistência normal devido ao aumento da afinidade resíduo tratado pela água [123].

B) TEMPO DE PEGA

Para determinação da propriedade no estado fresco foi realizado o ensaio de início e fim de pega. Os valores aferidos estão dispostos na Figura 25.

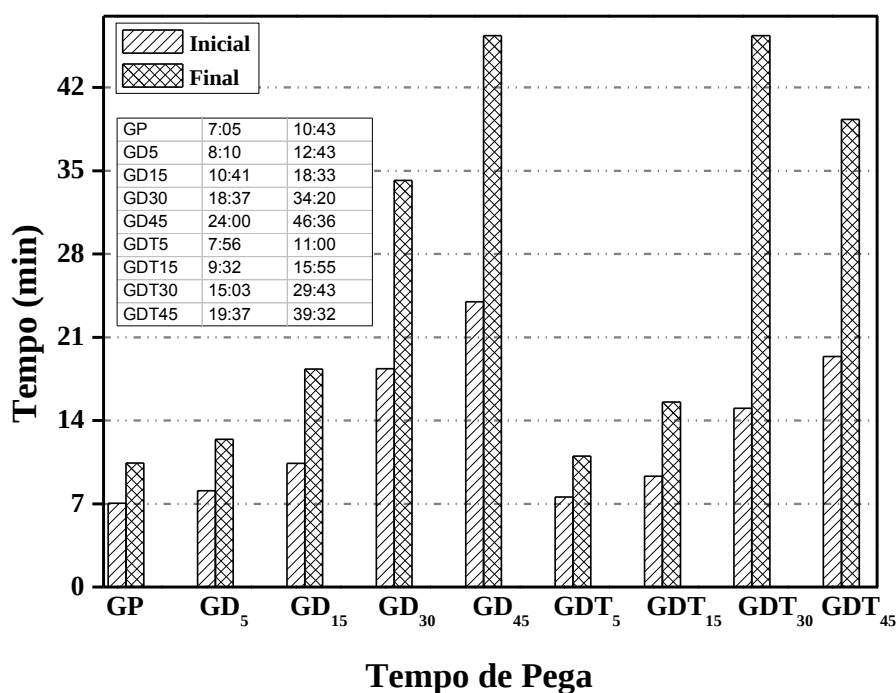


Figura 25. Resultados do ensaio do Tempo de Pega para os compósitos.

De acordo com a Figura 25 o tempo de pega aumenta em função do aumento na quantidade de resíduo na pasta. O tempo de pega depende da razão gesso/resíduo, as razões mais baixas resultam em tempos de pega maiores.

O tempo de pega se refere ao tempo necessário para a solidificação do material e ele se inicia no momento em que os componentes anidro do material se hidratam, formando os primeiros cristais e finaliza quando estes hidratos primários se estabilizam formando os núcleos de cristalização [124]. Pode se dizer que o Dregs influencia na formação dos núcleos de cristalização, aumentando o período de indução, retardando assim o início da precipitação dos cristais e por conseguinte aumenta o tempo de pega [125].

A superfície de contato do resíduo representa a maior influência nos tempos de pega, uma vez que o aumento da superfície de contato aumenta a capacidade do resíduo de se espalhar e consequentemente atrasa a indução do processo de formação dos cristais de gesso [25,123].

Analizando os resultados para o resíduo tratado observa-se que o tempo de pega é ligeiramente menor do que os compósitos com o resíduo sem tratamento e isto ocorre devido ao aumento na interação do resíduo tratado com a água que pode ter resultado em um produto com uma taxa de dissolução mais rápida, que ocasionou o aumento do número de núcleos de cristalização relativos ao processo de cristalização do gesso [22].

5.2.6 Análise morfológica dos compósitos

As Figuras 26-28 apresentam as imagens de MEV com a morfologia dos compósitos de gesso com as diferentes proporções adicionadas do Dregs e do Dregs tratado.

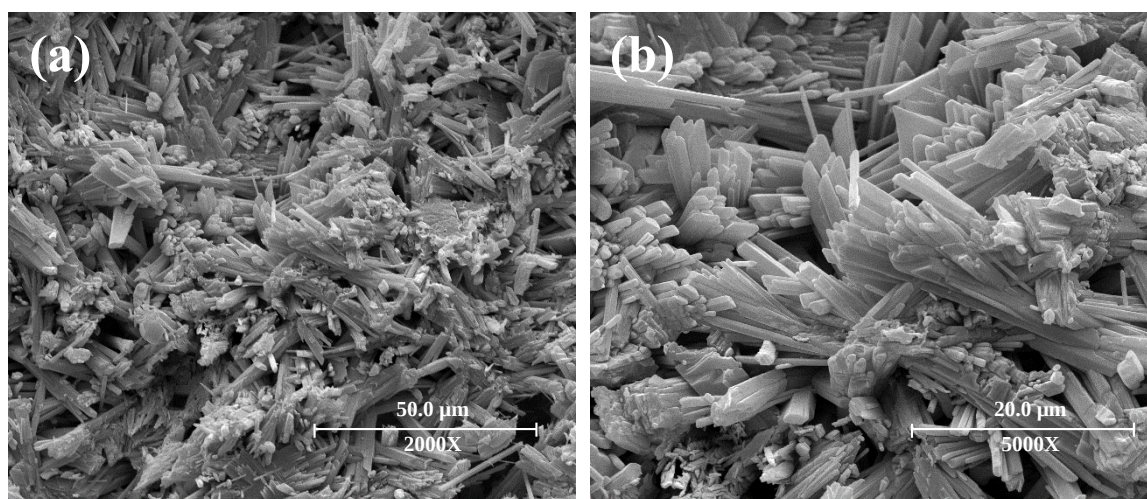


Figura 26. Imagens de MEV para a fratura do compósito de gesso **(a)** GP com 2000x de ampliação e, **(b)** GP com 5000x ampliação.

A Figura 26 apresenta a forma e tamanho das placas de gesso, onde é possível observar a formação cristalina do gesso com grãos de cristal em forma de agulha, com um alto grau de interligação entre eles [126]. Os cristais de gesso estão espalhados aleatoriamente na matriz com diâmetro médio de 0,39 µm, conforme apresentado na Figura 1 do Apêndice.

Ao analisar a Figura 27 é observado a forma e tamanho dos compósitos preparados com o Dregs nas proporções que variaram de 5 a 45% onde é constatado que a medida em que a concentração de resíduo aumenta nos compósitos há uma alteração na morfologia dos cristais, resultando na formação de cristais prismáticos. Assim como é observado um aumento na espessura do grão e uma diminuição nas ligações entre os cristais [127].

Para o compósito com menor concentração de Dregs (GD₅) o tamanho médio dos grãos foi em torno de 0,95 μm de diâmetro e para os outros compósitos com concentrações maiores como GD₁₅, GD₃₀ e GD₄₅ o diâmetro médio das partículas variou em 2,05, 2,65, 4,67 μm , respectivamente como mostrado nas Figuras 2-5 do Apêndice.

Além disto, conforme a quantidade de Dregs aumenta nos compósitos, os cristais formados encontram-se mais desorientados e alguns parecem não terem se desenvolvido o suficiente, dando um aspecto de formação incompleta. Também é observado algumas aglomerações de resíduos soltas nas amostras, ficando mais evidente nos compósitos com 30 e 45% de Dregs.

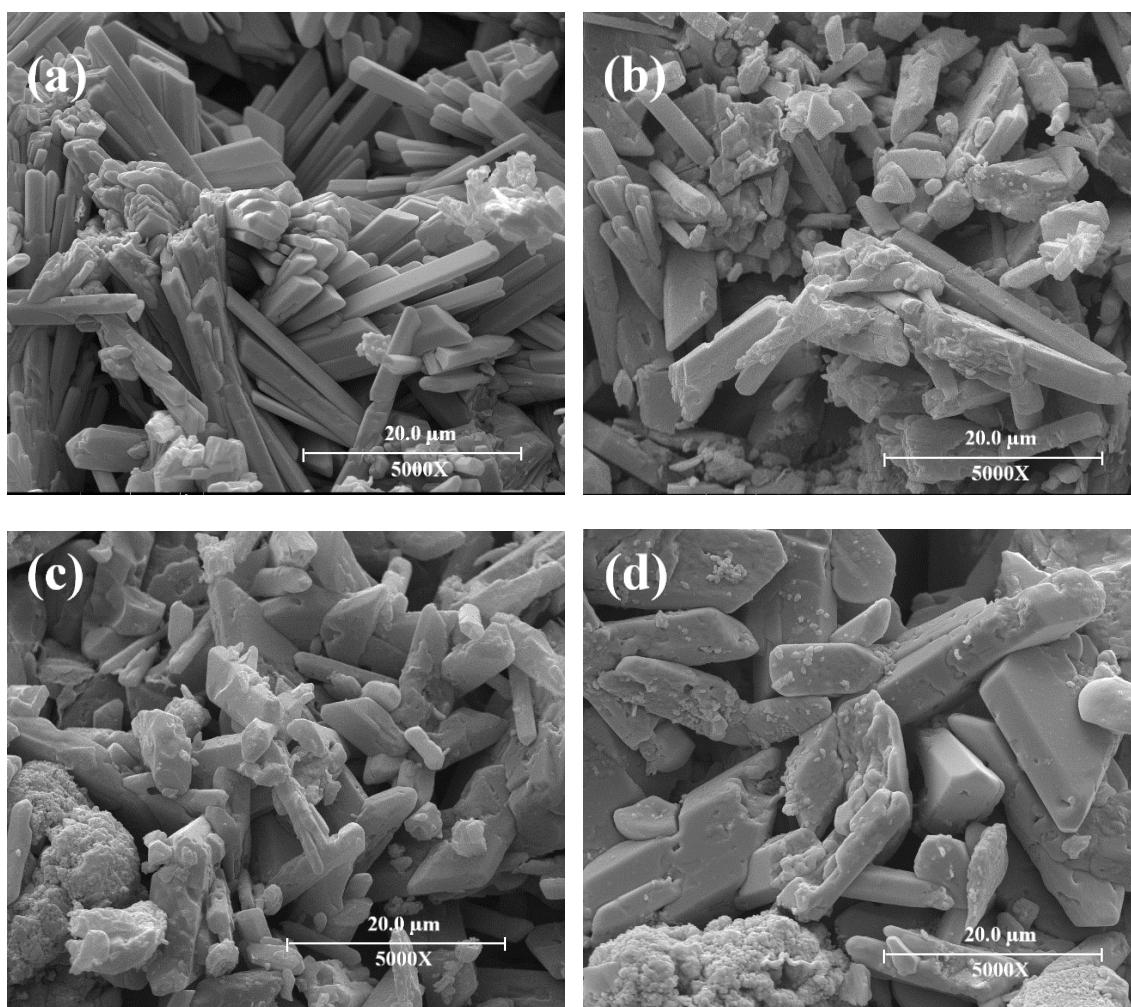


Figura 27. Imagens de microscopia eletrônica de varredura para a fratura dos compósitos **(a)** GD₅ com 5000x ampliação, **(b)** GD₁₅ com 5000x ampliação, **(c)** GD₃₀ com 5000x ampliação e **(d)** GD₄₅ com 5000x ampliação.

