



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

JÉSSICA CONCEIÇÃO QUEIROZ

**OS EFEITOS DO CRISTALIZANTE E DA DIATOMITA SUPER-
HIDROFÓBICA SOBRE AS PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS
DE PASTAS DE GESSO**

Salvador

2023

JÉSSICA CONCEIÇÃO QUEIROZ

**OS EFEITOS DO CRISTALIZANTE E DA DIATOMITA SUPER-
HIDROFÓBICA SOBRE AS PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS
DE PASTAS DE GESSO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Orientador: Prof. Dr. Cleber Marcos Ribeiro Dias

Agência Financiadora: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)

Salvador

2023

-
- Q3 Queiroz, Jéssica Conceição.
Os efeitos do cristalizante e da diatomita super-hidrofóbica sobre as propriedades físicas e mecânicas de pastas de gesso / Jéssica Conceição Queiroz. – Salvador, 2023.
165f. : il. color.
- Orientador: Prof. Dr. Cleber Marcos Ribeiro Dias.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal da Bahia. Escola Politécnica, 2023.
1. Gesso – Construção civil. 2. Cristalizante. 3. Diatomita super-hidrofóbica. I. Dias, Cleber Marcos Ribeiro. II. Universidade Federal da Bahia. III. Título.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha mãe e à memória de minhas avós, mulheres batalhadoras, corajosas e de origem humilde, que, infelizmente, não puderam desfrutar das mesmas oportunidades educacionais que tive, mas que foram exemplos de inteligência e determinação. A elas, o meu profundo respeito e gratidão.

FORMAÇÃO DO CANDIDATO

Engenheira Civil, formada pela Universidade Federal da Bahia, UFBA
(2019).

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.”

José de Alencar

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

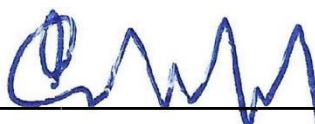
Jéssica Conceição Queiroz

APRESENTADA AO MESTRADO EM ENGENHARIA CIVIL, DA UNIVERSIDADE
FEDERALDA BAHIA, EM 10 DE AGOSTO DE 2023.

BANCA EXAMINADORA



Prof.(a) Dr.(a) **Cleber Marcos Ribeiro Dias**
Orientador



Prof.(a) Dr.(a) **Francisco Gabriel Santos Silva**
PPEC- UFBA



Prof.(a) Dr.(a) **Gladis Camarini**
PPGDR-UNIS-MG



Prof.(a) Dr.(a) **Cintia Maria Ariani Fontes**
PPGECEA - UEFS

AGRADECIMENTOS

Expresso minha gratidão, em primeiro lugar, a Deus, por me conceder a oportunidade de chegar até aqui. Ao longo desses dois anos, nunca caminhei sozinha, pois Ele sempre me proporcionou a força necessária para seguir em frente e lutar pelos meus sonhos, renovando constantemente minha fé e resiliência. Sou imensamente grata por me conceder a sabedoria, a clareza de pensamento e a perseverança necessárias para concluir este trabalho acadêmico. Reconheço que, sem Sua orientação e inspiração, nada disso seria possível. Agradeço também pelas oportunidades, pelas portas que foram abertas e pelas bênçãos recebidas ao longo deste processo. Como costumo dizer, Deus não planta sonhos nos corações daqueles que não são capazes de transformá-los em realidade.

Expresso minha gratidão especial à minha mãe, Raquel, e às minhas irmãs, Jeane e Juliana, por todo o amor, incentivo e por estarem ao meu lado em todos os momentos, emanando vibrações positivas, orações e apoiando minhas escolhas e decisões. Além disso, sou grata pelas longas horas de chamadas de vídeo que compartilhamos para relaxar e aliviar as tensões. Amo muito vocês.

Agradeço aos meus sobrinhos por trazerem mais cor, diversão e amor aos meus dias. Vocês são uma inspiração para eu me esforçar em ser uma pessoa melhor e buscar dias melhores para todos nós.

A todos os meus familiares que torceram por mim e vibram com essa vitória, em especial ao meu avô Joel e as minhas avós (*in memoriam*) Florina e Elionora, que sempre tiveram um grande significado e exemplo de força, resistência e determinação. Levarei vocês para sempre em meu coração.

Ao meu companheiro Jonas, pela dedicação, amor, incentivo e apoio nos dias difíceis.

A todos os colegas da equipe CETA que convivi durante o período deste trabalho, em especial aos técnicos Rita e Paulo por todo apoio cedido.

Aos meus colegas de pós-graduação Vanessa, Ingrid e Darlan por todo apoio ao longo dessa trajetória, pelo compartilhamento de aprendizados, pelas horas de estudo, pelo apoio nos dias mais desafiadores e pelos momentos de alegrias. O vínculo que construímos durante o PPEC vai além da vida acadêmica, é algo que levarei para sempre.

Ao professor Dr. Cleber Dias, por sua orientação dedicada, compartilhamento de conhecimentos, valiosos ensinamentos e pelos comentários e sugestões em suas correções. Além disso, sou grata pelas enriquecedoras conversas que tivemos e pela inspiração que você é como profissional e ser humano. Sua contribuição foi fundamental para o meu crescimento acadêmico e profissional.

A todos os meus amigos que sempre torceram e vibraram com minhas vitórias e realizações, em especial a Any, Bruna, Isabela e Tiscila, que me acompanharam ao longo deste processo, inclusive nos dias mais desafiadores, com orações, conversas incentivadoras e companheirismo.

Aos meus colegas doutorandos Henrique e Nilson, pelo apoio e dicas que agregaram muito valor ao meu trabalho.

Ao IFBA, em especial à técnica Carina, pela disponibilidade e atenção na realização de ensaios.

Ao Laboratório de Geotecnia, em especial aos técnicos Armando e Romai e à Professora Luciene, por disponibilizarem sua infraestrutura para realização de ensaios.

Ao LAMUME, em especial ao técnico Elias e ao Professor Marcus Vinícius, por disponibilizarem sua infraestrutura para realização de ensaios.

Ao PPEQ, em especial ao doutorando Erlan e à Professora Silvana, por disponibilizarem sua infraestrutura para realização de ensaios.

Ao Laboratório de Estruturas Timoshenko, em especial a técnica Maria Caroline e ao Professor Ricardo Carvalho por disponibilizarem sua infraestrutura para realização de ensaios.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram de alguma forma nesta dissertação, minha gratidão.

RESUMO

O gesso de construção é um aglomerante reciclável, de baixo consumo energético e baixa emissão de CO₂, porém após o seu endurecimento, apresenta baixa resistência à ação da água, comprometendo sua integridade e durabilidade. Sendo assim, diversos estudos têm sido realizados no intuito de solucionar esse problema. A utilização de adições com potencial de promover características hidrorrepelentes ao gesso surge como uma das alternativas para reduzir a susceptibilidade do gesso à ação da água. O presente estudo propõe a avaliação dos efeitos do cristalizante e da diatomita super-hidrofóbica (DT) com modificador de silano (OTS) nas propriedades mecânicas, porosidade e ângulo de contato de pastas de gesso. Para isso, foram elaborados diferentes projetos estatísticos de mistura no *software Design-Expert*®. As formulações geradas para os estudos das adições de cristalizante e da diatomita tratada foram moldadas através do procedimento da NBR 12129:2019 e avaliadas quanto ao módulo de elasticidade dinâmico (MOE), dureza (D), resistência à tração na flexão (R_T), resistência à compressão (R_C), porosidade (η) e ângulo de contato (θ_c). Algumas formulações com baixo teor de água foram conformadas sob pressão, como uma alternativa de melhorar a miscibilidade entre a diatomita super-hidrofóbica e a pasta de gesso. Os corpos de prova prensados foram avaliados para a determinação do MOE, R_T, R_C e θ_c . As formulações otimizadas dos projetos estatísticos do cristalizante e da pasta de DT e etanol foram submetidas ao envelhecimento natural para avaliação da durabilidade. Os resultados mostram que o uso da cal hidratada, empregada como fonte de hidróxido de cálcio para reagir com os compostos do cristalizante, promoveu o aumento da D e reduziu a η das pastas contendo cristalizante. Houve um aumento significativo do θ_c com o aumento de cristalizante, porém, com o teor máximo empregado de cristalizante (5%), as pastas são ainda classificadas como hidrofílicas ($\theta_c < 90^\circ$). A aplicação de teor de cristalizante de 30% nas formulações do projeto estatístico de mistura permitiu a obtenção de pastas hidrofóbicas ($90^\circ < \theta_c < 150^\circ$). O tratamento da diatomita com OTS conferiu propriedades super-hidrofóbicas à diatomita ($\theta_c > 150^\circ$) e modificação na sua morfologia. O aumento da fração mássica de pasta de diatomita super-hidrofóbica e etanol nas formulações não promoveu o aumento do θ_c como esperado e, reduziu MOE, R_T e R_C, devido ao emprego de etanol nas pastas que resultou em alteração na estrutura cristalina e aumento da porosidade. Já a conformação sob pressão proporcionou o aumento do θ_c com o aumento de DT nas pastas. As formulações otimizadas com adição de cristalizante e de pasta de DT e etanol, após a exposição ao envelhecimento natural apresentaram reduções no ângulo de contato e nas propriedades mecânicas (D, R_T e R_C) devido ao aumento da porosidade à medida que a matriz envelhece, ao desgaste e aos poros superficiais observados além disso, os fatores referentes às adições empregadas. Ademais, as adições se mostraram promissoras para aumentar o ângulo de contato e reduzir a susceptibilidade do gesso à ação da água.

Palavras chaves: gesso, cristalizante, diatomita super-hidrofóbica, ângulo de contato envelhecimento natural.

ABSTRACT

The construction gypsum is a recyclable binder with low energy consumption and low CO₂ emissions; however, after its hardening, it exhibits low resistance to water action, compromising its integrity and durability. As a result, several studies have been carried out with the aim of addressing this issue. The use of additives with the potential to promote hydrophobic characteristics in gypsum emerges as one of the alternatives to reduce its susceptibility to water action. The present study proposes the evaluation of the effects of the crystallizing agent and super-hydrophobic diatomite (DT) with silane modifier (OTS) on the mechanical properties, porosity, and contact angle of gypsum pastes. For this purpose, various statistical mixture designs were developed using the Design-Expert® software. The formulations generated for the studies on the additions of the crystallizing agent and treated diatomite were molded following the NBR 12129:2019 procedure and evaluated for dynamic modulus of elasticity (MOE), hardness (D), flexural tensile strength (R_T), compressive strength (R_C), porosity (η), and contact angle (θ_c). Some formulations with low water content were pressed as an alternative to enhance the miscibility between the super-hydrophobic diatomite and the gypsum paste. The pressed specimens were evaluated for MOE, R_T, R_C, and θ_c determination. The optimized formulations from the statistical designs of the crystallizing agent and DT paste with ethanol were subjected to natural aging for durability evaluation. The results show that the use of hydrated lime, employed as a source of calcium hydroxide to react with the compounds of the crystallizing agent, led to an increase in D and reduced η in pastes containing the crystallizing agent. There was a significant increase in θ_c with the increase of the crystallizing agent; however, with the maximum content used (5%), the pastes are still classified as hydrophilic ($\theta_c < 90^\circ$). The application of a 30% content of the crystallizing agent in the mixture statistical design allowed obtaining hydrophobic pastes ($90^\circ < \theta_c < 150^\circ$). The treatment of diatomite with OTS conferred super-hydrophobic properties to diatomite ($\theta_c > 150^\circ$) and modified its morphology. However, increasing the mass fraction of super-hydrophobic diatomite paste and ethanol in the formulations did not promote the expected increase in θ_c and reduced MOE, R_T, and R_C, due to the use of ethanol in the pastes, resulting in changes in crystal structure and increased porosity. On the other hand, pressing provided an increase in θ_c with the increase of D_T in the pastes. The optimized formulations with the addition of the crystallizing agent and D_T paste with ethanol, after exposure to natural aging, presented reductions in the contact angle and mechanical properties (D, R_T, and R_C) due to the increase in porosity as the matrix ages, wear, and surface pores observed, in addition to factors related to the additives employed. Furthermore, the additives showed promising results in increasing the contact angle and reducing gypsum's susceptibility to water action.