A Figura 28, apresenta os compósitos com o resíduo de Dregs Tratado e ao compará-la com os compósitos com resíduo sem tratar (Figura 27), é observado um aumento no número de cristais formados, que se apresentam com maior orientação, homogeneidade e maior grau de interligação entre eles, e com cristais em formato mais fino. O tamanho médio dos grãos se inicia em 0.44 μm para o compósito GTD₀₅ e vai aumentando para 0.68, 1.95 e 2.12 μm para os compósitos GDT₁₅, GDT₃₀ e GDT₄₅, respectivamente, conforme Figuras 6-9 do Apêndice.

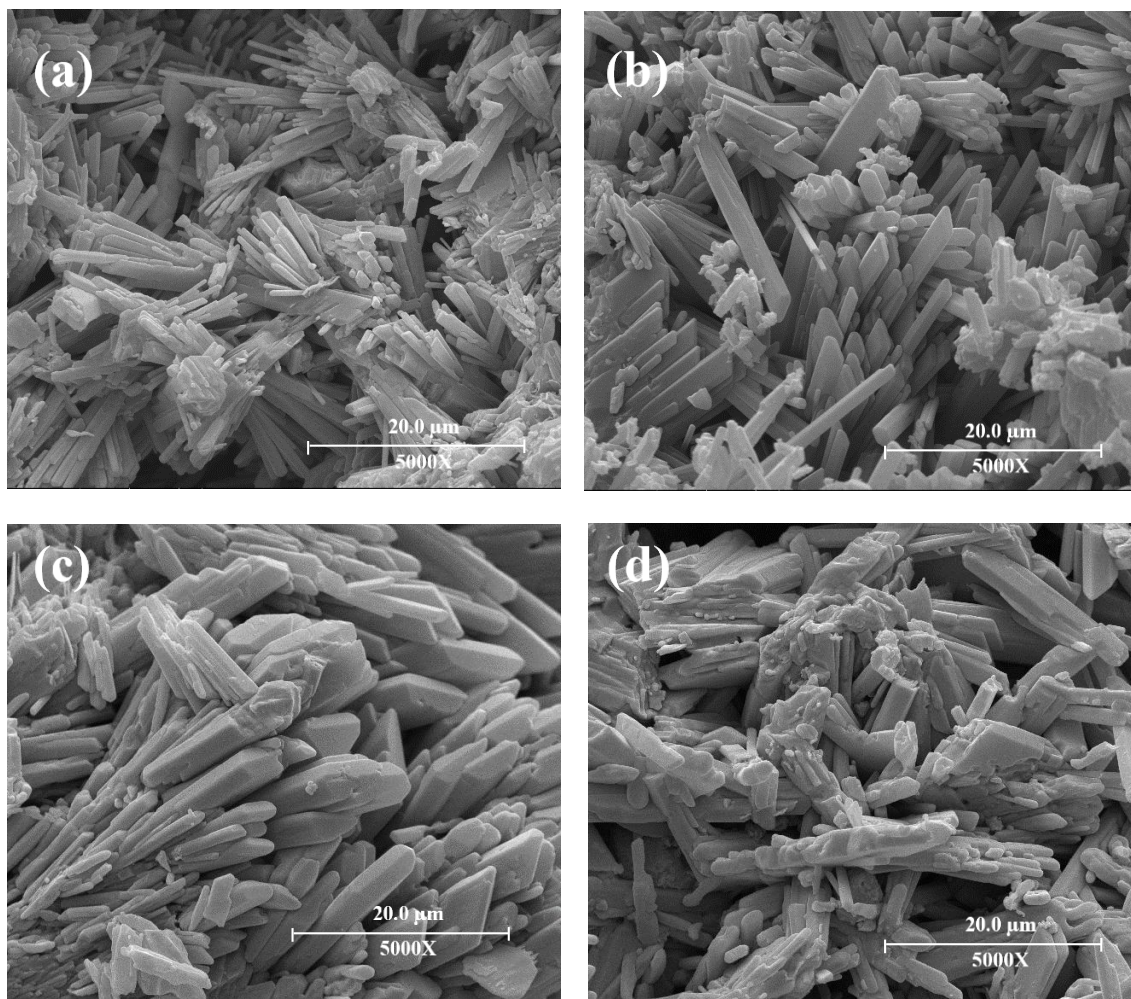


Figura 28. Imagens de microscopia eletrônica de varredura para a fratura dos compósitos **(a)** GDT₅ com 5000x de ampliação, **(b)** GDT₁₅ com 5000x de ampliação, **(c)** GDT₃₀ com 5000x de ampliação e **(d)** GDT₄₅ com 5000x de ampliação.

5.2.7 Propriedades Mecânicas

Os resultados para o ensaio de resistência a compressão, dureza superficial, flexão, compressão axial e densidade para a placa de gesso e dos os compósitos com diferentes proporções de Dregs e Dregs tratado são apresentados na Tabela 5 e nas Figuras 29-33.

Tabela 5. Resultados dos ensaios Mecânicos para os diferentes compósitos.

Composição	Tempo(dias)	Dureza Superficial (MPa)	Compressão (MPa)	Flexão(MPa)	Compressão Axial (MPa)	Densidade (Kg/m³)
GP	7	30,61	11,65	4,29	14,90	1465,808
	14	38,82	14,90	4,42	17,38	1415,938
	21	45,47	17,01	5,08	20,00	1389,922
GD₅	7	22,42	8,20	3,51	11,25	1424,238
	14	24,49	11,25	3,96	13,71	1376,055
	21	26,64	13,84	4,20	14,45	1374,492
GD₁₅	7	22,42	7,75	2,49	7,16	1471,939
	14	22,74	8,16	2,76	8,40	1375,352
	21	23,07	10,68	2,93	10,66	1329,414
GD₃₀	7	17,11	5,33	1,30	5,59	1364,141
	14	17,88	7,37	1,42	7,63	1333,203
	21	18,51	8,63	1,54	9,23	1304,063
GD₄₅	7	14,21	4,75	0,69	4,05	1306,094
	14	16,75	5,26	0,82	4,97	1281,211
	21	17,82	6,32	0,94	6,79	1255,938
GTD₅	7	26,53	9,85	3,82	12,85	1446,25
	14	35,37	13,47	4,10	15,28	1418,828
	21	37,01	17,02	5,03	19,10	1383,789
GTD₁₅	7	24,88	9,13	3,46	10,38	1421,797
	14	25,67	12,71	3,62	10,40	1385,820
	21	27,44	13,85	4,13	14,49	1365,000
GTD₃₀	7	20,41	6,69	2,52	7,20	1379,922
	14	23,41	9,23	2,94	8,12	1333,398
	21	23,76	10,65	3,31	10,08	1317,031
GTD₄₅	7	18,29	6,28	1,73	4,98	1318,672
	14	20,67	7,30	2,03	7,09	1314,961
	21	22,11	8,61	2,10	8,26	1263,789

Ao analisar a Tabela 5 é observado um pequeno aumento na resistência mecânica dos compósitos em função do aumento do tempo de secagem no intervalo de 7 para 21 dias, indicando que as reações de cristalização são mais intensas nos primeiros dias, resultando em produtos mais estáveis [128]. Ao analisar as propriedades mecânicas dos compósitos com Dregs é observado que elas caem a medida que a concentração do resíduo aumenta nas amostras.

Os resultados do ensaio de compressão são apresentados na Figura 29. Ao avaliar o comportamento dos compósitos com as diferentes proporções de Dregs observam-se os seguintes resultados: GD₅ (13,84 MPa), GD₁₅ (10,68 MPa), GD₃₀ (8,63 MPa) e GD₄₅ (6,32 MPa), em comparação à placa de gesso observa-se um decaimento da resistência a compressão, visto que o resultado para a placa de gesso foi de 17,01 MPa.

Entretanto, ao confrontar os resultados dos compósitos de Dregs em relação aos compósitos como Dregs Tratado, é observado um aumento nos resultados de resistência a compressão para todos os compósitos, cujo os resultados foram, GDT₅ (17,02 MPa), GDT₁₅ (13,85 MPa), GDT₃₀ (10,65 MPa) e GDT₄₅ (8,61 MPa), correspondendo a um incremento de 23%, 30%, 23% e 36%, respectivamente.

Além disto, os resultados de todas as misturas, com exceção GD₄₅ (6,32 MPa), foram maiores do que a recomendação mínima requerida pela UNE-EN 13279 e ASTM C28, que é de $\geq 8,30$ MPa para a compressão em 28 dias. Já o resultado do ensaio de compressão do compósito GDT₅ com 17,02 MPa foi o melhor desempenho, alcançando o valor encontrado para a placa de gesso.

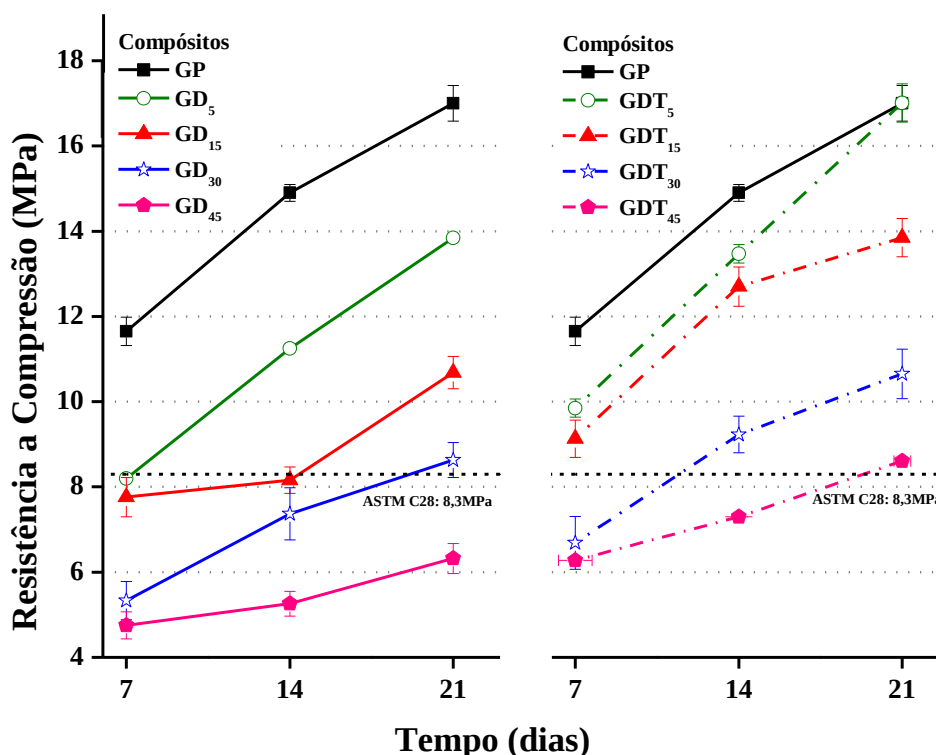


Figura 29. Resultados de resistência a compressão para os compósitos com Dregs (esquerda) e Dregs tratado (direita).

A Figura 30, apresenta os resultados para o ensaio de resistência à tração, e a partir dos gráficos é observado que quando é usado o resíduo Dregs tratado como carga nos compósitos, os resultados encontrados para os compósitos foram GDT₅ (5,03 MPa), GDT₁₅ (4,13 MPa), GDT₃₀ (3,31 MPa) e GDT₄₅ (2,10 MPa) que representam um aumento de 20%, 41%, 115% e 123%, respectivamente, quando comparados aos compósitos com Dregs, GD₅ (4,20 MPa), GD₁₅ (2,93MPa), GD₃₀ (1,54 MPa) e GD₄₅ (0,94 MPa)

De acordo com os resultados, todos os compósitos com resíduo de Dregs tratado, alcançaram resultados superiores aos recomendados pela UNE-EN 13279 e ASTM C28 que é $\geq 2,0$ MPa para o ensaio de resistência à flexão.

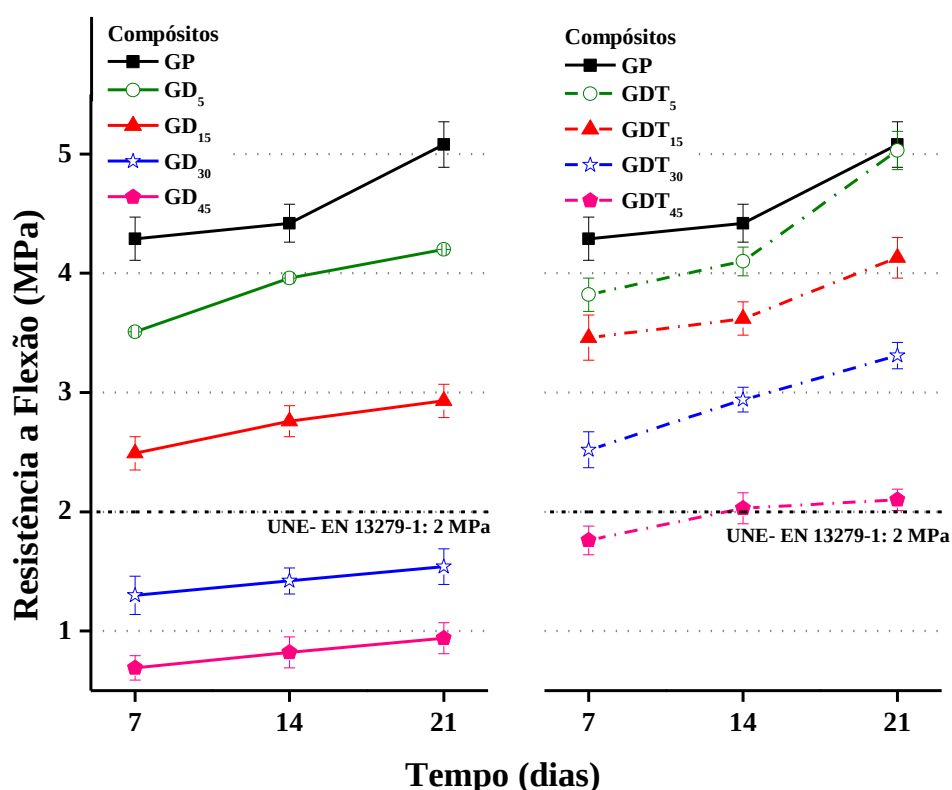


Figura 30. Resultados de Resistência a Flexão para os compósitos com Dregs (esquerda) e Dregs Tratado (Direita).

Os resultados para o ensaio de dureza superficial são apresentados na Figura 31, onde é possível observar que os compósitos com resíduos de Dregs Tratados tiveram melhores resultados quando comparados aos compósitos com Dregs. Os valores para os compósitos com Dregs foram 26,64 MPa para GD₅,

23,07 MPa para GD₁₅, 18,51 MPa para GD₃₀ e 17,82 MPa para GD₄₅. Somente as amostras até 15% de substituição alcançaram os requisitos mínimos da NBR 13207, que é de ≥ 20 MPa. Por outro lado, todos os compósitos com Resíduo de Dregs tratado, atingiram o valor recomendado pela norma, sendo os resultados, 37,01 MPa para GDT₅, 27,44 MPa para GDT₁₅, 23,76 MPa para GDT₃₀ e 22,11 MPa para GDT₄₅.

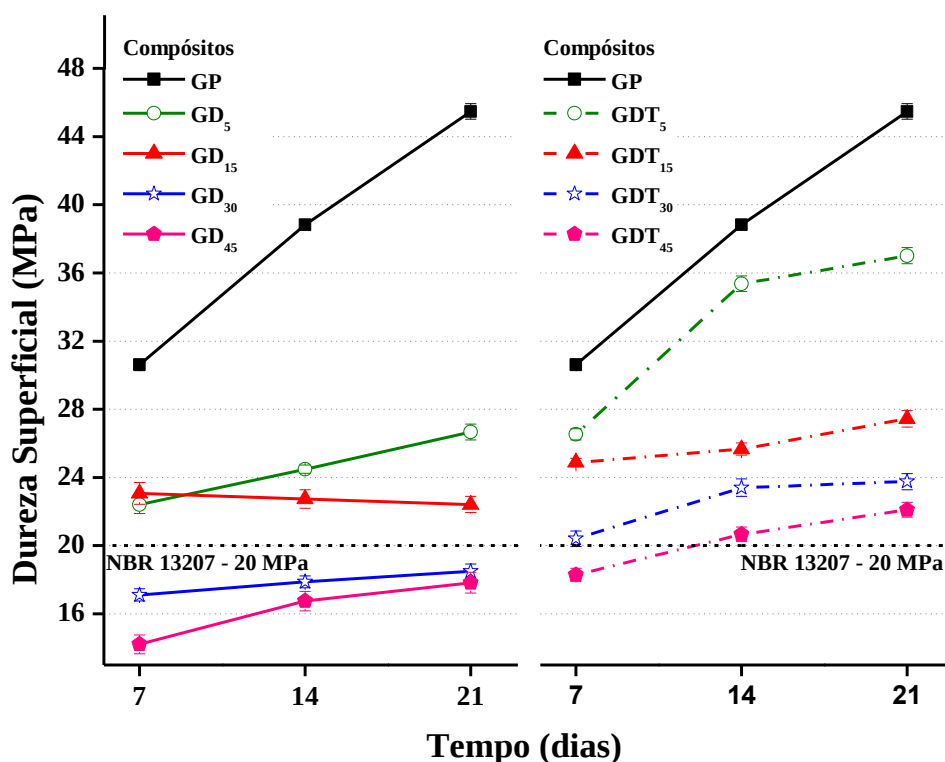


Figura 31. Resultados de Dureza Superficial para os compósitos com Dregs (esquerda) e Dregs tratado (direita).

Conforme os resultados de resistência à compressão axial (Figura 32), os compósitos produzidos com o resíduo Dregs tratado com Na₂SO₄ tiveram resultados superiores em relação aos compósitos com resíduos não tratados. Em particular a amostra com GDT₅ alcançou um resultado próximo a 19,10 MPa que é muito similar à placa de gesso (20,0 MPa).

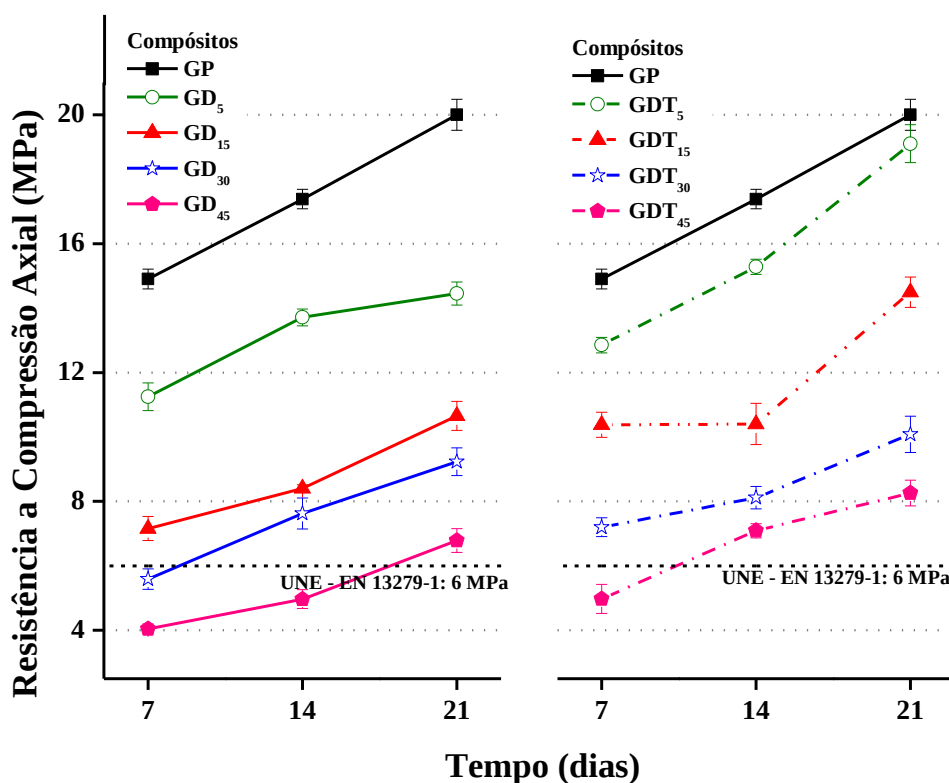


Figura 32. Resultados da Resistência à Compressão Axial dos compósitos com Dregs (esquerda) e Dregs Tratado (direita).

O aumento nas propriedades mecânicas dos compósitos com Dregs tratado pode ser justificado devido ao tratamento realizado no resíduo, que provocou o aumento do número de íons sulfato adsorvidos no resíduo, como mostrado espectro FTIR (Figura 19). E com isso, houve um aumento da afinidade do resíduo pela água, facilitando a sua dissolução, bem como o processo de cristalização [129,130].

A formação das placas de gesso está associado ao processo de hidratação do gesso, seguido pela secagem onde ocorre a formação dos cristais que vão se ligando uns aos outros para dar resistência ao material [131]. Assim a resistência mecânica está associada à formação da estrutura cristalina e ao grau de interligações entre os cristais (forças de adesão entre os cristais de gesso) [132].

A presença da carga (resíduo Dregs) separa fisicamente os cristais de gesso, resultando em uma baixa interação (interação física) entre os cristais de gesso e o resíduo fazendo com que ocorra a formação de ligações imperfeitas [133], conforme mostrado na Figura 27.

Entretanto, ao comparar os resultados dos compósitos com resíduo de Dregs tratado com os compósitos com Dregs, é observado um aumento nas propriedades mecânicas de aproximadamente 20% chegando a atingir mais de 156% de aumento para os compósitos com o maior percentual de resíduo de Dregs tratado.

As imagens do MEV do compósito de Dregs Tratado, Figura 28, demonstram que houve uma melhoria na microestrutura interna com maior organização nos cristais formados, o que permitiu maior grau de interligação entre eles resultando em melhores propriedades mecânicas.

Conforme mais cristais são formados, a força de adesão entre as diferentes faces dos cristais de gesso se tornam mais intensas e atuam em diferentes extensões, justificando assim o ganho das propriedades mecânicas [132].

A Figura 33 apresenta os resultados da densidade para os diferentes compósitos, onde é observado que quanto maior a quantidade de carga (Dregs ou Dregs Tratado) nos compósitos menor é a sua densidade. Isto ocorre devido ao número de ligações entre os cristais, que para os compósitos com maior quantidade de resíduos são menores a além disto, conforme o excesso de água usada para a trabalhabilidade da pasta vai evaporando há formação de mais espaços vazios, resultando em menores valores de densidade [134].