Keywords: gypsum, crystallizing agent, super-hydrophobic diatomite, contact angle, natural aging.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	iv
BANCA EXAMINADORA.....	vi
AGRADECIMENTOS	vii
RESUMO.....	ix
ABSTRACT	x
ÍNDICE DE TABELAS	xiv
ÍNDICE DE FIGURAS	xvi
ÍNDICE DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxii
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos	4
1.1.1 <i>Objetivo Geral</i>	4
1.1.2 <i>Objetivos Específicos</i>	4
2 REVISÃO DE LITERATURA	5
2.1 Gesso de construção	5
2.1.1 <i>Breve histórico</i>	5
2.1.2 <i>Gipsita</i>	6
2.1.3 <i>Produção do gesso</i>	7
2.1.4 <i>Hidratação do gesso de construção</i>	10
2.1.5 <i>Limitação da aplicação do gesso</i>	12
2.2 Aditivção de gesso	14
2.2.1 <i>Adições com potencial hidrorrepelente</i>	15
2.3 Aditivo cristalizante	18
2.4 Diatomita tratada com silano.....	20
2.5 Superfícies super-hidrofóbicas.....	23
2.5.1 <i>Fundamentos da super-hidrofobicidade</i>	23
2.5.2 <i>Molhabilidade e ângulo de contato</i>	24
2.6 Avaliação da durabilidade	30
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
3.1 Materiais.....	33
3.2 Métodos	34
3.2.1 <i>Etapa 1: Caracterização dos materiais</i>	35

3.2.1.1	Caracterização física	35
3.2.1.2	Composição química	35
3.2.1.3	Composição mineralógica.....	35
3.2.1.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	36
3.2.1.5	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	36
3.2.1.6	Determinação da consistência normal e do tempo de pega do gesso	36
3.2.2	<i>Etapa 2: Estudo dos efeitos do cristalizante nas propriedades da pasta de gesso.....</i>	37
3.2.2.1	Projeto estatístico de mistura.....	37
3.2.2.2	Produção e caracterização das pastas de gesso com adição do cristalizante.....	40
a)	Produção das pastas de gesso.....	40
b)	Caracterização mecânica	41
c)	Porosidade.....	45
d)	Ângulo de contato	46
3.2.2.3	Delineamento estatístico.....	47
3.2.2.4	Otimização simultânea e validação dos modelos	49
3.2.3	<i>Etapa 3: Desenvolvimento da diatomita super-hidrofóbica</i>	50
3.2.4	<i>Etapa 4: Estudo dos efeitos da diatomita super-hidrofóbica nas propriedades da pasta de gesso</i>	53
3.2.4.1	Projeto estatístico de mistura.....	53
3.2.4.2	Produção das pastas de gesso com adição de diatomita super-hidrofóbica	54
3.2.5	<i>Etapa 5: Estudo da exposição natural das formulações otimizadas</i>	58
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	61
4.1	Caracterização dos materiais.....	61
4.1.1	Caracterização física dos materiais	61
4.1.2	Caracterização química	61
4.1.3	Composição mineralógica.....	62
4.1.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	65
4.1.5	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	68

4.1.6 <i>Tempo de pega e consistência normal do gesso</i>	73
4.2 Efeitos do cristalizante nas propriedades da pasta de gesso.....	73
4.2.1 <i>Propriedades das formulações de base</i>	73
4.2.2 <i>Correlações lineares destacáveis</i>	75
4.2.3 <i>Modelos de previsão das propriedades</i>	77
4.2.4 <i>Novo projeto estatístico de mistura com aumento da fração mássica de cristalizante nas formulações de base</i>	81
4.2.5 <i>Otimização múltipla e validação dos modelos</i>	85
4.3 Estudo do desenvolvimento da diatomita super-hidrofóbica	88
4.4 Efeitos da diatomita super-hidrofóbica nas propriedades da pasta de gesso .	93
4.4.1 <i>Propriedades das formulações de base</i>	93
4.4.2 <i>Correlações lineares destacáveis</i>	96
4.4.3 <i>Modelos de previsão das propriedades</i>	99
4.4.4 <i>Otimização múltipla e validação dos modelos</i>	104
4.4.5 <i>Conformação sob pressão de corpos de prova com adição de diatomita tratada com silano</i>	108
4.5 Estudo da exposição natural das formulações otimizadas.....	114
4.5.1 <i>Formulações com adição de cristalizante</i>	114
4.5.2 <i>Formulações com adição de pasta de diatomita super-hidrofóbica</i>	119
5 CONCLUSÕES	125
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	128
REFERÊNCIAS.....	129
APÊNDICE A.....	140
APÊNDICE B.....	141

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Fração mássica mínima e máxima para os ingredientes (gesso, cal hidratada, cristalizante e água) constituintes do projeto de mistura.	37
Tabela 2 - Formulações do projeto estatístico de mistura para o estudo dos efeitos do cristalizante nas propriedades de pastas de gesso.	38
Tabela 3 - Fração mássica mínima e máxima para os ingredientes (gesso, cal hidratada, cristalizante e água) constituintes do projeto de mistura.	39
Tabela 4 - Formulações do projeto estatístico de mistura para o estudo dos efeitos do cristalizante nas propriedades de pastas de gesso.	40
Tabela 5 - Experimentos do projeto estatístico para determinação do percentual de OTS e do tempo de tratamento para o estudo dos efeitos da diatomita nas propriedades de pastas de gesso.	51
Tabela 6 - Fração mássica mínima e máxima dos ingredientes (gesso, diatomita tratada e água) constituintes do projeto de mistura.	53
Tabela 7 – Formulações do projeto estatístico de mistura para o estudo dos efeitos da diatomita tratada nas propriedades de pastas de gesso.	54
Tabela 8 - Formulações das amostras conformadas sob pressão com variação de relação água/gesso e % de diatomita super-hidrofóbica (DT).	56
Tabela 9 - Propriedades físicas dos materiais: gesso, cal hidratada, cristalizante e diatomita (in natura).	61
Tabela 10 - Composição química em óxidos do gesso, diatomita (in natura), cal hidratada e cristalizante (% em massa).	62
Tabela 11 - Formulações do projeto estatístico de mistura com os ingredientes gesso, água, cal hidratada e cristalizante e as propriedades analisadas do gesso conformado.	74
Tabela 12 - Correlações lineares r entre os parâmetros de dosagem do projeto estatístico do cristalizante e as propriedades do gesso.	75
Tabela 13 - Formulações do projeto estatístico de mistura com aumento da fração mássica de cristalizante e as propriedades analisadas do gesso conformado.	84
Tabela 14 - Frações mássicas das formulações otimizadas em função dos parâmetros requeridos para a pasta de gesso.	86
Tabela 15 - Valores previstos e medidos da propriedade ângulo de contato (θ_c) para as formulações otimizadas das pastas de gesso.	87

Tabela 16 - Experimentos do projeto estatístico para determinação do percentual de OTS e do tempo de tratamento da diatomita e a propriedade ângulo de contato analisada.....	89
Tabela 17 - Formulações do projeto estatístico de mistura com os ingredientes gesso, água e pasta de diatomita super-hidrofóbica e etanol e as propriedades analisadas do gesso conformado.....	95
Tabela 18 - Correlações lineares r entre os parâmetros de dosagem do projeto estatístico da diatomita e as propriedades do gesso.....	96
Tabela 19 - Frações mássicas das formulações otimizadas em função dos parâmetros requeridos para a pasta de gesso.....	105
Tabela 20 - Valores previstos e medidos da propriedade ângulo de contato (θ_c) para as formulações otimizadas das pastas de gesso.....	106
Tabela 21 - Formulações das amostras conformadas sob pressão com variação de relação água/gesso e % de diatomita super-hidrofóbica (DT) e as propriedades analisadas do gesso conformado.....	109
Tabela 22 - Frações mássicas das formulações otimizadas em função dos parâmetros requeridos para a pasta de gesso.....	114
Tabela 23 - Frações mássicas das formulações otimizadas em função dos parâmetros requeridos para a pasta de gesso.....	120

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura cristalina pertencente ao sistema monoclinico do dihidrato.....	7
Figura 2 - Micrografias obtidas por meio de microscopia eletrônica de varredura de cristais de gesso: a) gesso beta - com cristais pequenos (menores que 10 μm) e b) gesso alfa - cristais grandes (cerca de 20 μm).....	9
Figura 3 - Mecanismo de hidratação do gesso (hemidrato): fenômeno químico da dissolução, fenômeno físico de cristalização e fenômeno mecânico de endurecimento (teoria da cristalização).	11
Figura 4 - Processo de hidratação do gesso (hemidrato) em função do tempo: hidratação do gesso, período de indução (cinética da hidratação) e as reações de endurecimento.....	12
Figura 5 - Formação de camadas de água entre os grãos de gesso configurando o comportamento de fluência.	14
Figura 6 - Micrografias obtidas por meio de microscopia eletrônica de varredura de diatomita.....	20
Figura 7 - Folha de Lótus: (a) Efeito Lótus; e (b) Estruturas hierárquicas na superfície da folha de Lótus.....	24
Figura 8 – Gota de um líquido em uma superfície plana e a tensão superficial causada pelas forças das moléculas líquidas na superfície.	25
Figura 9 – Diagrama da gota: caracterização da superfície através da molhabilidade de ângulo de contato.	26
Figura 10 - Ângulo de contato para uma gota de líquido em uma superfície sólida: representação do Modelo de Young.	27
Figura 11 - Representação dos modelos para determinação de ângulo de contato de um sólido áspero: (a) Modelo de Wenzel e (b) Modelo de Cassier-Baxter.	28
Figura 12 - Imagens obtidas através do ensaio de ângulo de contato: a) Uma gota de água deionizada (5 μL) em contato com uma superfície sólida; e b) Gota com ângulo de contato definido.	29
Figura 13 – Fluxograma do programa experimental.....	34
Figura 14 - Corpos de prova moldados com o aditivo cristalizante.	41
Figura 15 – Ensaio para determinação da dureza superficial das amostras: a) máquina universal de ensaios INSTRON; e b) aferição da profundidade de impressão com um relógio comparador digital.	42

Figura 16 - Ensaio de resistência à tração na flexão.....	43
Figura 17 - Ensaio de resistência à compressão.....	44
Figura 18 - Ensaio de módulo de elasticidade dinâmico no equipamento Sonelastic.	45
Figura 19 - Definição do ângulo de contato por meio do método da gota séssil.	47
Figura 20 - Materiais utilizados no tratamento da diatomita: OTS, etanol e diatomita (<i>in natura</i>)......	50
Figura 21 - Processo de tratamento da diatomita com modificador de silano OTS: a) mistura dos materiais líquidos; b) adição da diatomita (<i>in natura</i>) à mistura; c) filtragem da suspensão; d) diatomita tratada pós filtragem; e e) diatomita tratada seca na estufa a 80 °C por 24 horas.	52
Figura 22 - Corpos de prova moldados com a adição da diatomita super-hidrofóbica e etanol.	55
Figura 23 - Corpos de prova moldados sob pressão com adição da diatomita super-hidrofóbica.....	57
Figura 24 - Corpos de prova expostos ao envelhecimento natural.	59
Figura 25 - Dados meteorológicos das estações de Salvador (Ondina) durante o período de exposição dos corpos-de-prova: (a) temperaturas máximas e mínimas diárias; (b) umidades relativas máximas e mínimas diárias; e (c) precipitação total diária.	59
Figura 26 Continuação - Dados meteorológicos das estações de Salvador (Ondina) durante o período de exposição dos corpos-de-prova: (a) temperaturas máximas e mínimas diárias; (b) umidades relativas máximas e mínimas diárias; e (c) precipitação total diária.....	60
Figura 27 - Difratoograma de raios-X, com identificação de fases cristalinas do gesso.	63
Figura 28 - Difratoograma de raios-X, com identificação de fases cristalinas da cal hidratada.	63
Figura 29 - Difratoograma de raios-X, com identificação de fases cristalinas da diatomita (<i>in natura</i>)......	64
Figura 30 - Difratoograma de raios-X, com identificação de fases cristalinas do cristalizante.	65