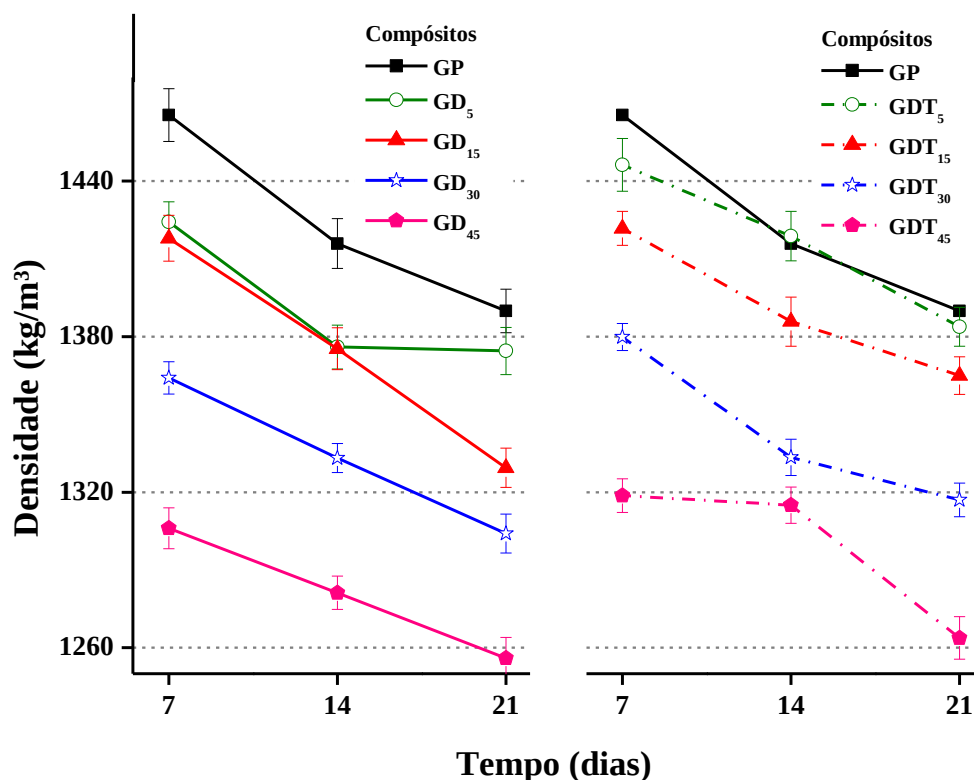


Figura 33. Resultados de Densidade para os compósitos com Dregs (esquerda) e Dregs tratado (direita).

5.2.8 Condutividade térmica

As propriedades térmicas como a condutividade térmica dos materiais, são necessárias para o dimensionamento de elementos de isolamento, no desenvolvimento da aplicação de novos materiais e na simulação do desempenho térmico de edificações e de sistemas [135]

Uma edificação absorve energia térmica do meio externo através dos mecanismos de radiação e convecção. Conforme a temperatura se eleva na face externa ocorrerá um fluxo de calor em direção a face interna, cuja temperatura é menor. A intensidade desse fluxo dependerá, entre outros fatores, da espessura da parede (L), da capacidade calorífica do material (cp), de sua densidade (ρ) e de sua condutividade térmica (k) [136].

Para determinar a influência que o tipo de material tem sobre a intensidade de fluxo através da parede, utiliza-se a propriedade térmica denominada de condutividade térmica (k). Quanto maior o valor de k , maior será o fluxo de calor através da parede e, portanto, a temperatura da face interna. Materiais que possuem baixa densidade, têm baixa condutividade principalmente devido à

porosidade que apresentam. Neles, o ar confinado no interior dos poros dificulta a transferência de calor [137].

No Brasil existe a NBR 15220 (2005) que traz as referências do desempenho térmico de edificações para diferentes materiais, entre eles encontram-se os artefatos produzidos a partir do gesso cujas referências remetem às aplicações e a densidade do material.

Para a argamassa de gesso com densidade próxima a 1200 kg/m^3 a condutividade térmica estimada é de $0,7 \text{ W/m}\cdot\text{K}$, já para o gesso com densidade elevada entre 1100 e 1300 Kg/m^3 a condutividade de referência é $0,50 \text{ W/m}\cdot\text{K}$, e para as placas de gesso com densidade variando entre 750 - 1000 Kg/m^3 a condutividade é $0,35 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ [138].

Na literatura existem trabalhos que buscaram estudar o comportamento térmico de compósitos de gesso. Macedo et al. (2011), estudou a produção de compósitos a base de isopor e gesso nas seguintes proporções, (1:0), (1.5:1), (1:1), (1; 1.5) gesso com isopor, a fim de substituir os tijolos de cerâmica. Em seus resultados encontraram os valores correspondentes à condutividade térmica dos compósitos em: $0,49 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ para o gesso, e nas misturas de gesso com isopor a condutividade variou entre $0,36 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ para o compósito com maior proporção de gesso e $0,25 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ para o compósito com maior proporção de isopor [135].

Santos et al. (2013), dedicaram-se ao desenvolvimento de um compósito de matriz de gesso com reforço de fibra vegetal (*Cocos nucifera*) destinado à fabricação de elementos construtivos (placas para forração de coberturas e painéis de vedação). Os corpos de prova foram produzidos na forma de sanduíche de gesso / fibra / gesso. Duas espessuras diferentes da fatia de fibra foram consideradas: 8 mm e 10 mm . Comparados ao corpo de prova padrão de gessos sem fibra (C-0), os compósitos com 8 mm (C-8) e com 10 mm (C-10) de fibra apresentaram uma redução de cerca de 13% e 22% no valor da condutividade, respectivamente. Considerando-se que a condutividade térmica do gesso vale aproximadamente $0,48 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ [139], a redução da condutividade pode ser atribuída ao ar aprisionado entre as fibras que ao ar presente no interior das fibras [140].

Braike et al. (2017) buscaram a produção de compósitos de gesso a partir da incorporação de fibras de tamareira como substituta ao gesso nas proporções de 0 a 20% a fim de melhorar as propriedades térmicas e dar mais leveza ao material. Os resultados da condutividade térmica indicaram uma redução de até 56,8% para o compósito com 20% de fibra (0,174 W/m·K) quando comparado ao gesso puro (0,4552 W/m·K) [141].

Já os resultados do ensaio de condutividade térmica, desenvolvidos neste trabalho, para os diferentes compósitos de gesso com o resíduo Dregs e com o Dregs tratado são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Condutividade Térmica determinada através do fluxo de calor.

Composição	$\Delta T(^{\circ}C)$	Condutividade Térmica (W/m.K)	
GP	18,80	0,402	$\pm 0,070$
GD₅	18,30	0,412	$\pm 0,050$
GD₁₅	19,90	0,379	$\pm 0,092$
GD₃₀	21,40	0,353	$\pm 0,110$
GD₄₅	22,00	0,342	$\pm 0,140$
GDT₅	18,10	0,417	$\pm 0,061$
GDT₁₅	18,27	0,413	$\pm 0,083$
GDT₃₀	19,10	0,395	$\pm 0,049$
GDT₄₅	19,50	0,387	$\pm 0,101$

Ao analisar a Tabela 6 observa-se que a condutividade térmica do gesso é de 0,402 W/m·K, e para os compósitos com o resíduo Dregs varia de 0,342 W/m·K para o compósito com o maior percentual de resíduo (GD₄₅) e 0,412 W/m·K para o compósito com o menor percentual de resíduo (GD₅).

Comportamento semelhante foi observado para os compósitos com Dregs tratado, no qual a condutividade variou entre e 0,387 W/m·K para o compósito GDT₄₅ e 0,417 W/m·K para o compósito GTD₅.

Uma vez que a quantidade de resíduo nos compósitos influencia sua microestrutura e como consequência sua densidade (Tabela 5), onde os

compósitos com maior quantidade de resíduo, apresentando menor densidade e maior porosidade, resultam em menor condutividade térmica.

Ao comparar os resultados encontrados com os valores de referência estimados para o gesso de acordo com NBR 15220, observa-se que os compósitos apresentam resultados compatíveis, ou seja, alcançaram o desempenho térmico necessário para ter aplicações em edificações.

Sendo o compósito GDT₄₅ (0.387 W/m.K), o que apresentou o melhor resultado de condutividade térmica, principalmente quando se leva em consideração o atendimento às especificações das normas para as propriedades mecânicas e maior percentual de reutilização do resíduo.

5.3 Indicação para a aplicação do compósito

O gesso é um material que possui diversas aplicações dentro da construção civil podendo ser utilizado na forma de pasta ou argamassa de gesso como revestimento para recobrimento de superfícies, paredes e teto.

Ele é comercializado em pó e armazenado em sacos para preservar sua qualidade, e para ser utilizado é preparado *in loco*, a partir da mistura com água e em seguida é aplicado manualmente ou com auxílio mecânico. Sendo as condições mínimas para sua utilização como revestimento referenciadas pela NBR 13207 e o desempenho térmico referenciado pela NBR 15220

Desta forma, ao propor a utilização do resíduo Dregs como substituto ao gesso para a produção dos compósitos foi verificado ao longo dos estudos o atendimento às normas vigentes.

Sendo os melhores resultados observados nos compósitos preparados com o Dregs tratado, nos quais todas as substituições testadas atenderam aos requisitos mínimos. Logo, eles podem ter sua aplicação direcionada para a utilização no revestimento de superfícies, argamassas, molduras decorativas, sancas, placas e dry-wall.

Entre eles, merece destaque o compósito com 5% de Dregs tratado que obteve resultados semelhantes ao gesso puro. E o compósito com 45% de Dregs tratado, que possibilitou a utilização de uma alta proporção de resíduos, e ainda assim, manteve as propriedades físicas e mecânicas conforme exigido pela NBR

13207 bem como, apresentou a menor condutividade térmica, garantindo assim maior conforto térmico do ambiente em que for utilizado.

6. Conclusão

Este estudo demonstrou uma alternativa para a reutilização do Dregs como substituinte ao gesso na produção de compósitos. O tratamento proposto para o resíduo Dregs promoveu uma melhoria no processo de cristalização, com maior números de cristais formados e com maior interligação e interação entre eles. Além disto, os bons resultados nas propriedades mecânicas permite a reutilização do resíduo bem como a possibilidade da aplicação dos compósitos para a produção de artefatos de gesso como revestimento, argamassa, decoração e placas de gesso.

Os resultados de resistência a flexão, compressão e dureza demonstraram um incremento nas propriedades dos compósitos produzidos com resíduo de Dregs tratado. E os materiais apresentaram resistência maior do que as recomendações inseridas nas normas e referências internacionais, mesmo para o compósito com o maior percentual de resíduo (Dregs tratado 45%). Em relação ao teste de resistência a compressão, o compósito GDT₅ apresentou um resultado de 17,02 MPa que é semelhante ao resultado para a placa de gesso que foi 17,01 MPa.

Os resultados de condutividade térmica foram associados à densidade, onde os compósitos com maior percentual de resíduo, apresentaram menor densidade e maior porosidade, resultando em menor condutividade. Para o compósito GDT₄₅ o resultado foi (0,387 W/m·K) sendo superior em termos de maior conforto térmico quando comparado à placa de gesso (0,402 W/m·K).

Assim, os resultados indicam que a proposta para a reutilização do resíduo Dregs permitiu o desenvolvimento de “*eco-friendly material*”, com boas propriedades mecânicas e térmicas produzido a partir de um resíduo de acordo com as normas e requerimentos internacionais.