Figura 31 - Micrografia obtida por meio de microscopia eletrônica de varredura de: a) gesso de fundição e b) análise química obtida por EDS (%).	65
Figura 32 – Micrografia obtida por meio de microscopia eletrônica de varredura de: a) cal hidratada e b) análise química obtida por EDS (%).	66
Figura 33 - Micrografia obtida por meio de microscopia eletrônica de varredura de: a) diatomita (<i>in natura</i>) e b) análise química obtida por EDS (%).	67
Figura 34 - Micrografia obtida por meio de microscopia eletrônica de varredura de: a) cristalizante e b) análise química obtida por EDS (%).	67
Figura 35 - Espectro da amostra de gesso obtida por meio da análise de FTIR.	68
Figura 36 - Espectro da amostra de cal hidratada obtida por meio da análise de FTIR.	70
Figura 37 - Espectro da amostra de diatomita (<i>in natura</i>) obtida por meio da análise de FTIR.	71
Figura 38 - Espectro da amostra de cristalizante obtida por meio da análise de FTIR.	72
Figura 39 - Influência da relação água/gesso nas propriedades mecânicas das formulações contendo cristalizante: a) MOE <i>versus</i> X_{H_2O}/X_G ; b) D <i>versus</i> X_{H_2O}/X_G ; c) R_T <i>versus</i> X_{H_2O}/X_G ; e d) R_C <i>versus</i> X_{H_2O}/X_G	76
Figura 40 - Diagrama ternário para influência da dureza superficial (D) do gesso para X_C fixado em 0,024 (valor no centroide).	78
Figura 41 - Diagrama ternário para influência da porosidade (η) do gesso para X_C fixado em 0,024 (valor no centroide).	79
Figura 42 - Diagrama ternário para influência do ângulo de contato (θ_C) do gesso para X_{CHI} fixado em 0,050 (valor de X_{CHI} no centroide).	80
Figura 43 - Diagramas ternários para influência da cal hidratada no ângulo de contato (θ_C) do gesso.	81
Figura 44 - Diagramas ternários para influência no ângulo de contato (θ_C) do gesso: a) cal hidratada e b) cristalizante.	83
Figura 45 - Desejabilidade para o a) ângulo de contato, b) X_{H_2O} da otimizada 1, c) X_{H_2O} da otimizada 2 e d) X_{H_2O} da otimizada 3. A desejabilidade consiste no peso entre 0 a 1 dado ao parâmetro otimizado.	85
Figura 46 - Micrografias obtidas por meio de microscopia eletrônica de varredura: a) formulação referência; b) OTM 1; c) OTM 2; e d) OTM 3.	87

Figura 47 - Diagrama para influência do tempo de tratamento (T) e do percentual de modificador de silano (OTS) no ângulo de contato (θ_c) da diatomita tratada.....	90
Figura 48 – Gota d'água de 100 μ l na superfície da diatomita super-hidrofóbica pós-tratamento com modificador de silano (OTS).....	90
Figura 49 - Micrografias obtidas por meio de microscopia eletrônica de varredura de: a) diatomita super-hidrofóbica (DT) tratada com modificador a base de silano (OTS) e b) diatomita (<i>in natura</i>) não modificada (DN).....	91
Figura 50 - Difractogramas de difração de raios-X da diatomita super-hidrofóbica e da diatomita (<i>in natura</i>).	92
Figura 51 - Espectros das amostras de diatomita tratada e da diatomita (<i>in natura</i>) obtidas por meio da análise de FTIR.....	93
Figura 52 - Influência da relação água/gesso nas propriedades mecânicas: a) MOE versus XH ₂ O/XG; b) D versus XH ₂ O/XG; c) RT versus XH ₂ O/XG; e d) RC versus XH ₂ O/XG.	98
Figura 53 - Influência da relação água/gesso na porosidade das pastas de gesso. .	99
Figura 54 - Diagrama ternário para influência da diatomita super-hidrofóbica no módulo de elasticidade dinâmico (MOE).	101
Figura 55 - Diagrama ternário para influência da diatomita super-hidrofóbica na dureza superficial (D).	102
Figura 56 - Diagrama ternário para influência da diatomita super-hidrofóbica na resistência à tração (R _T).	102
Figura 57 - Diagrama ternário para influência da diatomita super-hidrofóbica na resistência à compressão (R _c).	103
Figura 58 - Diagrama ternário para influência da diatomita super-hidrofóbica na porosidade (η).	103
Figura 59 - Diagrama ternário para influência da diatomita super-hidrofóbica no ângulo de contato (θ_c).....	104
Figura 60 - Desejabilidade para o a) ângulo de contato, b) resistência à compressão, c) resistência à tração e d) dureza superficial. A desejabilidade consiste no peso entre 0 e 1 dado ao parâmetro otimizado.....	105
Figura 61 - Desejabilidade para o a) fração mássica pasta de diatomita, b) X _{H₂O} da otimizada 1, c) X _{H₂O} da otimizada 2 e d) X _{H₂O} da otimizada 3. A desejabilidade consiste no peso entre 0 e 1 dado ao parâmetro otimizado.	106

Figura 62 - Micrografias obtidas por meio de microscopia eletrônica de varredura: a) formulação referência; b) OTM 1; c) OTM 2; e d) OTM 3.....	108
Figura 63 - Análise do módulo de elasticidade dinâmico associado ao efeito da relação água/gesso e do percentual de diatomita super-hidrofóbica nas formulações.....	110
Figura 64 - Análise da resistência à tração associado ao efeito da relação água/gesso e do percentual de diatomita super-hidrofóbica nas formulações.	111
Figura 65 - Análise da resistência à compressão associado ao efeito da relação água/gesso e do percentual de diatomita super-hidrofóbica nas formulações.....	111
Figura 66 - Análise do ângulo de contato associado ao efeito da relação água/gesso e do percentual de diatomita super-hidrofóbica nas formulações.	112
Figura 67 - Micrografias obtidas por meio de microscopia eletrônica de varredura: das formulações conformadas sob pressão: a) F1 (a/g = 0,18); b) F6 (a/g = 0,18; %DT = 30%); c) F3 (a/g = 0,22); e d) F12 (a/g = 0,22; %DT = 30%).....	113
Figura 68 - Formulações referência e otimizadas com adição de cristalizante (a/g=0,61, a/g=0,72, a/g=0,85, OTM 1, OTM 2 e OTM 3), e o efeito no ângulo de contato.	115
Figura 69 - Formulações referência e otimizadas com adição de cristalizante (a/g=0,61, a/g=0,72, a/g=0,85, OTM 1, OTM 2 e OTM 3) e o efeito na dureza superficial.	116
Figura 70 - Formulações referência e otimizadas com adição de cristalizante (a/g=0,61, a/g=0,72, a/g=0,85, OTM 1, OTM 2 e OTM 3) e a resistência à tração.	116
Figura 71 - Formulações referência e otimizadas com adição de cristalizante (a/g=0,61, a/g=0,72, a/g=0,85, OTM 1, OTM 2 e OTM 3), submetidas à exposição ao envelhecimento natural e a resistência à compressão.....	117
Figura 72 - Formulações otimizadas 1, 2 e 3 com adição de cristalizante após 31 dias de exposição ao envelhecimento natural.	118
Figura 73 - Formulações referência a/g = 0,61, a/g=0,72 e a/g=0,85, após 31 dias de exposição ao envelhecimento natural.	119
Figura 74 - Formulações referência e otimizadas com adição de diatomita super-hidrofóbicas (a/g=0,54, a/g=0,58, a/g=0,65, OTM 1, OTM 2 e OTM 3), submetidas à exposição ao envelhecimento natural e o efeito no ângulo de contato.	121

- Figura 75 - Formulações referência e otimizadas com adição de diatomita super-hidrofobicas (a/g=0,54, a/g=0,58, a/g=0,65, OTM 1, OTM 2 e OTM 3), submetidas à exposição ao envelhecimento natural e o efeito na dureza superficial..... 123
- Figura 76 - Formulações referência e otimizadas com adição de diatomita super-hidrofobicas (a/g=0,54, a/g=0,58, a/g=0,65, OTM 1, OTM 2 e OTM 3), submetidas à exposição ao envelhecimento natural e o efeito na resistência à tração..... 123
- Figura 77 – Formulações referência e otimizadas com adição de diatomita super-hidrofobicas (a/g=0,54, a/g=0,58, a/g=0,65, OTM 1, OTM 2 e OTM 3), submetidas à exposição ao envelhecimento natural e o efeito na resistência à compressão. 124
- Figura 78 - Formulações otimizadas com adição de diatomita tratada com silano e etanol após 30 dias de exposição ao envelhecimento natural. 124

ÍNDICE DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing and Materials Standards
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BF	Fibra de basalto
COGP	Agente impermeabilizante de organossilício com gesso comercial
DRX	Difração de Raios X
D	Dureza superficial
DN	Diatomita (<i>in natura</i>)
DT	Diatomita tratada
FRX	Fluorescência de raios X
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
GBP	Pedra-pomes basáltica moída
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MOE	Módulo de elasticidade
NBR	Norma Brasileira
OTM	Formulação otimizada
OTS	Octiltrietossilano
P _a	Porosidade
PCM	Material de mudança de fase binária
PP	Fibras de polipropileno
PVA	Acetato de polivinila
PW	Cabos plásticos
R _c	Resistência à compressão
ROGP	Agente impermeabilizante de organossilício com gesso reciclado
R _T	Resistência à tração na flexão
T	Tempo de tratamento da diatomita
UR	Umidade Relativa
X _A	Fração mássica de etanol
X _C	Fração mássica da cristalizante
X _{CHI}	Fração mássica de cal hidratada
X _{DT}	Fração mássica de diatomita tratada

X_G	Fração mássica de gesso
X_{H_2O}	Fração mássica de água
X_P	Fração mássica de pasta de diatomita tratada e etanol
θ_c	Ângulo de contato
$^{\circ}C$	Grau Celsius
%	Porcentagem
v_1	Estiramento simétrico
v_2	Deformação angular ou flexão da ligação
v_3	Estiramento assimétrico
v_4	Flexão assimétrica
δ	Deformação de torção

1 INTRODUÇÃO

A busca por inovações construtivas viáveis tornou-se uma demanda constante na indústria da construção civil. No que se refere aos materiais utilizados neste segmento, inúmeras pesquisas são desenvolvidas com o intuito de gerar produtos com maior durabilidade e desempenho, atendendo deste modo às necessidades e exigências dos consumidores.

Nesse contexto, a indústria gesseira vem ganhando espaço através da evolução de seus produtos e suas novas aplicações, visando alcançar soluções técnicas e econômicas viáveis, que garantam ao material um bom desempenho mecânico e durabilidade, inclusive em ambiente úmido. O gesso e seus produtos derivados são utilizados na construção civil por apresentarem boa resistência ao fogo, permeabilidade ao ar, boas propriedades de isolamento térmico e acústico, efeitos decorativos, acabamentos brancos e delicados, peças leves, economia de custos e conforto (GENCEL *et al.*, 2016; JUMRUS *et al.*, 2023).

Na construção civil, o gesso tem sua maior aplicação em revestimentos de paredes, na fundição de molduras, na fabricação de elementos de acabamento de interiores (sancas, molduras para tetos, colunas e placas para composição de paredes e forros rebaixados, que permitem embutir caixas de som e spots de luz), em painéis de gesso acartonado (forros e paredes divisórias), em placas para forro etc. (KANNO, 2009).

O gesso é considerado um material que apresenta baixo consumo energético (LI; Yu; KIM, 2022), pois necessita de uma temperatura de produção inferior à necessária para a produção de outros ligantes de construção (DOLEZELOVÁ *et al.*, 2022) como a cal e o cimento Portland. A sua produção libera quantidades consideravelmente menores de CO₂. A temperatura de produção desse ligante é considerada baixa pois não ultrapassa 350°C, quando comparado à temperatura de processamento do clínquer Portland (1.450°C) e a da cal (800°C a 1.100°C), (JOHN; CINCOTTO, 2007). Além disso, a ocorrência natural do processo de hidratação e desidratação fazem do gesso um recurso sustentável que, em princípio, pode ser reciclado infinitamente (ARBELE *et al.*, 2010).

Contudo, apesar dos pontos positivos relacionados ao gesso, as misturas a base de gesso, após o endurecimento, apresentam baixa resistência mecânica e à

ação da água (WU *et al.*, 2019; RAN; CHEN; SU, 2022), o que inviabiliza sua utilização em ambientes úmidos e externos. A susceptibilidade em relação à ação da água é umas das grandes dificuldades enfrentadas para a potencialização da utilização do gesso no mercado (DOLEZELOVÁ *et al.*, 2022).

O gesso é um material poroso e o principal mecanismo para a deterioração de materiais de construção porosos é a absorção de umidade, ponto de partida para ocorrência de danos e patologias na estrutura do edifício, afetando sua durabilidade (SOULIOS *et al.*, 2021). De acordo com Maundrill *et al.* (2023), a umidade tem o potencial de degradar o gesso através de dois mecanismos: dissolução ao longo do tempo, enfraquecendo o material e eventualmente causando sua falha e, lubrificação permitindo que os cristais de gipsita deslizem uns sobre os outros.

Neste contexto, pesquisas foram realizadas a partir de adições de alguns materiais visando conferir maior resistência à ação da água ao gesso e seus produtos, possibilitando sua utilização em ambientes externos e úmidos. Alguns dos materiais foram o solo de turfa (RAN; CHEN; SU, 2022; MINISKOV, 2018), o agente impermeabilizante de organossilício (LI *et al.*, 2021), resíduos de plásticos (BARRIGUETE *et al.*, 2020), a emulsão de estireno-acrílico modificado com silano (WU *et al.*, 2019), areia fina ou ultrafina, sílica ativa, sílica gel, casca de arroz, escória, carbonato de cálcio ou acetato de polivinila (PVA) (KHALIL *et al.*, 2018) e o modificador sintético baseado em pó metalúrgico e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (PERVYSHIN *et al.*, 2017).

A diatomita é uma rocha siliciosa, composta principalmente de restos de esqueletos fossilizados de diatomáceas. Devido a sua estrutura porosa aberta, a diatomita apresenta uma densidade baixa, sendo frequentemente usada como material para a fabricação de materiais de construção leves e isolantes térmicos (LI *et al.*, 2022), e na produção de revestimentos com propriedades super-hidrofóbicas duráveis e de resistência à abrasão, que exibem ângulos de contato com a água superiores a 150° (NGUYEN *et al.*, 2021).

De acordo com Perera, Mortazavian e Blum (2017) a superfície natural da diatomita possui uma química intrinsecamente hidrofílica. No entanto, quando tratada com silano hidrofóbico, ela adquire propriedades super-hidrofóbicas devido à alteração em sua química de superfície, combinada com os efeitos de sua textura e nano porosidade.

Os avanços derivados da nanotecnologia têm estimulado o desenvolvimento de materiais e de superfícies que apresentem propriedades hidrofóbicas para aplicações em micro e nanoescala através da hidrofobicidade. Um tratamento hidrofóbico objetiva obter uma fraca atração molecular entre água e o substrato do material poroso, tornando a superfície repelente à água (OLIVEIRA; REIS; MANO, 2013). As propriedades hidrofóbicas da superfície são caracterizadas através do ângulo de contato que é formado entre uma gota de água e a superfície do sólido. Superfícies que apresentam ângulo de contato superior a 150° são consideradas super-hidrofóbicas (BHUSHAN; JUNG, 2007).

O aditivo cristalizante, por sua vez, tem sido utilizado em concretos a base de cimento Portland com o objetivo de proporcionar impermeabilização por cristalização, através das reações dos seus ingredientes ativos com os constituintes cimentícios, principalmente com o hidróxido de cálcio, levando à formação de cristais que bloqueiam os poros do concreto, sendo do tipo higroscópico e hidrofílico (AL-RASHED; JABARI, 2022). Os compostos químicos ativos reagem com a umidade e com os subprodutos do cimento produzindo uma estrutura cristalina, não solúvel, que fica integrada ao concreto. Devido à propriedade de cristalização desse produto impermeabilizante, ele tem a capacidade de bloquear os poros e capilares, assim como preencher as microfissuras, reduzindo a permeabilidade do concreto (CAPPELLESSO *et al.*, 2016).

Alguns fabricantes relatam nas fichas técnicas dos produtos que a maioria dos impermeabilizantes por cristalização utilizados como adição, se trata de produtos de base cimentícia e com compostos químicos ativos não especificados. De acordo com Dolezelová *et al.* (2022) em aglutinantes à base de gesso, é comum utilizar cimento ou cal hidratada como componentes alcalinos.

Segundo Zhang *et al.* (2023) e Wang, Cui e Xue (2020), a introdução do cimento em compósitos de gesso é favorável para superar sua baixa resistência à água devido aos produtos resultantes de hidratação, como o gel C-S-H (silicato de cálcio hidratado), que têm a capacidade de reduzir a dissolução do gesso, formando uma camada protetora na superfície do material.

Por outro lado, Wu *et al.* (2019), Bizerro, Gosselin e Scrivener (2014) e Camarini e Milito (2011) relatam que a incorporação de cimento a misturas à base de gesso pode causar fissuração e instabilidade volumétrica.

Devido ao seu alto potencial hidrofóbico, o aditivo cristalizante foi empregado neste trabalho em pastas de gesso já que os compostos químicos ativos presentes no material eram desconhecidos e podiam ser os responsáveis por sua hidrofobicidade. Além disso, assim como o concreto, o gesso é um material poroso higroscópico que apresenta alta permeabilidade e têm comportamento frágil. O hidróxido de cálcio [Ca (OH)₂] necessário para reagir com os ingredientes ativos do cristalizante foi disponibilizado com a adição de cal hidratada às pastas de gesso.

A diatomita tratada com o modificador de silano e o cristalizante foram utilizados com intuito de aumentar a resistência à ação da água potencializando a sua aplicação na construção civil. Além disso, para auxiliar os estudos são empregados projetos estatísticos de mistura, que possibilitam obter modelos que correlacionam as propriedades das pastas de gesso com as formulações. Os projetos experimentais permitiram a realização da otimização simultânea, de forma a obter formulações com ângulos de contato esperados, proporcionando assim, a escolha eficaz das formulações de melhor desempenho.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral avaliar os efeitos de aditivo cristalizante e diatomita super-hidrofóbica nas propriedades físicas e mecânicas das pastas de gesso.

1.1.2 Objetivos Específicos

De forma específica, o presente trabalho visa:

- a) Estudar os procedimentos para o tratamento da diatomita com o modificador de silano visando a produção de um material super-hidrofóbico;
- b) Obter a proporção ideal entre os ingredientes da pasta de gesso por meio de um projeto estatístico de mistura;
- c) Avaliar a resistência à ação da água das pastas de gesso através da exposição das amostras ao envelhecimento natural.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Gesso de construção

2.1.1 Breve histórico

Há registros do uso do gesso como material de construção desde os tempos antigos. Sua história na arquitetura remonta ao antigo Egito, por volta de 7000 a.C (RAN; CHEN; SU, 2022). Os egípcios empregavam argamassas à base de gesso em muitas de suas construções, incluindo as pirâmides, como foi encontrado na pirâmide de Khufu, construída há cerca de cinco mil anos. Já os antigos gregos e romanos desenvolveram ainda mais a aplicação de ligantes e rebocos à base de sulfato de cálcio. Essas civilizações antigas reconheceram as propriedades benéficas do gesso, como sua capacidade de endurecimento rápido e sua resistência duradoura (MADEJA *et al.*, 2023).

Nos séculos V e VIII o gesso era usado em produtos para decoração e em revestimentos de paredes na região de Paris. Por ser um dos principais materiais de construção em Paris, na época, o gesso ficou conhecido como "*Plaster of Paris*", nomenclatura utilizada até os dias atuais (KANNO, 2009). Segundo Pereira (2012), durante séculos, a utilização do gesso era limitada principalmente para fins ornamentais, sem ter maiores aplicações, pelo seu tempo de pega ser considerado curto, de 25 a 30 minutos.

A partir do século XVII, em Paris, as paredes das casas de madeira passaram a ser revestidas com gesso como uma medida de proteção contra incêndios. Essa técnica de revestimento com gesso proporcionava uma camada adicional de segurança, tornando as estruturas mais resistentes ao fogo (VAN-DRIESSCHE; STAWSKI; KELLERMEIER, 2019). Segundo Ribeiro (2006), no século XVIII, os trabalhos de diversos autores, particularmente os de Van't Hoff e, sobretudo o de Le Chatelier, abordaram sobre a desidratação da gipsita cientificamente.

A partir do século XX com novas tecnologias advindas da Revolução Industrial, agregou-se mais tecnologia à produção de gesso que passou a atingir grandes volumes. A utilização do gesso como material aglomerante na construção civil se deu a partir de descobertas de métodos para se obter controle sobre o seu tempo de pega e endurecimento (KANNO, 2009).

Nos últimos anos, o gesso tem sido utilizado na indústria da construção civil em todo o mundo devido ao seu baixo impacto ambiental, à facilidade de aplicação e desempenho. Além de sua versatilidade, o gesso é valorizado por suas propriedades específicas como de resistência ao fogo e isolamento térmico e acústico, contribuindo para o conforto e eficiência energética dos edifícios (BALTI *et al.*, 2023). Sua utilização é ampla e abrange desde o revestimento de paredes e tetos até a fabricação de elementos pré-moldados, decorativos e divisórias internas.

2.1.2 Gipsita

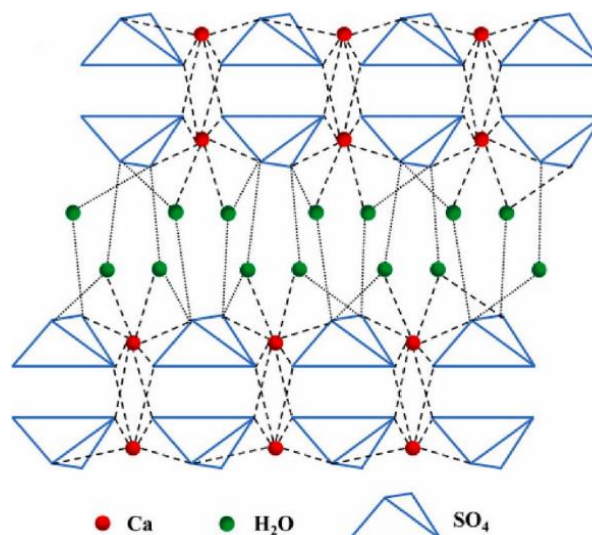
O gesso é fabricado a partir da gipsita (sulfato de cálcio dihidratado), mineral que tem como composição teórica 32,5% de CaO, 46,5% de SO₃ e 20,9% de H₂O (ROCHA, 2007). Santana (2008) menciona algumas características inerentes à gipsita como dureza 2 na escala mols, densidade igual a 2,35 g/cm³, índice de refração de 1,53, cor variável (incolor, branca, cinza, amarronzada) a depender das impurezas presentes nos cristais. De acordo com Oliveira *et al.* (2012) a gipsita pode ser comumente associada a calcários, folhelhos, margas e argilas, ter clivagem em quatro direções, ter dureza entre 1,5 e 3,0 e ser um material pouco resistente, que perde água em baixas temperaturas e a 160 °C desidrata o suficiente para se transformar em gesso.

O cristal de dihidrato possui uma estrutura cristalina pertencente ao sistema monoclinico, como ilustrado na Figura 1. Nessa estrutura, as moléculas de H₂O estão distribuídas de forma ordenada entre a estrutura de dupla camada, resultante da combinação de íons de cálcio com tetraedros de SO₄²⁻. O dihidrato de gesso normalmente apresenta uma morfologia cristalina em forma de flocos rômnicos, colunas ou agulhas, que podem ser influenciadas por impurezas, propriedades da solução, valor de pH, temperatura e alguns outros fatores. Durante a calcinação, devido à fraca ligação entre as moléculas de H₂O e a estrutura de camada dupla, as moléculas de H₂O do dihidrato de gesso são removidas primeiro, resultando na formação do hemidrato (CaSO₄·0,5H₂O) (DING *et al.*, 2023).