7. Referências

- [1] Indústria Brasileira de árvores. Relatório Iba 2020, <https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorio-iba-2020.pdf> (2020). Acessado em 30 de abril de 2021.
- [2] M'HAMDI, A.I., KANDRI, N.I., ZEROUALE, A., BLUMBERGA, D., GUSCA, J.; Life cycle assessment of paper production from treated wood. **Energy Procedia**, v. 128, p. 461-468, 2019.
- [3] QUINA, M.J., PINHEIRO, C.T.; Inorganic Waste Generated in Kraft Pulp Mills: The Transition from Landfill to Industrial Applications. **Applied sciences**, v.10, p.2317, 2020.
- [4] AZEVEDO, A.R.G., ALEXANDRE, J., MARVILA, M.T., XAVIER, G.C., MONTEIRO, S.N., PEDROTI, L.G.; Technological and environmental comparative of the processing of primary sludge waste from paper industry for mortar. **Journal of Cleaner Production**, v. 249, p. 119336, 2020.
- [5] KINNARINEN, T., GOLMAEI, M., JERNSTRÖM, E., HÄKKINEN, A.; Separation, treatment and utilization of inorganic residues of chemical pulp mills. **J. Cleaner Prod.**, v.249, p.119336, 2016.
- [6] TORRES, C.M.M.E., SILVA, C.M., PEDROTI, L.G.; Dregs and grits from kraft pulp mills incorporated to Portland cement clinker. *J Mater Cycles Waste Manag*, v.22, p. 851-861, 2020.
- [7] HOOGMARTENS, R., EYCKMANS, J., PASSEL, S.V.; Landfill taxes and Enhanced Waste Management: Combining valuable practices with respect to future waste streams. **Waste Management**, v.55, p. 345-354, 2016.
- [8] KEOLEBOGILE, R., SEBOGOD, A.B., JOHAKIMU, J.K., SITHOLE, B.B.; Beneficiation of pulp mill waste green liquor dregs: Applications in treatment of acid mine drainage as new disposal solution in South Africa. **Journal of cleaner production**, v.246, p.118979, 2020.
- [9] MANSKINEN, K., NURMESNIEMI, H., PÖYKIÖ, R.; Total and extractable non-process elements in green liquor dregs from the chemical recovery circuit of a semichemical pulp mill. **Chem. Eng. J.**, v.166, p.954-961, 2011.
- [10] FARAGE, R.M.P., QUINA, M.J., GANDO, F.L.; Kraft pulp mill dregs and grits as permeable reactive barrier for removal of copper and sulfate in acid mine drainage. **Sci. Rep.**, v.10, p.4083, 2020.
- [11] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10004: Resíduos sólidos: classificação. Rio de Janeiro, ABNT, 2004.
- [12] ADESANYA, E.; One-part geopolymers cement from slag and pretreated paper sludge. **Journal of Cleaner Production**, v.185, p.168-175, 2018.

-
- [13] MARTÍNEZ, L.G., VELAY-LIZANCOS, M.; Concretes and mortars with waste paper industry: biomass ash and dregs. **J Environ Manag**, v.181, p.863-873, 2016.
- [14] RODRIGUES, L.R., SAGRILLO, V.P., DELLA & REIS, A.S.; Efeito das condições de queima na estabilização de um resíduo rico em CaCO_3 em massa argilosa. **Cerâmica**, v. 66, p. 379, 2020.
- [15] VSEVOLOD, M., CLEBER, L.P., DANIELA, E.P., MONICA, A.A., STEPHANIE, A.S.M., PAULO, H.B.R., ARGENTA, M.M., PONTE, M.J.J., GONÇALVES, A.J.; Efficient application of cellulose pulp and paper production wastes to produce sustainable construction materials. **Construction and Building Materials**, v. 263, p.120604, 2020.
- [16] ZAMBRANO, M., PICHÚN, C.; Green liquor dregs effect on Kraft mill secondary sludge composting. **Bioresour Technol**, v.101, p.1028-1035, 2010.
- [17] WOLFF, E., SCHWABE, W.K., CONCEIÇÃO, S.V.; Utilization of water treatment plant sludge in structural ceramics. **J Clean Prod**, v.96, p.282-289, 2015.
- [18] SANTOS, V.R., CABRELON, M.D., TRICHÊS, E., QUINTEIRO, E.; Green liquor dregs and slaker grits residues characterization of a pulp and paper mill for future application on ceramic products. **Journal of Cleaner Production**, v.240, p.118220, 2019.
- [19] PASANDÍN, A.R., PÉREZ, I., RÁMIREZ, A., CANO, M.M.; Moisture damage resistance of hot-mix asphalt made with paper industry wastes as filler. **Journal of Cleaner Production**, v.112, p.853-862, 2016.
- [20] NOVAIS, R.M., CARVALHEIRAS, J., SENFF, L., LABRINCHA, J.A.; Upcycling unexplored dregs and biomass fly ash from the paper and pulp industry in the production of eco-friendly geopolymer mortars: A preliminary assessment. **Construction and Building Materials**, v.184, p.464-472, 2018.
- [21] BITTENCOURT, N.L., BACARIN, G.B., PAIVA, F.F., DOGNANI, G., SANTOS, R.J., JOB, A.E., CABRERA, F.C.; Natural rubber composites reinforced with Dregs residue from cellulose Kraft industry. *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*, v.16, p.81-101, 2020.
- [22] SINGH, N.B., MIDDENDORF, B.; Calcium sulphate hemihydrate hydration leading to gypsum crystallization. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v.53, p.57-77, 2007.
- [23] FÉJEAN, J., LANOS, C., MÉLINGE, Y., BAUX, C.; Behaviour of Fire-Proofing Materials Containing Gypsum, Modifications Induced by Incorporation of Inert Filler. **Chemical Engineering Research and Design**, v.81, p.1230-1236, 2003.

-
- [24] PRISCIANDARO, M., LANCIA, A., MUSMARRA, D.; CALCIUM SULFATE DIHYDRATE NUCLEATION IN THE PRESENCE OF CALCIUM AND SODIUM CHLORIDE SALTS. **INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH**, V.40, P.2335-2339, 2001.
- [25] CAMARINI, G., DE MILITO, J.A.; Gypsum-cement hemihydrate blends to improve renderings durability. **Construction and Building Materials**, v.25, p.4121-4125, 2011.
- [26] CAMARINI, G., LIMA, K.D.S., PINHEIRO, S.M.M.; Investigation on gypsum plaster waste recycling: an eco-friendly material. **Green Mater**, v.3, p. 104-112, 2015.
- [27] PAPAILIOPOULOU, N., GRIGOROPOULOU, H. & FOUNTI, M.; Energy Analysis of the Effects of High-Level Reincorporation of Post-consumer Recycled Gypsum in Plasterboard Manufacturing. **Waste Biomass Valor**, v.8, p. 1829-1839, 2017.
- [28] IUCOLANO, F., LIGUORI, B., APREA, P., CAPUTO, D.; Evaluation of bio-degummed hemp fibers as reinforcement in gypsum plaster. **Composites Part B**, v. 138, p. 149-156, 2018.
- [29] JIMÉNEZ-RIVERO, A., GARCÍA-NAVARRO, J. Indicators to Measure the Management Performance of End-of-Life Gypsum: From Deconstruction to Production of Recycled Gypsum. **Waste Biomass Valor**, v.7, p.913-927, 2016.
- [30] CONDEIXA, K., QUALHARINI, E., BOER, D., HADDAD, A.; An inquiry into the life cycle of systems of inner walls: comparison of masonry and drywall I. **Sustainability**, v.7, p. 7904-7925, 2016.
- [31] LI, Y., ZHOU, J., ZHU, T. ET AL.; Calcium Sulfite Oxidation and Crystal Growth in the Process of Calcium Carbide Residue to Produce Gypsum. **Waste Biomass Valor**, v.5, p. 125-131, 2014.
- [32] MEJÍA, J.M., GUTIÉRREZ, R.M., MONTES, C.; Rice husk ash and spent diatomaceous earth as a source of silica to fabricate a geopolymeric binary binder. **J. Clean. Prod.**, v.118, p.133-139, 2016.
- [33] GARG, M., JAIN, N.; Waste gypsum from intermediate dye industries for production of building materials. **Constr. Build. Mater.**, v.24, p.1632- 1637, 2010.
- [34] TOLOSA, G.R., SOUZA, T.S.V., BACARIN, G.B., CABRERA, F.C., JOB, A.E.; Reuse of lime mud waste as filler in gypsum composites. **Proceedings of the Institute of Civil Engineers- Waste and Management**, v. 174, p.12-21, 2021.
- [35] KALIA, S., KAITH, B.S., KAUR, I.; Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites - a review. **Polym Eng Sci**, v.49, p. 1253-1272, 2009.
- [36] GURUNATHAN, T., MOHANTY, S., SANJAY, K.N.; A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibers and their application perspectives. **Compos Part A**, v. 77, p. 1-25, 2015.

-
- [37] AMADUCCI, S., GUSOVIUS, H.J.; Hemp-cultivation, extraction and processing. Industrial applications of natural fibres structure, properties and technical applications. Chic hester, West Sussex, United Kingdom: John Wiley & Sons, Ltd; p. 109–34, 2010.
- [38] BELAKROUM, R., GHERFI, A., KADJA, M., MAALOUF, C., LACHI, M., EL WAKIL, N., MAI, T.H.; Design and properties of a new sustainable construction material based on date palm fibers and lime. **Construction and Building Materials**, v. 184, p. 330-343, 2018.
- [39] MAGALLANES-RIVERA, R.X., ESCALANTE-GARCÍA, J.I., GOROKHOVSKY, A.; Hydration reactions and microstructural characteristics of hemihydrate with citri c and malic acid. **Constr Build Mater**, v. 3, p. 1298-1305, 2009.
- [40] BOISVERT, J.P., DOMENECH, M., FOISSY, A., PERSELLO, J., MUTIN, J.C.; Hydration of calcium sulphate hemihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) into gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). The influence of the sodium poly(acrylate)/surface interaction and molecular weight. **J Cryst Growth**, v.220, p.579-591, 2000.
- [41] Vellmer, C., Middendorf, B., Singh, N.B.: Hydration of alfa-hemihydrate in the presence of carboxylic acids. **J Therm Anal Calorim**, v. 86, p. 721-726, 2006.
- [42] RIBEIRO, ALCÍDIO PINHEIRO. **Avaliação do uso de resíduos sólidos inorgânicos da produção de celulose**. 2010. 141f. Tese de doutorado (Engenharia Metalurgia e de Materiais) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
- [43] SAMISTRARO, GISELY. **Propriedades Químicas e Físicas da Polpa e Papel Kraft Por Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR)**. 2008. 115f. Dissertação de Mestrado (Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais) – Universidade Federal do Paraná, 2008.
- [44] ALMEIDA, H. C.; SILVEIRA, C. B.; ERNANI, P. R.; CAMPOS, M. L.; ALMEIDA, D. Composição química de um resíduo alcalino da indústria de papel e celulose (dregs), **Química Nova**, v. 30, n.7, p. 1669-1672, 2007.
- [45] MENELI, J. C. **Gestão sistêmica dos processos industriais de uma fábrica de celulose**. 2013. 57p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, 2013.
- [46] CABRAL, F.; RIBEIRO, H.; HILÁRIO, L.; MACHADO, L.; VASCONCELOS, E. Use of pulp mil inorganic waste as alternative liming materials. **Bioresource technology**, v. 99, p. 8294-8298, 2008.
- [47] ZAMBRANO, M.; PICHÚN, AVELAR, M., VILLARROEL, M; VELASQUEZ, I.; BAEZA, J.; VIDAL, G. Green liquor dregs effect on kraft mil secondary sluge composting. **Bioresource Technology**, v. 52, n. 101, p. 1028-1035, 2008.
- [48] TEEMU, K.; MOHAMMAD, G.; EEVA, J.; ANTTI, H. Separation, treatment and utilization of inorganic residues of chemical pulp mills. **Journal of Cleaner Production**, v.133, 2016.

-
- [49] MARTINS, F. M.; MARTINS, J. M.; FERRACIN, Z. C.; CUNHA, C. J. Mineral phases of green liquor dregs, slaker grits, lime mud and wood ash of kraft pulp and paper mil. **Science Direct**, v. 147, p. 610-617, 2007.
- [50] Kinnarinen, T.; Golmaei, M.; Jernström, E.; Häkkinen, A. Separation, treatment and utilization of inorganic residues of chemical pulp mills, **Journal of Cleaner Production**, v.133, p. 953-964, 2016.
- [51] FOELKEL C. Resíduos Sólidos Industriais do Processo de Fabricação de Celulose Kraft de Eucalipto – Parte 05: Resíduos Minerais. In: Eucalyptus Online Book & Newsletter. Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. 173p. 2011.
- [52] GU, Y.; EDWARDS, L. Prediction of metals distribution in mill process, part 3 of 3: NPE management in kraft chemical recovery. **TAPPI Journal**, v. 3, p. 9–15, 2004.
- [53] Lei Federal nº 12.305, de 02 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos sólidos e dá outras providências. Disponível em < <https://www.mma.gov.br/pol%C3%ADtica-de-res%C3%ADduos-s%C3%B3lidos>>. Acesso em 14 de agosto de 2019.
- [54] WOLFF, ELIANE. **O uso do lodo de estação de tratamento de água e resíduos da indústria de celulose (dregs, grits e lama de cal) na produção de cerâmica vermelha**. 183f. Tese de Doutorado (Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Minas Gerais. 2008.
- [55] OLIVA, F. L., et al.; Desenvolvimento Sustentável: análise das relações interorganizacionais na indústria de celulose e papel. **Ambient. soc.**, São Paulo, v. 15, n. 1, p. 70-92, 2012 .
- [56] SIMAO, L. et al . Wastes from pulp and paper mills - a review of generation and recycling alternatives. **Cerâmica**, v. 64, n. 371, p. 443-453, 2018.
- [57] HASSANI, A.; GANJIDOUST, H.; MAGHANAKI, A. A. Use of plastic waste (polyethylene terephthalate) in asphalt concrete mixture as aggregate replacement. **J. of waste Management and Research**, v. 23, p. 322-327, 2005.
- [58] GEMELLI, E.; CAMARGO, N., H., A.; BRESCANSIN, J. Evaluation of paper Industry waste in Construction Materials Applications. **Journal of Materials Research**, p. 297-304, 2001.
- [59] PASANDÍN, A.; PÉREZ, I.; RAMÍREZ, A.; CANO, M.M. Moisture damage resistance of hot-mix asphalt made with paper industry wastes as filler. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 853-862, 2016.
- [60] MODOLO, R.A., BENTA, B. A., FERREIRA, A.V.M., MACHADO, L.M. Pulp and paper plant wastes valorization in bituminous mixes. **Waste Management**, v.30, p. 685-696, 2010.
- [61] LAGE, I. M.; LIZANCOS, M. V.; BURGO, P. V.; FERNÁNDEZ, M. R.; HERRERO, C. V.; RODRÍGUES, A. R.; CANO, M. M. Concretes and mortars with waste paper industry: Biomass ash and dregs, **Journal of Environmental Manangement**, v. 181, p. 863-873, 2016.

-
- [62] MARQUES, M. L.; SILVA, E.J.; VELASCO, F. G.; FORNARI, C. C. M. Potencialidades do uso de resíduos da celulose (dregs/grits) como agregado em argamassa. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 16, n. 4, p. 423-431, 2014.
- [63] Zanella, B.P., E.B. Sá, N.O. Acorinti, I.C.B. Trannin and S.J.C. Simões, Durability of mixed mortar linig containing drgs-grits. American **Journal of Environmental Science** 10 (1): 44-47, 2014 ISSN: 1553-345X
- [64] RAMOS, L.A.; NOLLA, A.; KORNDÖRFER, G.H.; PEREIRA, H.S. & CAMARGO, M.S. **R. Bras. Ci. Solo**, V. 30, 849-857, 2006.
- [65] PÉRTILE, P. **Resíduo alcalino da indústria de celulose em solos ácidos e área degradada**, 2011, 107f. Programa de pós-graduação em Ciências Agrárias, Mestrado em Manejo de Solo; Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC, Centro de Ciências Agroveterinárias, Lages, Santa Catarina, 2011.
- [66] ERBS, A. et al. (Determination of physical and mechanical properties of recycled gypsum from the plasterboard sheets). **Cerâmica**, São Paulo, v. 61, n. 360, p. 482-487, Dec. 2015.
- [67] GERALDO, R. H. et al., **Pressured recycled gypsum plaster and wastes: Characteristics of eco-friendly building components. Construction and Building Materials**, v.191, p.136-144, 2018.
- [68] BERNHOEFT, L. F.; GUSMÃO, A. D.; TAVARES, Y. V. P. Influência da adição de resíduo de gesso no calor de hidratação da argamassa de revestimento interno. **Ambiente Construído**, v. 11, p. 189-199, 2011.
- [69] BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral. Ministério de Minas e Energia. Sumário Mineral Brasileiro de 2017. Brasil: DNPM, 2017. Disponível em <<http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/sumario-mineral-brasileiro-2017>>. Acesso em: 30 de ago de 2019.
- [70] PIRES SOBRINHO, C. W. Influência da adição de Resíduo de Gesso nas Propriedades Mecânicas das Pastas para revestimento. In: ENCONTRO NACIONAL SOBRE APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS NA CONSTRUÇÃO CIVIL; SEMINÁRIO SOBRE RESÍDUOS SÓLIDOS DA CONSTRUÇÃO CIVIL, 1, 2009. Anais Feira de Santana, 2009.
- [71] ERBS, A. et al. . Determination of physical and mechanical properties of recycled gypsum from the plasterboard sheets. **Cerâmica**, São Paulo, v. 61, n. 360, p. 482-487, 2015.
- [72] BARBOSA, A. A.; FERRAZ, A. V.; SANTOS, G. A. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, MECÂNICA E MORFOLÓGICA DO GESSO B OBTIDO DO PÓLO DO ARARIPE. **Cerâmica**, V.60, P. 501-508, 2014.

-
- [73] KANNO, W. M. **Propriedades mecânicas de gesso de alto desempenho**, 2019. 132f. Tese Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de S. Paulo, S. Carlos, SP, 2009.
- [74] Borrachero, M.V.; Paya, J.; Bonilla, M.; Monzo, J. The use of thermogravimetric analysis technique for the characterization of construction materials. **J. Therm. Anal. Calorim**, v. 91, n.2, p. 503-509, 2008.
- [75] MEDEIROS, M. S.; HURLADO-GUERREIRO, J. C.; SILVA, L. G. A. Health in the contexto of the gypsum production área of the city of Araripina, State of Pernambuco, Brasil. **Saude Soc.** São Paulo, v. 19, n. 2, p. 358-370, 2010.
- [76] MELO, K.; LIMA, A.; SANTANA, M.; ANDRADE, V.; BRAGA, A.; CORREIA, K. Caracterização química e mineralógica dos resíduos de mineração de gipsita no semiárido Pernambucano. **Holus**, v. 33, n.6, p. 194-200, 2017.
- [77] LARUCCIA, M. M.; Sustentabilidade e Impactos ambientais da construção civil. **Revista Eniac**, v. 3, n. 1, p. 68-84, 2014.
- [78] ARAUJO, S. M. S.; MARTINS, L. A. M. A indústria extrativa mineral do pólo gesseiro do Araripe e seus impactos sócio-ambientais. **Revista de geografia (UFPE)**, v. 25, n. 1, p. 91-112, 2012.
- [79] Gartner, E.M. Cohesion and expansion in polycrystalline solids formed by hydration reactions e the case of gypsum plasters. **Cem. Concr**, v.39, p. 289-295, 2009.
- [80] FERREIRA, FERNANDA CAVALCANTI; **Estudo de caracterização do gesso para revestimento produzido no Polo Gesseiro do Araripe**, 2017, 200f. Dissertações de Mestrado - Engenharia Civil UFPE , Recife, 2017.
- [81] SCHMITZ, I. B. T. A.; TAVARES, Y. V. P.: Estudo do desempenho da pasta de gesso com adição de seu resíduo como revestimento interno de paredes. In: VIII Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas, **Anais**. Curitiba, 2009.
- [82] CLIFTON, J. R. **Some aspects of the setting and hardening of gypsum plaster**. NBS Technical Note 755, 1973.
- [83] ANTUNES, R. P. N.; JOHN, V. M.; ANDRADE, A. C. Produtividade dos Revestimentos de Gesso: influência das propriedades do material. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE GESTÃO DA QUALIDADE E ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO, 1., 1999, Recife. **Anais**. Recife: ANTAC, 1999.
- [84] DAI, D.; FAN, M. Prepararion of bio-composite from wood sawdust and gypsum. **Industrial Crops and Products**, v. 75, p. 417-424, 2015.
- [85] YU, Q.L.; BROUWERS, H.J.H.; Microstructure and mechanical properties of b-hemihydrate produced gypsum: an insight from its hydration process. **Constr. Build. Mater**, v.25, p. 3149-3157, 2011.
- [86] DAI, D., FAN, M.; Prepararion of bio-composite from wood sawdust and gypsum, **Industrial Crops and Products**, v. 75, p. 417-424, 2015.

-
- [87] GONZÁLEZ, S. G.; RODRÍGUEZ, J. G. A.; CALDERÓN, J. V. Lightweight plaster materials with enhanced thermal properties made with polyurethane foam wastes. **Construction and Building Materials**, v. 28, p. 653-658, 2012.
- [88] BARRIGUETE, A, V.; SÁNCHEZ, E, A.; MERINO, M, D R.; RAMÍREZ, C, P. Analysis of the improved water-resistant properties of plaster compounds with the addition of plastic waste, **Construction and Building Materials**, v.230, 2020.
- [89] MERINO, M,R.; ASTORQUI, J,S,C.; SÁEZ, P,V.; JIMÉNEZ, R.S.; CORTINA, M, G. Eco plaster mortars with addition of waste for high hardness coatings, **Construction and Building Materials**, v.158, 2018
- [90] KHALIL, A, A.; TAWFIK, A.; HEGAZY, A., EL-SHAHAT, M,F. Effect of some waste additives on the physical and mechanical properties of gypsum plaster composites, **Construction and Building Materials**, v.68, 2014
- [91] Souza, S.V.M.; **Produção de emplastro de gesso com substituição parcial do resíduo grits proveniente da indústria de celulose**, 2020, 54f, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós Graduação em Ciências dos Materiais – POSMAT/ UNESP, Presidente Prudente, 2020.
- [92] THYGESEN A, LIU M, MEYER AS, DANIEL G. Hemp fibres: enzymatic effect of microbial processing on fibre bundle structure. **Riso international symposium on materials science. Proceedings**, v. 34, p. 373–80, 2013.
- [93] LI, Y. & PICKERING, K.L. Hemp fibre reinforced composites using chelator and enzyme treatments. **Composites Science and Technology**, v. 68, p.3293-3298, 2008.
- [94] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12128. **Gesso para construção - Determinação das propriedades físicas da pasta - Método de ensaio**. Rio de Janeiro, 2019.
- [95] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12127: **Gesso para construção: Determinação das propriedades físicas do pó**. Rio de Janeiro, 2019. 6p.
- [96] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NORMA, NBR 13279 **Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão**. Rio de Janeiro, 2005.
- [97] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NORMA, NBR 12129. **Gesso para construção civil — Determinação das propriedades mecânicas**. Rio de Janeiro, 1991.
- [98] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13281: **Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Requisitos**. Rio de Janeiro, 2005.