Em relação à produção do gesso no Brasil, a gipsita é explorada e tem maior produção no Pólo Gesseiro de Araripe em Pernambuco, constituído pelas seguintes cidades: Araripina, Trindade, Ipubi, Bodocó, Ouricuri sendo que a cidade de Araripina

detém a maior produção da região (PEREIRA, 2012), participando com mais de 90% da produção nacional.

Figura 1 - Estrutura cristalina pertencente ao sistema monoclinico do dihidrato.



Fonte: (DING *et al.*, 2023).

2.1.3 Produção do gesso

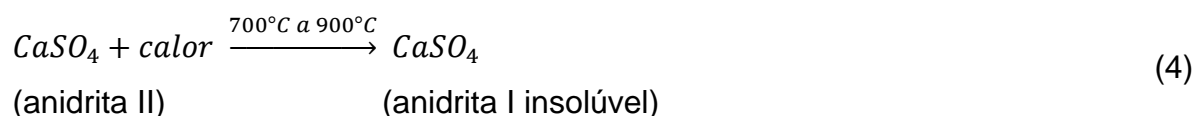
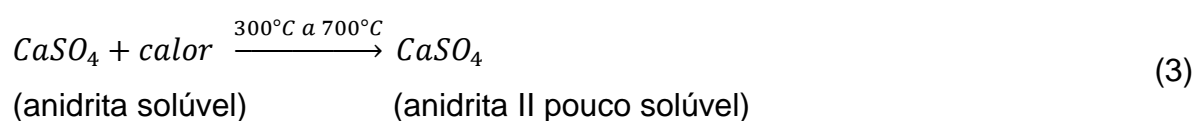
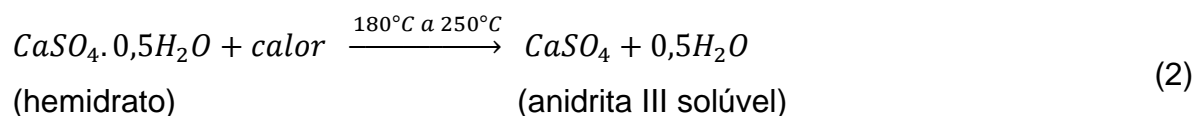
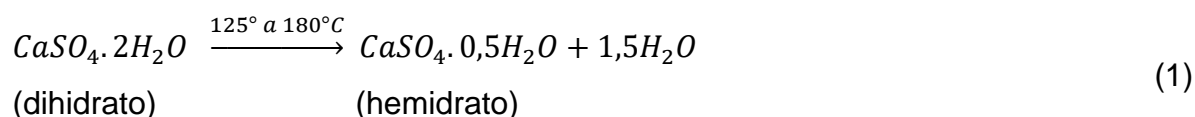
A produção do gesso de construção no Brasil é realizada com utilização de matérias-primas naturais envolvendo as seguintes atividades de produção: a extração do minério é realizada em geral a céu aberto, seguida de britagem, moagem grossa e estocagem com homogeneização, precedendo a secagem (umidade da matéria pode chegar a 10%), a calcinação, a moagem fina e ensilagem (JOHN; CINCOTTO, 2007).

A produção do gesso começa com a extração da gipsita que é transportada para o setor industrial da lavra com tamanhos médios de 45 a 50 cm. Posteriormente o minério passa por britagem, moagem e peneiramento e segue para os silos de estocagem. Após a estocagem, é realizada a calcinação, em seguida moagem e ensilagem para estabilização (TROVÃO, 2012).

O processo térmico da desidratação da gipsita é denominado calcinação, durante este processo tem-se como resultado diferentes tipos de aglomerantes com propriedades influenciadas pelo tipo de forno (panela, marmitta e rotativo), temperatura, pressão de vapor no interior do forno, velocidade de aquecimento da matéria prima, finura e densidade de gipsita (SILVA *et al.*, 2018).

A calcinação consiste na retirada de aproximadamente 75% da água de hidratação do sulfato de cálcio dihidratado que se transforma em sulfato de cálcio

hemidratado (BALTAR; BALTAR; BENACHOUR, 2013). De acordo com Baltar, Bastos e Luz (2008), diferentes produtos podem ser gerados na calcinação do dihidrato, dependendo da variação de temperatura conforme as Equações 1 a 5 abaixo.



A anidrita III, que se forma entre 180 °C e 250 °C, também conhecida como anidrita ativa, solúvel, instável, é altamente reativa, podendo absorver umidade atmosférica e passar à forma de dihidrato. Essa propriedade a torna um produto apropriado para uso como acelerador de tempo de pega. A anidrita II, obtida entre 300 °C e 700 °C, é caracterizada como um produto de baixa solubilidade e com natureza mineralógica semelhante a anidrita natural. A anidrita I forma-se entre as temperaturas de 700 °C e 900 °C, é um produto inerte e sem aplicação industrial. A partir dos 900 °C ocorre a dissociação do sulfato de cálcio formando CaO livre.

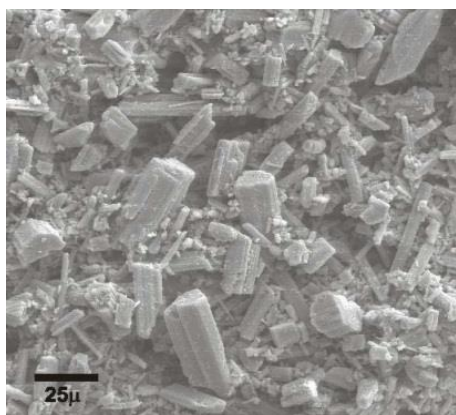
Segundo Pinheiro (2011), no interior dos fornos de calcinação ocorrem as reações de transformação da gipsita em gesso através da desidratação com perda total ou parcial da água de cristalização do sulfato de cálcio dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Esse processo conduz à formação das duas formas de hemidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), o gesso alfa e o gesso beta, e das duas formas de anidrita, solúvel e insolúvel.

A calcinação pode ocorrer por dois tipos de vias: úmidas e secas. Por vias úmidas a calcinação ocorre em fornos no qual o ambiente se encontra sob pressão

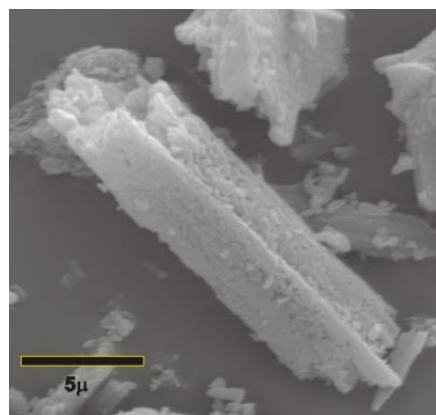
de vapor de água saturada (autoclaves) e o produto resultante é o hemidrato alfa (gesso alfa). Já por vias secas a calcinação é realizada em fornos sob pressão atmosférica ou com fraca pressão de água e o produto resultante é o hemidrato beta (gesso beta) (PINHEIRO, 2011).

O gesso beta apresenta cristais menores, bem definidos e homogêneos. Possui granulometria fina, maior área superficial específica e cristais porosos, conforme Figura 2a. Para sua conformação é necessária uma grande quantidade de água que aumenta o crescimento de cristais, resultando em um material de menor resistência devido sua alta porosidade. Por possuir uma produção mais simples, o custo do gesso beta é menor, dessa forma sendo mais atrativo para o mercado da construção civil. Outro atrativo considerado para construção é que o seu tempo de pega é mais rápido do que o do gesso alfa, otimizando a execução da obra (PINTO, 2014).

Figura 2 - Micrografias obtidas por meio de microscopia eletrônica de varredura de cristais de gesso: a) gesso beta - com cristais pequenos (menores que $10\ \mu\text{m}$) e b) gesso alfa - cristais grandes (cerca de $20\ \mu\text{m}$).



(a)



(b)

Fonte: (KANNO, 2009).

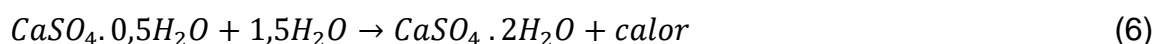
Já o gesso alfa apresenta menor área superficial específica por possuir cristais maiores, bem formados e sem poros, conforme Figura 2b, necessitando de menor quantidade de água para sua conformação. Seus cristais crescem de forma lenta e ordenada resultando em um material com melhor compactação, maior densidade, menor porosidade, melhor trabalhabilidade e maior resistência mecânica.

De acordo com Singh e Middendorf (2007) as duas formas de hemidrato apresentam diferença em sua reatividade com a água e na força dos produtos de hidratação.

O gesso de construção é composto majoritariamente por hemidrato (DING *et al.*, 2023) e o gesso comercial do Brasil é constituído principalmente de hemidrato (54,8% - 96,2%), anidrita (0,0% - 19,0%) e dihidratado (0,0% -10,0%) (CINCOTTO; AGOPYAN; FLORINDO, 1988).

2.1.4 Hidratação do gesso de construção

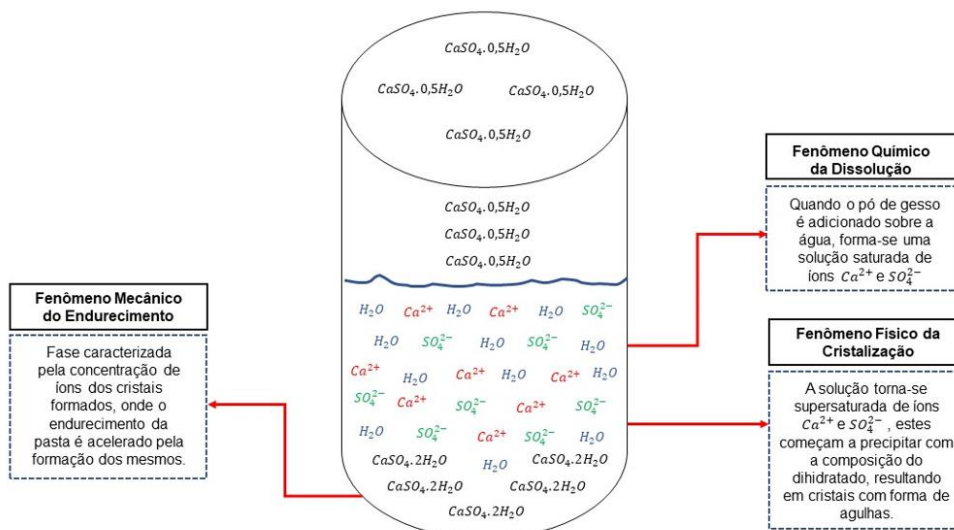
Na presença de água, os produtos resultantes da desidratação da gipsita retornam a seu grau de hidratação inicial, formando o sulfato de cálcio dihidratado. Este processo se inicia quando o gesso tem contato com a água, gerando uma pasta homogênea, que adquire plasticidade rapidamente e vai se solidificando, até o seu endurecimento, quando o material, dessa forma, adquire resistência mecânica (PINHEIRO, 2011). A Equação 6 apresenta a reação de hidratação do hemidrato.



Em 1798 Lavoisier e posteriormente Le Chatelier em 1887 distinguiram três etapas para o mecanismo de hidratação: fenômeno químico da dissolução, fenômeno físico de cristalização e fenômeno mecânico de endurecimento (teoria da cristalização) (JOHN; CINCOTTO, 2007; PINTO, 2014), conforme ilustra a Figura 3.

No fenômeno químico de dissolução, após a mistura com água, tem-se a dissolução do hemidrato, gerando uma solução de água saturada de Ca^{2+} e SO_4^{2-} . No fenômeno físico de cristalização, através da dissolução dos íons são gerados microcristais de dihidrato que precipitam na solução por serem menos solúveis em água. O dihidrato se transforma em núcleo ou germes de cristalização, e tem os íons depositados em sua superfície. Já no fenômeno mecânico de endurecimento, os íons ao se depositarem na superfície dos núcleos de cristalização geram dihidrato e, dessa forma, os cristais de gesso se formam crescendo de forma entrelaçada e radial.

Figura 3 - Mecanismo de hidratação do gesso (hemidrato): fenômeno químico da dissolução, fenômeno físico de cristalização e fenômeno mecânico de endurecimento (teoria da cristalização).

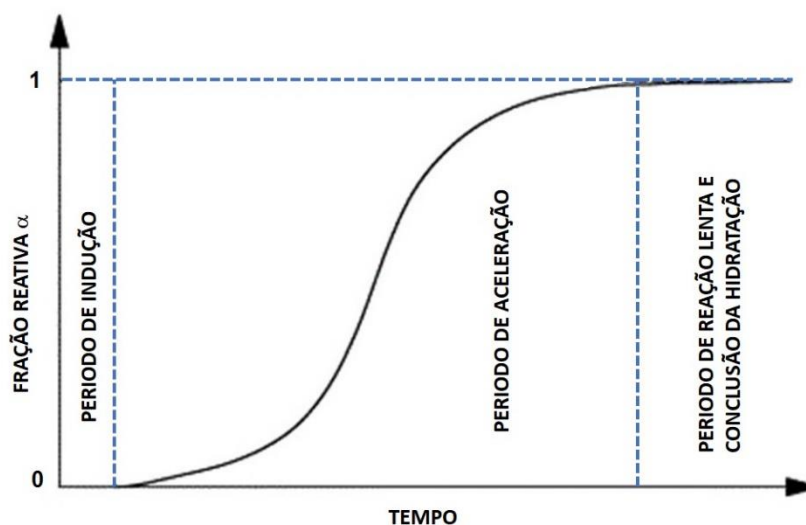


Fonte: Adaptado de (BARBOSA *et al.*, 2014 *apud* COSTA, 2013).

O entrelaçamento radial dos cristais de gesso faz com que ele endureça e ganhe resistência, podendo ocorrer de duas formas distintas: lenta e rápida. De forma lenta há ocorrência de poucos núcleos de cristalização possibilitando que os cristais apresentem tamanhos maiores com estruturas mais organizadas devido ao espaço disponível. As estruturas que possuem cristais maiores possuem menor resistência. De forma rápida há a formação de numerosos núcleos de cristalização que apresentam cristais menores, bem definidos e em maior número por unidade de volume (PINTO, 2014). A taxa de crescimento da microestrutura e tamanho dos cristais sofrem influência da quantidade de núcleos por unidade de volume da solução e define as características mecânicas do produto endurecido (BALTAR; BALTAR; BENACHOUR, 2013).

A hidratação do gesso é exotérmica e sua cinética pode ser representada com a curva sigmoideal (Figura 4), que apresenta três regiões distintas: um período de indução, um período de aceleração e um período envolvendo uma reação muito lenta que caracteriza a conclusão da hidratação (SINGH; MIDDENDORF, 2007).

Figura 4 - Processo de hidratação do gesso (hemidrato) em função do tempo: hidratação do gesso, período de indução (cinética da hidratação) e as reações de endurecimento.



Fonte: Adaptado de (SINGH; MIDDENDORF, 2007).

Na etapa inicial, o período de indução, há uma pequena hidratação do gesso seguida pela fase que controla a cinética da hidratação e as reações de endurecimento. Na etapa seguinte, as reações de hidratação são aceleradas, com rápida elevação de temperatura que representa a formação dos cristais de dihidrato. Na última etapa, há a conclusão da hidratação quando a temperatura máxima é atingida pela reação e assim o fim da pega (TAVARES *et al.*, 2010).

Singh e Middendorf (2007) afirmam que a massa endurecida após o processo de hidratação é um material altamente poroso com uma superfície interna relativamente grande que consiste em cristais interligados na forma de placas e agulhas, não sendo, dessa forma, um sólido compacto.

2.1.5 Limitação da aplicação do gesso

A utilização do gesso como material de construção, apesar das vantagens do uso, apresenta algumas limitações, como alta solubilidade, permeabilidade e porosidade, baixa resistência à compressão e à tração, que torna o uso desse material limitado a ambientes internos e em peças sem fins estruturais (SOPHIA; SAKTHIESWARAN; GANESH, 2016; DOLEZELOVÁ *et al.*, 2022).

A exposição do gesso à água ou à alta umidade pode ocasionar sua severa deterioração (ABERLE *et al.*, 2010), comprometendo sua resistência e durabilidade

ao longo do tempo. A solubilidade do gesso em água a 25 °C é de 2,6 g/L consideravelmente maior do que de muitos outros minerais como, a cal carbonatada (calcita, CaCO_3) de 0,013 g/L (ELERT *et al.*, 2023). Como resultado, as propriedades mecânicas do gesso são altamente sensíveis à presença de água (CASELLE *et al.*, 2022) e ao entrar em contato com água, as propriedades mecânicas (dureza, resistência à compressão, resistência à flexão, módulo de elasticidade) reduzem (SCHUG *et al.*, 2017).

De acordo com Durgun (2020), o gesso diminui aproximadamente 33% de sua resistência e sua superfície perde dureza natural quando umedecido, se comparado ao material seco. Os revestimentos de gesso endurecidos são intrinsecamente macios, apresentam solubilidade em água ocasionando na restrição de sua utilização em aplicações internas (GATNER, 2009). A degradação da pintura (manchas amarelas) e o desgaste e deterioração do gesso em paredes de fachadas são algumas patologias relacionadas à umidade (SILVA *et al.*, 2018).

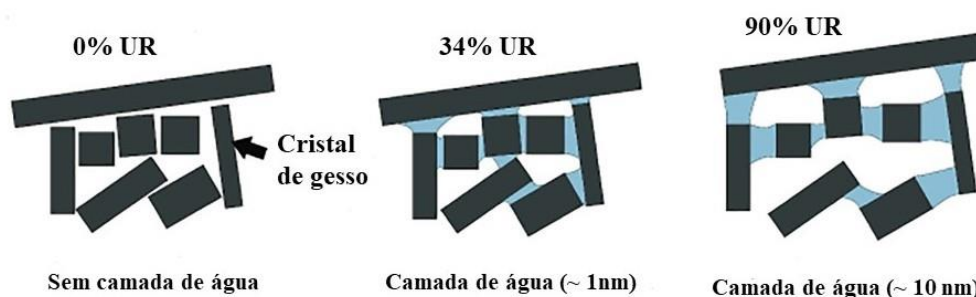
O aumento de temperatura durante a hidratação resulta na diminuição da solubilidade do hemidrato, com isso um alargamento dos cristais de dihidrato formados e, conseqüentemente, ocorre a diminuição dos núcleos e o surgimento de poros maiores. A pasta de gesso quando endurecida tem um comportamento macroscópico elástico linear e na presença de água, com deformação de fratura relativamente elevada torna-se não linear e plástico (REYNAUD *et al.*, 2006).

A umidade modifica a estrutura cristalina através da penetração do vapor nos poros provocando uma dissolução-recristalização formando novos cristais e poros maiores. A modificação na estrutura cristalina influencia no contato entre os cristais e na diminuição da resistência mecânica. As propriedades mecânicas dos materiais finais dependem, entre outras, das características químicas e físicas dos contornos dos grãos que os constituem. A entrada de água nos contornos dos grãos enfraquece as ligações entre os cristais do dihidrato de sulfato de cálcio (BADENS; VEESLER; BOISTELLE, 1999).

Segundo Schug *et al.* (2017), ao entrar em contato com a água, forma-se camadas de água entre os cristais de gipsita, permitindo que os cristais deslizem uns sobre os outros, resultando no comportamento de fluência do gesso. Essas camadas de água entre os cristais de gesso variam em tamanho de acordo com as condições

exatas de umidade apresentando alguns nanômetros de espessura (Figura 5). No gesso a fluência é fortemente potencializada pela presença de umidade.

Figura 5 - Formação de camadas de água entre os grãos de gesso configurando o comportamento de fluência.



Fonte: Adaptado de (SCHUG *et al.*, 2017).

2.2 Aditivção de gesso

A incorporação de aditivos químicos ou materiais complementares às pastas de gesso tornou-se alternativa a produção de novos produtos à base de gesso, com o intuito de aprimorar ou modificar as propriedades físicas e mecânicas do material, conferindo-lhe características específicas para atender as demandas de utilização. Esses aditivos podem promover alterações significativas na resistência, plasticidade, tempo de endurecimento e durabilidade do material (NOGUEIRA, 2012; PINTO, 2014). Além disso, a morfologia dos cristais de gesso (dihidratado) resulta das condições de formação e da presença e tipo de aditivos (SINGH; MIDDENDORF, 2007).

São exemplos de aditivos os modificadores de pega, os incorporadores de ar, redutores de água, plastificantes, fluidificantes, hidrofugantes ou impermeabilizantes, entre outros.

Os aditivos modificadores de pega são utilizados para alterar a cinética das reações de hidratação, controlando os tempos de início e fim de pega e, assim, a consistência do material. Existem aditivos capazes de acelerar ou retardar a pega do aglomerante atuando no mecanismo de hidratação das pastas de gesso através do aumento ou redução da solubilidade das fases anidras e por meio da formação de núcleos de cristalização (BRANDÃO, 2005). De acordo com Singh e Middendorf (2007)

esses aditivos alteram as propriedades superficiais dos cristais, proporcionando modificações nas fases de nucleação e crescimento dos cristais.

Os aditivos incorporadores de ar modificam a tensão superficial da água e promovem a formação de bolhas de ar na pasta. Por modificarem a tensão superficial da água, também aumentam a trabalhabilidade do material no estado fresco (PINTO, 2014).

Os aditivos retentores de água incorporam/absorvem água em suas moléculas para as liberar aos poucos para o processo de hidratação (NOGUEIRA, 2012), e ajudam a reduzir a tensão superficial da água de amassamento (PINTO, 2014).

Os aditivos plastificantes diminuem a tensão superficial das moléculas formadas na mistura da pasta, fazendo-a mais fluida e reduzindo a relação água/gesso (NOGUEIRA, 2012). Carregam negativamente o aglomerante, ajudando a reduzir a tensão superficial da água de amassamento (PINTO, 2014).

Os aditivos fluidificantes modificam a trabalhabilidade e a fluidez da pasta, sendo utilizados também para diminuir a quantidade de água de amassamento usada e assim aumentar a resistência mecânica do gesso endurecido (PINTO, 2014).

Os aditivos hidrofugantes ou impermeabilizantes são repelentes à água e atuam no bloqueio da absorção capilar e na redução da permeabilidade, e são empregados para controlar os efeitos da umidade sob o material. Esses aditivos desempenham a função de impermeabilizante, conferindo estanqueidade ao sistema construtivo, evitando a dissolução e proporcionando uma maior durabilidade da edificação. Os principais aditivos hidrofugantes comercializados são produtos à base de silanos e siloxanos ou misturas desses derivados do silicone (SILVA *et al.*, 2018).

2.2.1 Adições com potencial hidrorrepelente

Dolezelová *et al.* (2022) menciona duas maneiras de melhorar a resistência do gesso à ação da água, são elas: a impregnação da superfície e a modificação do ligante através da utilização de adições. No entanto, o autor ressalta que a durabilidade do tratamento superficial é menor e que deve ser repetido periodicamente, já a modificação do material com a adição apresenta-se como uma solução mais eficaz.

Neste contexto, pesquisas científicas foram realizadas para contribuir com novas soluções envolvendo adições de diferentes materiais com o objetivo de melhorar a resistência à ação da água do gesso e seus produtos, a fim de melhorar sua impermeabilização e durabilidade, tornando-o adequado para enfrentar as condições presentes em ambientes úmidos e de contato com água.

Li *et al.* (2021) analisaram a resistência mecânica e a resistência à ação da água do gesso comercial e do gesso reciclado a partir da adição de um agente impermeabilizante de organossilício. Foi incorporado 0,3%, 0,5%, 1,0%, 1,5% e 2,0% de agente impermeabilizante de organossilício nas misturas de ROGP (agente impermeabilizante de organossilício com gesso reciclado) e de COGP (agente impermeabilizante de organossilício com gesso comercial) em relação à massa de gesso.