-
- [99] ASTM C472-99: **Standard Test Methods for Physical Testing of Gypsum, Gypsum Plasters and Gypsum Concrete**. ASTM American Society for Testing and Materials, 2014.
- [100] ASTM C28: **Standard Specification for Gypsum Plasters**. ASTM American Society for Testing and Materials, 2015.
- [101] ASTM C518 – 17. **Standard Test Method for Steady-State Thermal Transmission Properties by Means of the Heat Flow Meter Apparatus**. ASTM American Society for Testing and Materials, 2017.
- [102] ASTM C1363 – 19. **Standard Test Method for Thermal Performance of Building Materials and Envelope Assemblies by Means of a Hot Box Apparatus**. ASTM American Society for Testing and Materials, 2019.
- [103] BURUBERRI, L.H.; SEABRA, M.P.; LABRINCHA, JÁ; Preparation of clinker from paper pulp industry wastes. **J Hazard Mater**, v.286, p. 252– 260, 2015.
- [104] PUNTERVOLD, T.; AUSTAD, T.; Injection of seawater and mixtures with produced water into North Sea chalk formation: Impact of fluid–rock interactions on wettability and scale formation. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v.63, p.23-33.
- [105] DONER, H.E.; PRATT, P.F.; Solubility of Calcium Carbonate Precipitated in Aqueous Solutions of Magnesium and Sulfate Salts. **Soil science society of America journal** v.33, p. 690-69, 1969.
- [106] ZHANG, P.; TWEHEYO, M.T.; AUSTAD, T.; Wettability Alteration and Improved Oil Recovery in Chalk: The Effect of Calcium in the Presence of Sulfate. **Energy & Fuels**, v. 20, p.2056-2062, 2006.
- [107] CASTRO, F.; VILARINHO, C.; TRANCOSO, D.; FERREIRA, P.; NUNES, F.; Utilization of pulp and paper industry wastes as raw materials in cement clinker production. **Int. J. Mater. Eng. Innov.**, v 1, p 74-90, 2009.
- [108] MARTINS, F.M.; MARTINS, J.M.; FERRACIN, L.C.; CUNHA, C.J.; Mineral phases of green liquor dregs, slaker grits, lime mud and wood ash of a Kraft pulp and paper mill. **J. Hazard Mater.**, v. 147, p. 610-617, 2007.
- [109] MANDAL, P.K.; MANDAL, T.K.; Anion water in gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and hemihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$). **Cem Concr Res**, v. 32, p.313–316, 2002.
- [110] ANBALAGAN, G.; MUKUNDAKUMARI, S.; MURUGESAN, K.S.; GUNASEKARAN, S.; Infrared, optical absorption and EPR spectroscopic studies on natural gypsum. **Vibrational Spectroscopy**, v.50, p. 226–230, 2009.
- [111] Adler HH, Kerr PF (1965) **Variations in infrared spectra, molecular symmetry and site symmetry of sulfate minerals**. *Am. Miner* 50:132-147
- [112] COOPER, C.D.; MUSTARD, J.F.; Spectroscopy of Loose and Cemented Sulfate-Bearing Soils: Implications for Duricrust on Mars. **Icarus**, v.158, p.42-55, 2002.

-
- [113] COATES, J.; Interpretation of infrared spectra – a practical approach. Encyclopedia of analytical chemistry. John Wiley & Sons Ltd. 10815–37, 2006.
- [114] VAGENAS, N.V.; GATSOULI, A., KONTOYANNIS, C.G.; Quantitative analysis of synthetic calcium carbonate polymorphs using FT-IR spectroscopy, **Talanta** v.59, p.831–836, 2006.
- [115] TREZZA, M.A.; LAVAT, A.E.; Analysis of the system $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3\text{--CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O--CaCO}_3\text{--H}_2\text{O}$ by FTIR spectroscopy, **Cem. Concr. Res.**, v. 31, p.869–872, 2001.
- [116] LEGODI, M.A; DE WAAL, D.; POTGIETER, J.H.; Quantitative determination of CaCO_3 in cement blends by FT-IR. Appl. **Spectrosc.**, v.55, p. 361-365, 2001.
- [117] YLMEN, R., JAGLID, U.; Carbonation of Portland Cement Studied by Diffuse Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy. **International Journal of Concrete Structure and Materials**, v.7, p. 119-125, 2013.
- [118] MOLLAH, M.Y.A.; SCHENNACH, W.Y.R.; COCKE, D.L.; A Fourier transform infrared spectroscopic investigation of the early hydration of Portland cement and the influence of sodium lignosulfonate, **Cem. Concr. Res.**, v. 30, p. 267-273, 2000.
- [119] MOLLAH, M.Y.A.; KESMEZ, M.; COCKE, D.L.; An X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopic (FT-IR) investigation of the long-term effect on the solidification/ stabilization (S/S) of arsenic (V) in Portland cement type-V. **Sci. Total Environ.**, v.325, p. 255–264, 2004.
- [120] YAMAGUCHI, T.; JIN, T.; TANABE, K.; Structure of acid sites on sulfur-promoted iron oxide. **The Journal of Physical Chemistry**, v.90, p.3148-3152, 1986.
- [121] ALMEIDA, L.S., CORREA, S.J., MARTINS, C.R., ANDRADE, J.B. (1998) Sulfitos duplos contendo cobre (I) e um metal de transição M(II) tipo $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{M(II)SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [M(II) = Cu(II), Fe(II), Mn(II) e Cd(II)]: preparação e seletividade na incorporação de M(II). *Química Nova*, 21:151-156. <https://doi.org/10.1590/S0100-40421998000200009>
- [122] BASPINAR, S.M.; KAHRAMAN, E.; Modifications in the properties of gypsum construction element via addition of expanded macroporous silica granules. **Construction and Building Materials**, v.25, p. 3327-3333, 2011.
- [123] CARVALHO, M.A., CALIL JÚNIOR, C., SAVASTANO, JUNIOR H., TUBINO, R., CARVALHO, M.T.: Microstructure and mechanical properties of gypsum composites reinforced with recycled cellulose pulp. **Materials Research**, v.11, 2008.
- [124] KHALIL, A.A.; TAWFIK, A.; HEGAZT, A.A.; EL-SHAHAT, M.F. Effect of some waste additives on the physical and mechanical properties of gypsum plaster composites. **Construction and Building Materials**, v. 68, p. 580-586, 2014.
- [125] GERALDO, R. H.; SOUZA, J.D.; CAMPOS, S. C.; FERNANDES, L. F. R.; CAMARINI, G. Pressured recycled gypsum plaster and wastes: Characteristics of eco-friendly building components. **Construction and Building Materials**, v. 191, p. 136-144, 2018.

-
- [126] ERSEN, A.; SMITH, A.; CHOTARD, T.; Effect of malic and citric acid on the crystallization of gypsum investigated by coupled acoustic emission and electrical conductivity techniques. **J Mater Sci**, v.41, p.7210-7217, 2006.
- [127] LANZÓN, M.; GARCÍA-RUIZ, P.A.; Effect of citric acid on setting inhibition and mechanical properties of gypsum building plasters. **Construction and Building Materials**, v.28, p.506-511, 2012.
- [128] CHUAH, S.; DUAN, W.H.; PAN, Z.; HUNTER, E.; KORAYEM, A.H.; ZHAO, X.L.; COLLINS, F.; SANJAYAN, J.G.; The properties of fly ash based geopolymers mortars made with dune sand. **Materials and Design**, v.92, p. 571-578, 2015.
- [129] JIANQUAN, L.; GUOZHONG, L.; YANZHEN, Y.; The influences of gypsum water-proofing additive on gypsum crystal growth. **Mater. Lett.**, v.61, p. 872-876, 2007.
- [130] COLOMBANI, J.; BERT, J.; Holographic interferometry study of the dissolution and diffusion of gypsum in water, **Geochim. Cosmochim. Acta**, v.71, p.1913- 1920, 2007.
- [131] HUANG, Y.; XU, C.; LI, H.; Utilization of the black tea powder as multifunctional admixture for the hemihydrate gypsum. **Journal of Cleaner Production**, v.210, p.231-237, 2019.
- [132] FINOT, E.; LESNIEWSKA, E.; JEAN-PIERRE, G.; MUTIN, J.C.; Correlation between surface forces and surface reactivity in the setting of plaster by atomic force microscopy. **Applied Surface Science**, v.161, p.316-322, 2000.
- [133] SOPHIA, M.; SAKTHIESWARAN, N.;Waste shell powders as valuable bio- filler in gypsum plaster – Efficient waste management technique by effective utilization', **Journal of Cleaner Production**, v.220, p. 74-86, 2019.
- [134] RUIQUAN, J.; QIANG, W.; PENG, F.; A comprehensive overview of fibre-reinforced gypsum-based composites (FRGCs) in the construction field. **Composites Part B: Engineering**, v. 205, p.108540, 2021.
- [135] MACEDO, N.; CABRAL, M.; Materiais compósitos à base de gesso e isopor para construção de casas populares. **HOLOS**, v. 5, p. 95-105, 2011.
- [136] BEZERRA, L. A. C.; **Análise do Desempenho Térmico de Sistema Construtivo de Concreto com EPS como Agregado Graúdo**. 2003, 64f. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica/UFRN, Natal –RN, 2003.
- [137] LAMBERTS, R., DUTRA, L., PEREIRA, F.O.R. Eficiência energética na arquitetura São Paulo:P.W.; 192, 1997.
- [138] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15220: Desempenho Térmico de Edificações. Rio de Janeiro, 2008.
- [139] OZISIK, M. N. Transferência de calor, um texto básico. Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1990,p.634.

-
- [140] MARINHO, G. S.; CUNHA, P. W. S.; GOMES, U. U.; Propriedades termofísicas de compósitos de matriz de gesso e fibra vegetal; **HOLOS**, v. 1, p. 127-138, 2013.
- [141] AYMEN, B.; MUSTAPHA, K.; ALI A.; LAURENT I.; SASSI, B. N.; Estimation of the thermophysical properties of date palm fibers/gypsum composite for use as insulating materials in building, **Energy and Buildings**, , v. 140, p. 268-279, 2017.