Tanto a resistência mecânica quanto a resistência à água do ROGPs diminuíram com o aumento do teor do impermeabilizante e a análise mostrou que a maior proporção de ROGP e polímeros de cadeias longas aumentaram as proporções de água para o gesso, enquanto a resistência mecânica e a resistência à ação da água diminuíram devido aos grandes cristais em forma de placa resultantes e à má sobreposição entre os cristais em ROGP endurecido. No COGPs a resistência mecânica também diminuiu, porém com menor taxa de decréscimo de resistência. Já a resistência à água aumentou empregando-se um percentual de 1% de impermeabilizante.

Barrigete *et al.* (2020) analisaram as propriedades de resistência à água de compostos de gesso com resíduos de cabos plásticos (PW) adicionados, a fim de determinar a adequação do seu uso como alternativa no combate aos problemas de umidade em edifícios. Foram incorporados à massa de gesso 50%, 60% e 70% dos resíduos de PW, com uma razão água/gesso de 0,8. Os resultados mostraram uma diminuição significativa na capacidade de absorção e retenção de água, sendo mais notório nos compostos com 50% e 60% de PW, devido à redução do volume de poros dos compostos a partir da adição de PW que atua como uma barreira, dificultando a entrada de moléculas de água na mistura.

Khali, Tawfik, Hegazy (2018) estudaram compósitos de gesso formados por mistura a seco de areia fina ou ultrafina, sílica ativa, sílica gel, casca de arroz, escória, carbonato de cálcio ou acetato de polivinila (PVA) para avaliar a resistência à água e

os efeitos nas propriedades de resistência. Os resultados mostraram que a morfologia e algumas dimensões dos grãos dos compósitos de gesso curado mudaram levando a melhorar sua resistência à compressão e à água. As dimensões do grão do gesso foram alteradas de cristais aciculares longos para cristais curtos e finos, provavelmente devido à diminuição do ângulo de contato entre os grãos de gesso endurecido, facilitando uma estrutura compacta e diminuindo a porosidade da matriz.

O uso de areia fina ou ultrafina em 5% melhorou as propriedades mecânicas dos compósitos de gesso devido à dispersão de partículas de quartzo e sílica na matriz de gesso, levando a uma estrutura compacta, enquanto os poros intersticiais diminuíram a porosidade. O uso de 0,4% de casca de arroz ou 3% de CaCO_3 ou PVA alterou as dimensões dos grãos do gesso endurecido, resultando em uma matriz mais compacta.

Silva *et al.* (2018) utilizou em seu estudo dois aditivos hidrofugantes comerciais misturados à massa, indicados para pastas de gesso. O objetivo era avaliar os efeitos provocados pela adição destes aditivos nas propriedades físicas e mecânicas das pastas de gesso para fundição.

O aditivo hidrofugante 1 teve um efeito de retardo nos tempos de pega das pastas, porém, o aumento da quantidade deste aditivo resultou em um crescimento dessa propriedade. Por outro lado, o aditivo 2 acelerou tanto o início quanto o fim da pega, quando comparado à pasta de referência. Os aditivos influenciaram na redução da dureza superficial em até 17,37% e da resistência à compressão em até 37,94% em relação à pasta de referência e assim, concluiu-se que os aditivos hidrofugantes modificaram as propriedades das pastas de gesso no estado fresco e endurecido.

Silva (2016) testaram um aditivo hidrofugante comercial Aditivo YESO da empresa GESSO COLA para minimizar os efeitos da ação da água com o objetivo de avaliar a influência desse aditivo nas propriedades do gesso no estado fresco e endurecido. A dureza superficial e a resistência à compressão das pastas aditivadas com o hidrofugante diminuíram. A utilização do aditivo aumentou o tempo de indução das pastas de gesso, atuando como retardador de pega, provocando uma alteração na microestrutura do hemidrato e o aumento da porosidade. Com isso, houve o decréscimo da resistência à compressão axial e da dureza superficial.

Em relação à ação da água o hidrofugante atuou de maneira satisfatória diminuindo a absorção capilar de água, pois os hidrófugos são polímeros que

apresentam tensão superficial Interior à da água e por conseguinte, apresentam características hidrofóbicas. Porém ocorreu uma diminuição da barreira impermeabilizante durante o período do ensaio de absorção capilar, indicando que o efeito do aditivo pode não ser duradouro.

2.3 Aditivo cristalizante

Os aditivos cristalizantes são empregados em concretos com a finalidade de impermeabilizar e preservar os elementos de concreto armado. A impermeabilização cristalina resultante do emprego do aditivo aumenta a durabilidade das estruturas de concreto por mecanismo de bloqueio de poros, onde os poros, capilares e microfissuras são bloqueados com a formação de uma estrutura cristalina insolúvel (CAPPELLESSO *et al.*, 2016). Segundo Pazderka e Hájková (2016); Ferrara, Krelani e Moretti (2016), na composição química dos aditivos cristalizantes encontra-se o cimento Portland, fillers, pozolanas, areias, escórias, pó siliciosos e "produtos químicos ativos".

O sistema de impermeabilização por cristalização capilar, tem a permeabilidade reduzida ao longo do tempo de exposição à água. De acordo com Ourives, Bilesky e Yokoyama (2009) os aditivos cristalizantes aplicados na forma de pintura ou através de sua adição no concreto formam cristais no interior dos poros e fissuras. Os aditivos cristalizantes possuem compostos químicos que reagem com os subprodutos da hidratação do cimento como o hidróxido de cálcio, sulfatos e carbonatos de sódio, potássio e cálcio, bem como partículas de cimento não hidratadas ou parcialmente hidratadas, na presença de umidade, iniciando uma reação química que produz a formação cristalina não solúvel nos poros e capilares do concreto (JALALI; AFGAN, 2018) que impede a penetração de água e consequentemente de agentes agressivos tornando-o selado.

De acordo com Al-Rashed e Jabari (2021), os cristais produzidos podem ter propriedades higroscópicas e hidrofílicas. Os cristais higroscópicos, quando presentes nos poros do concreto, bloqueiam os poros e reduzem o espaço disponível para a penetração de água. Se houver uma penetração parcial de água, esses cristais a absorverão e crescerão por adsorção. Por outro lado, os cristais hidrofílicos têm a capacidade de inchar e expandir na presença de água, impedindo que ela penetre nos capilares maiores.

Ainda segundo os autores, quando o teor de umidade diminui, esses cristais liberam a umidade e encolher, estabelecendo um processo de equilíbrio reversível que contribui para a respiração do concreto. Acredita-se que a reação ocorra nas superfícies das partículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, convertendo-as em cristais hidrofílicos. Portanto, o mecanismo de reatividade consome o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ indesejado e produz um material de proteção.

Com o aparecimento de fissuras durante a vida útil da estrutura tem-se a formação de cristais que impedirão a abertura de novos caminhos para passagem de água. Sem a presença de água, os cristais permanecem adormecidos, e quando entram em contato com ela novamente os cristais voltam a crescer protegendo o concreto. Assim, na presença de água há a ativação do processo nos sistemas de cristalização capilar com formação de cristais ao longo da fissura, que reduzem ou selam a infiltração de água e a essa capacidade de selamento denomina-se de autocatrização do concreto (OURIVES; BILESKY; YOKOYAMA, 2009).

O concreto e o gesso são ligantes hidrófilos que tem afinidade com água e em contato com a mesma forma uma pasta que endurece e adquire certa resistência, e pode aglomerar outros materiais. Ambos são materiais porosos higroscópicos que apresentam alta permeabilidade e têm comportamento frágil. Dessa forma, espera-se que a utilização do aditivo cristalizante na pasta de gesso apresente efeitos similares aos da matriz cimentícia, com a formação de estrutura cristalina e insolúvel nos poros e capilares que impeça a penetração da água.

A cal hidratada é empregada nas misturas como fonte de hidróxido de cálcio necessária para reagir com os compostos do cristalizante, assim como acontece na matriz cimentícia. Além disso, segundo Dolezelová *et al.* (2022) a cal hidratada também é utilizada em misturas envolvendo gesso e materiais cimentícios como ativador alcalino, uma vez que a própria gipsita não proporciona um ambiente adequado para a ocorrência da reação pozolânica. O gesso possui uma natureza neutra ou levemente ácida, enquanto a reação pozolânica requer um ambiente alcalino.

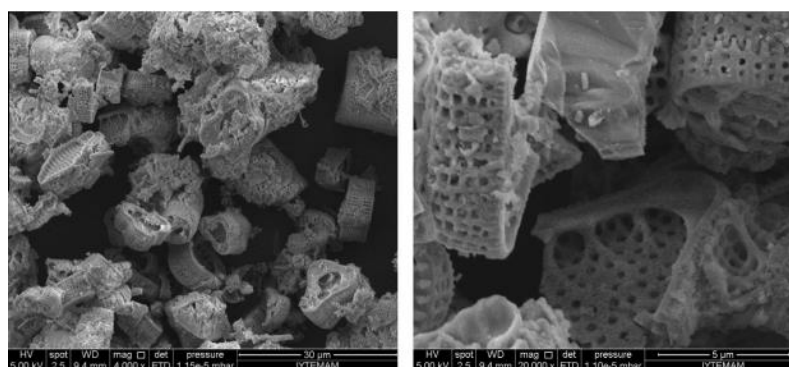
Não foram encontrados relatos em literatura do emprego de aditivo cristalizante em pastas de gesso, portanto, esta pesquisa por meio da investigação do efeito deste aditivo nas propriedades mecânicas, na porosidade e no ângulo de

contato das pastas de gesso, assim como em sua resistência à ação da água, buscou preencher essa lacuna identificada.

2.4 Diatomita tratada com silano

A diatomita é uma rocha sedimentar composta de sílica amorfa porosa formada a partir de restos de esqueletos fossilizados de diatomáceas (plantas aquáticas unicelulares). Os depósitos de diatomáceas são formados com a acomodação dos esqueletos das plantas após sua morte. É uma rocha macia, friável, terrosa, de granulação muito fina (geralmente de cor clara) (GENCEL *et al.*, 2016), grande área específica, estrutura tridimensional altamente porosa (até 80 a 90% de porosidade), baixa densidade aparente (128 a 320 Kg/m³), estabilidade térmica superior e inércia química mesmo em temperaturas elevadas (ABDEN *et al.*, 2020). A microestrutura da diatomita é mostrada na Figura 6.

Figura 6 - Micrografias obtidas por meio de microscopia eletrônica de varredura de diatomita.



Fonte: (GENCEL *et al.*, 2016).

As diatomáceas têm em sua composição uma forma amorfa de sílica que contém uma pequena quantidade de material microcristalino, sendo quimicamente estável e inerte. Uma característica única das diatomáceas é a formação dos seus esqueletos por dióxido de silício hidratado. Com base na química de sua superfície, possui micro e nano porosidade e nano rugosidade que pode aumentar a absorção de água ou repelir a água (SIMPSON; HUNTER; AYTUG, 2015).

As propriedades da diatomita como sua estrutura porosa e baixa densidade a torna desejável como material de construção leve para desempenho térmico, resistência ao fogo e absorção de som. Sua baixa densidade, possibilita sua utilização

como constituinte de concretos, rebocos e gesso. A utilização em mistura de gesso deve resultar em uma redução dos valores de densidade e condutividade térmica dos compósitos (GENCEL *et al.*, 2016).

Gencel *et al.* (2016) relataram os efeitos da diatomita no estudo de um novo compósito de gesso leve com diatomita e polipropileno no qual observaram que a adição de diatomita aumentou a porosidade, o que era desejável no ponto de desempenho térmico, e que ao aumentar a quantidade de diatomita no compósito de gesso, o coeficiente de condutividade térmica do compósito diminuía, significando que o desempenho do isolamento térmico do composto aumentava.

Li *et al.* (2022) desenvolveram um material à base de gesso com fibra de basalto (BF) e diatomita para investigar os efeitos combinados da BF resistente a altas temperaturas e da diatomita siliciosa porosa e leve na resistência térmica e mecânica do material em temperaturas elevadas. A incorporação de 0,5% em peso de fibra de basalto proporcionou melhorias significativas na resistência à flexão e à compressão à temperatura ambiente. No entanto, a resistência fornecida pela fibra de basalto é comprometida em temperaturas superiores a 600°C. Por outro lado, a adição de diatomita resultou em uma estrutura porosa que reduziu a formação e propagação de rachaduras em altas temperaturas. Embora a condutividade térmica tenha diminuído (0,411 para 0,364 W/mK) com o aumento do teor de diatomita, a presença da fibra de basalto modificou o crescimento dos cristais de gesso, resultando em um aumento da condutividade térmica do compósito.