8.0 APÊNDICE

APÊNDICE A- DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS PARA OS COMPOSITOS

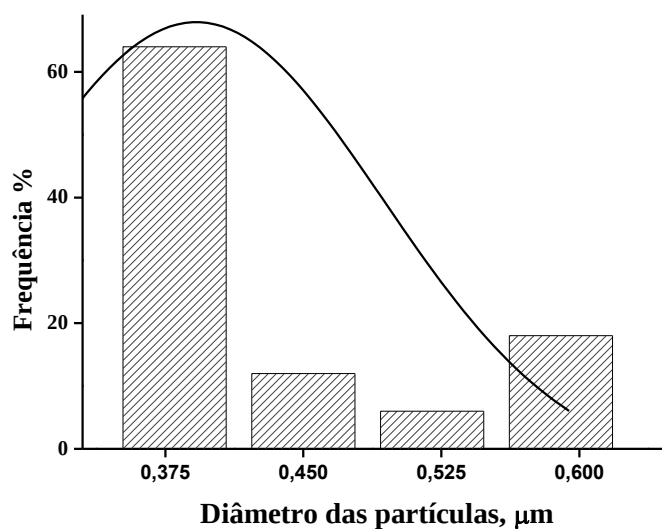


Figura 1. Distribuição do tamanho das partículas internas da placa de gesso, medidas através das imagens de MEV usando o programa ImageJ®.

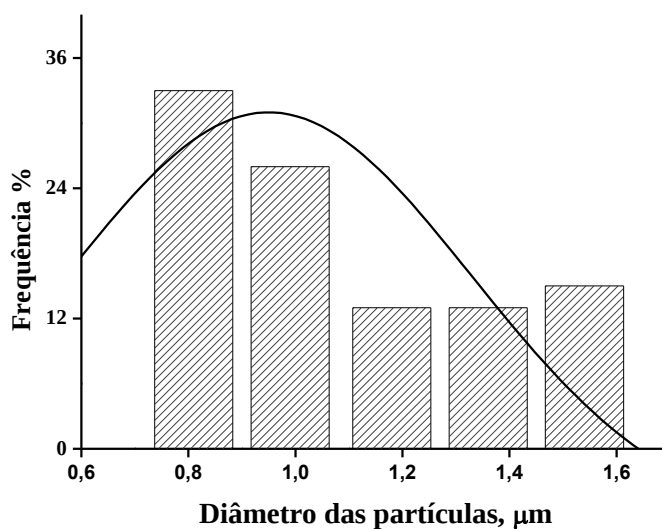


Figura 2. Distribuição do tamanho das partículas internas do composto GD₅, medidas através das imagens de MEV usando o programa ImageJ®.

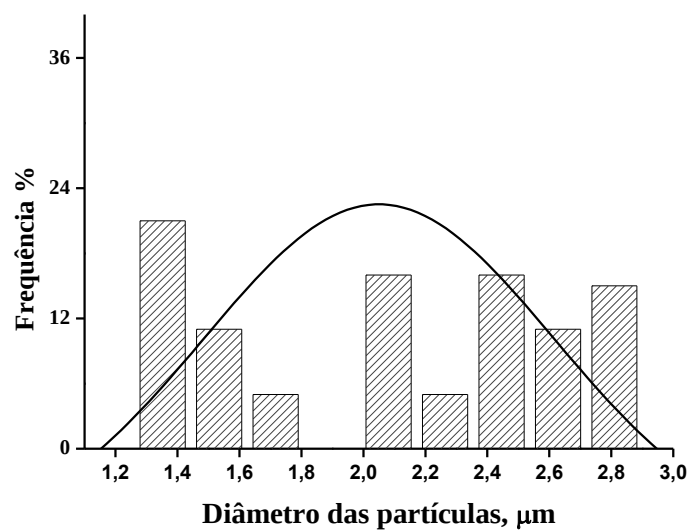


Figura 3. Distribuição do tamanho das partículas internas do compósito GD₁₅, medidas através das imagens de MEV usando o programa ImageJ®.

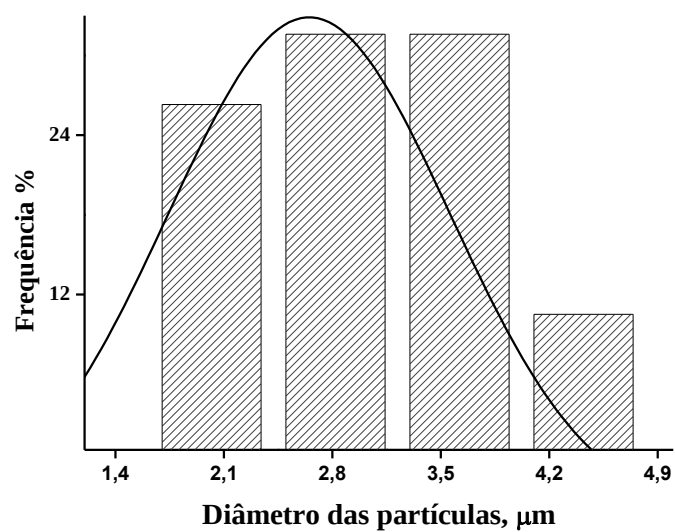


Figura 4. Distribuição do tamanho das partículas internas do compósito GD₃₀, medidas através das imagens de MEV usando o programa ImageJ®.

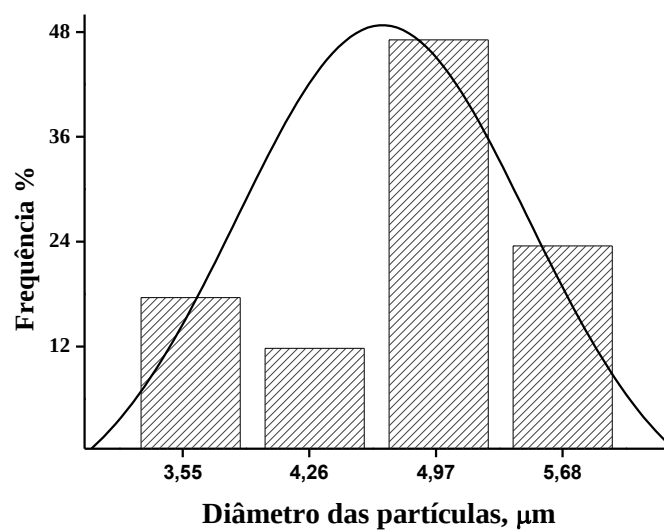


Figura 5. Distribuição do tamanho das partículas internas do compósito GD₄₅, medidas através das imagens de MEV usando o programa ImageJ®.

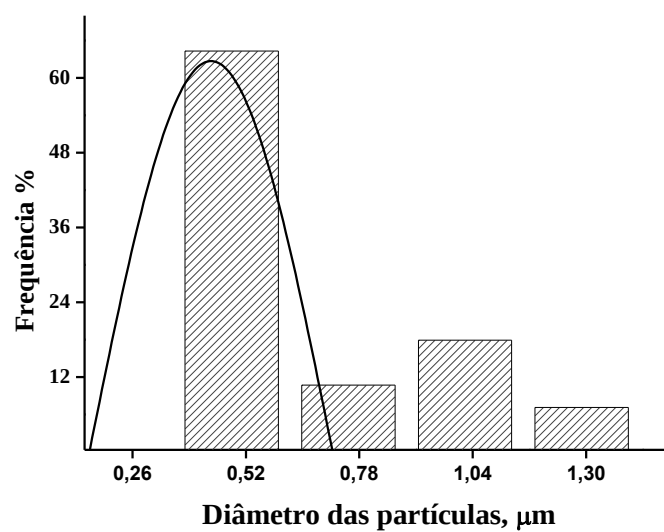


Figura 6. Distribuição do tamanho das partículas internas do compósito GDT₅, medidas através das imagens de MEV usando o programa ImageJ®.

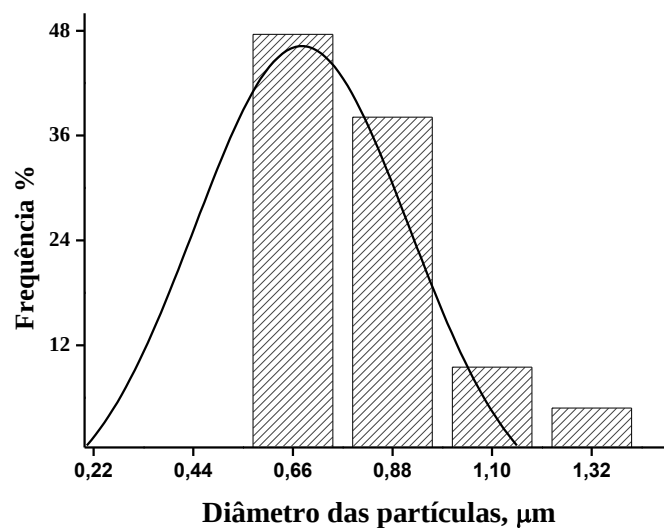


Figura 7. Distribuição do tamanho das partículas internas do compósito GDT₁₅, medidas através das imagens de MEV usando o programa ImageJ®.

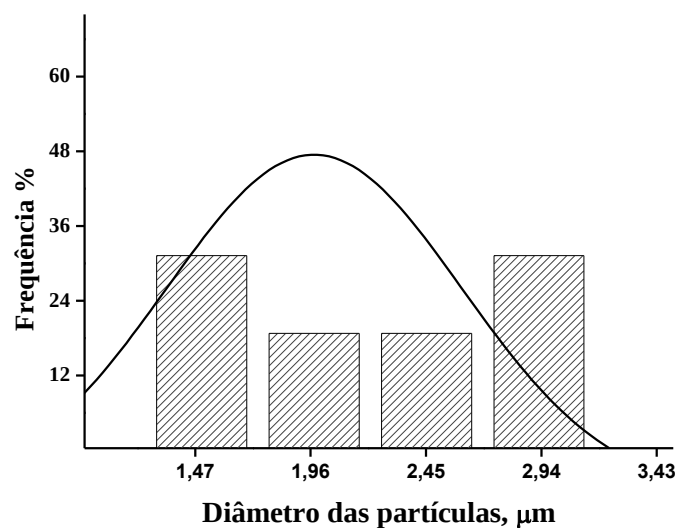


Figura 8. Distribuição do tamanho das partículas internas do compósito GDT₃₀, medidas através das imagens de MEV usando o programa ImageJ®.

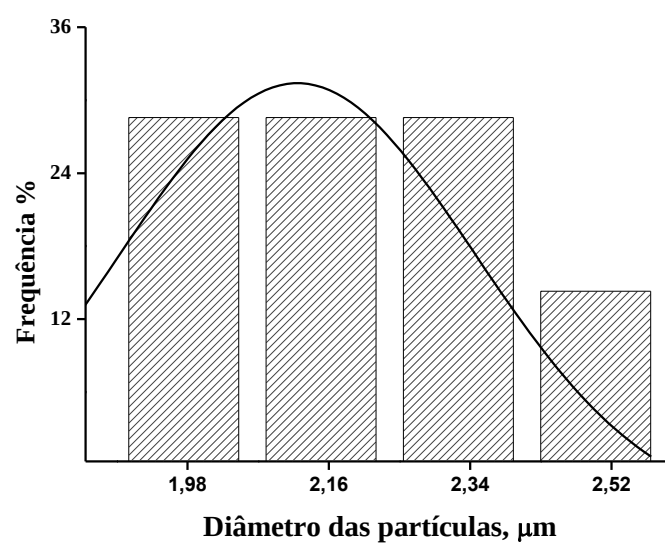


Figura 9. Distribuição do tamanho das partículas internas do compósito GDT₄₅, medidas através das imagens de MEV usando o programa ImageJ®.