Yang *et al.* (2022) desenvolveram uma placa de gesso composta por diatomita modificada e um material de mudança de fase binária (PCM) com o intuito de controlar simultaneamente a temperatura e a umidade dos edifícios. A diatomita bruta foi modificada por tratamento com ácido e sal e empregada no preparo de um composto PCM estabilizado (D/PCM) que foi utilizado para fabricar a placa de gesso. O tratamento da diatomita melhorou significativamente a capacidade de absorção de umidade da diatomita.

A placa de gesso D/PCM preparada mostrou desempenho promissor na supressão da flutuação de temperatura, excelente desempenho no armazenamento de calor e retardo de temperatura. A higroscopicidade da placa de gesso D/PCM foi significativamente melhorada em comparação com a placa de gesso normal, especialmente em um ambiente de alta umidade. O teor de adsorção de umidade

saturada da placa de gesso D/PCM aumentou em relação ao da placa de gesso normal. Vale ressaltar que, a capacidade de absorção de umidade da placa de gesso D/PCM é mais eficaz em ambientes com alta umidade, sendo significativamente reduzida em ambientes com baixa umidade (inferior a 71% UR).

A química da superfície natural da diatomita é super-hidrofílica, mas, se tratada com silano hidrofóbico se torna super-hidrofóbica devido à sua química de superfície hidrofóbica e do efeito de sua textura e nano porosidade (PERERA; MORTAZAVIAN; BLUM, 2017). Os materiais porosos apresentam interfaces microestruturadas em todo o volume e o tratamento com silano (silanização) pode conferir baixa energia superficial às superfícies (NGUYEN *et al.*, 2021). Algumas pesquisas foram dedicadas à produção de superfícies super-hidrofóbicas a partir da modificação de suas características, para atingir este objetivo foram utilizados modificadores de silano (SEDAI; KHATIWADA; MORTAZAVIAN, 2016; SEDA *et al.*, 2017; KUCUK *et al.*, 2020; NGUYEN *et al.*, 2021).

O silano é comercialmente conhecido por ser um produto hidrorrepelente que resulta da combinação de silício com hidrogênio. Em sua estrutura molecular há uma cadeia de átomos de silício unidos por ligação covalente a átomos de hidrogênio. A propriedade de hidrorrepelência deste produto está associada à formação de uma barreira (não polar) que não exerce atração sobre as moléculas de água. Diferentemente das ligações polares, onde a diferença de eletronegatividade contribui para atração das moléculas, as ligações apolares são caracterizadas por não haver diferença de eletronegatividade ou até mesmo pela inversão dos sentidos das ligações, mesmo que estas ligações estejam na mesma direção (CALLISTER, 2018).

Os silanos são os derivados mais simples do silicone, suas moléculas são muito pequenas e de baixa viscosidade o que permite a penetração em materiais com poros extremamente finos, ligando-se quimicamente em materiais que contém sílica ou alumina tornando-os hidrófugos (SILVA *et al.*, 2018). Podem ser ligados a uma superfície de sílica por meio de ligações covalentes entre os silanos hidrolisados e o grupo hidroxila presente na sílica (PERERA; MORTAZAVIAN; BLUM, 2017; NGUYEN *et al.*, 2021).

O emprego da diatomita tratada com modificador de silano nas pastas de gesso é desconhecido na literatura. Devido às propriedades super-hidrofóbicas adquiridas após seu tratamento, a diatomita apresenta um grande potencial de

melhorar o comportamento do gesso frente à ação da água. Porém, não se tem definição da interação entre as partículas de gesso e as partículas da diatomita tratada e de seus efeitos nas propriedades do gesso e em sua resistência à ação da água. Dessa forma, esta pesquisa buscou preencher essa lacuna identificada.

2.5 Superfícies super-hidrofóbicas

2.5.1 Fundamentos da super-hidrofobicidade

Os estudos sobre super-hidrofobicidade ganharam ênfase a partir do interesse dos estudiosos e cientistas pelo efeito autolimpante e de repelência à ação da água apresentado na superfície das folhas da flor de Lótus, hoje considerada um exemplo natural de superfície super-hidrofóbica. A planta de Lótus é uma planta nativa da Ásia que tem a propriedade distinta de manter as suas folhas particularmente limpas, mesmo em locais com sujidade e empoeirado, as folhas têm a característica de repelir a água, apresentando propriedades hidrofóbicas (Do grego, Hidro=água, Fobos=medo) (OLIVEIRA; REIS; MANO, 2013), conforme representado na Figura 7a.

A repelência à água das folhas das plantas é justificada pela hierarquia (Figura 7b) na escala métrica da rugosidade em superfícies que contam com revestimento de uma fina película de cera hidrofóbica, que são uma mistura de moléculas de hidrocarbonetos, capaz de confinar o ar na interface entre líquido e o sólido e proporcionar o conhecido Efeito Lótus (elevado efeito hidrofóbico) (OLIVEIRA, 2011; BURTON; BHUSHAN, 2006).

O efeito Lótus é caracterizado pela capacidade de superfícies semelhantes à da flor de lótus apresentarem autolimpieza e repelência à água (BHUSHAN; JUNG, 2011). As superfícies das folhas de Lótus podem apresentar ângulos de contato acima de 160° , histerese do ângulo de contato de cerca de 3° e ângulo de deslizamento quase nulo (JUNG; BHUSHAN, 2006). Este efeito também pode ser encontrado em muitas outras plantas como *Tropaeolum*, *Cane* ou *Columbine*, e nas asas de alguns insetos (PEREIRA et al., 2010).

Figura 7 - Folha de Lótus: (a) Efeito Lótus; e (b) Estruturas hierárquicas na superfície da folha de Lótus



Fonte: (PEREIRA *et al.*, 2010).

Vários estudos são realizados para produzir superfícies super-hidrofóbicas com propriedades semelhantes às das folhas de Lótus. Estas superfícies podem ser criadas a partir da utilização de materiais de baixa energia superficial, aumento da área de superfície e aumento da rugosidade e/ou criação de bolsas de ar (BHUSHAN; JUNG, 2007). As superfícies formadas por moléculas polares que apresentam alta energia tendem a ser hidrofílicas, já as superfícies formadas por moléculas apolares com baixa energia tendem a ser hidrofóbicas (BHUSHAN; JUNG, 2011).

As superfícies super-hidrofóbicas são caracterizadas por apresentarem extrema repelência à água, permitindo que as gotas repousem sobre elas formando altos ângulos de contato ou que as gotas rolem sobre a superfície com baixos ângulos de inclinação apresentando-se seca (MARMUR; KOJEVNIKOVA, 2020). As superfícies com ângulos de contato com a água muito altos, maiores que 150° são denominadas de superfícies super-hidrofóbicas (SHANG *et al.*, 2005; LI *et al.*, 2006; FENG; JIANG, 2006; NOSONOVSKY, 2017).

2.5.2 Molhabilidade e ângulo de contato

A molhabilidade de uma superfície é uma propriedade importante para análise da ação da água em uma superfície sólida e é caracterizada pelo ângulo de contato que a gota estabelece com a superfície do sólido e que um líquido “molha” uma superfície quando seu ângulo de contato é pequeno. Em relação à água, a molhabilidade da superfície é a capacidade de um líquido manter contato com uma

superfície sólida devido às interações moleculares do contato entre os dois (OLIVEIRA, 2011). A hidrofobicidade de uma superfície é determinada através do ângulo de contato da água com uma superfície sólida e limpa e por sua repulsão, variando em função da energia da superfície e da rugosidade. A energia superficial do sólido é determinada através da química de superfície que é dependente da composição química e atômica dos arranjos (SHANG *et al.*, 2005).

A tensão superficial determina a forma da gota em uma superfície. Cada molécula em um líquido puro é puxada em todas as direções com força igual pelas moléculas vizinhas fazendo com que a força líquida seja zero. As moléculas presentes na superfície não tem outras vizinhas em todas as direções, dessa forma, se tem maior energia livre sobre a superfície. Para que o equilíbrio de forças seja realizado, as moléculas são puxadas para o interior pelas moléculas vizinhas internas, originando a criação de uma pressão interna (FERREIRA, 2013) conforme a Figura 8.

De acordo com Lamour e Hamraoui (2010) a gota de um líquido em uma superfície sólida plana conta forças adesivas que agem entre o líquido e a superfície sólida favorecendo o espalhamento que é neutralizado pelas forças coesivas dentro do líquido. O processo de umedecimento de um sólido por um determinado líquido sempre envolve três superfícies de limite interfacial diferentes, sendo elas sólido-líquido, sólido-ar e líquido-ar (WENZEL, 1936). O ângulo de contato é a tangente do perfil de gota no ponto triplo (ponto de contato das três fases) onde a interface líquido-gás encontra a interface sólido-líquido (ERBIL, 2014).

Figura 8 – Gota de um líquido em uma superfície plana e a tensão superficial causada pelas forças das moléculas líquidas na superfície.







Fonte: (YUAN E LEE, 2013).

Dessa forma, a formação do ângulo de contato entre a gota de um líquido e uma superfície sólida possibilita classificar as superfícies de acordo com sua

hidrofobicidade ou hidrofiliçidade. A superfície é denominada hidrofílica quando possui ângulos de contato inferior a 90° , quando o ângulo varia entre 90° e 150° a superfície é considerada hidrofóbica, ao passo que ângulo de contato da água maior que 150° a superfície é super-hidrofóbica (PENG *et al.*, 2022; JUNG; BHUSHAN, 2006), conforme representado na Figura 9.

Figura 9 – Diagrama da gota: caracterização da superfície através da molhabilidade de ângulo de contato.

Regime	Super-hidrofílico	Hidrofílico	Hidrofóbico	Super-hidrofóbico
Diagrama da gota				
Ângulo de contato	$\theta < 10^\circ$	$\theta < 90^\circ$	$\theta > 90^\circ$	$\theta > 150^\circ$

Fonte: (OLIVEIRA, 2011).

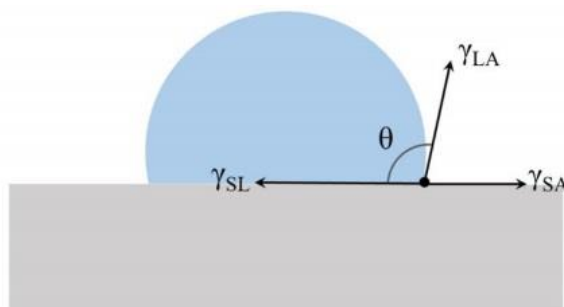
De acordo com Akbari e Antonini (2021) foi proposto pela primeira vez o conceito de ângulo de contato para uma gota de líquido em uma superfície sólida por Thomas Young, que assumiu a superfície sólida como ideal, plana, lisa e quimicamente homogênea. Posteriormente foram desenvolvidos outros modelos que levaram em consideração a topografia da superfície e a heterogeneidade, como os modelos de Wenzel e Cassie-Baxter.

Para uma superfície sólida homogênea e lisa, a equação de Young (Equação 7) é obtida através da minimização da energia de superfície que ocorre no equilíbrio de forças na linha de contato nas interfaces (HOCHUDT, 2019), conforme representado na Figura 10.

$$\gamma_{SA} + \gamma_{LA} \cos \theta = \gamma_{SL} \quad (7)$$

Em que γ_{SL} é a tensão superficial entre a fase sólido-líquido, γ_{SA} é a tensão superficial entre a fase sólido-ar, γ_{LA} é a tensão superficial entre a fase líquido-ar e θ é o ângulo de contato estático de Young.

Figura 10 - Ângulo de contato para uma gota de líquido em uma superfície sólida: representação do Modelo de Young.



Fonte: (HOCHUDDT, 2019).

Considerando os efeitos da rugosidade, tem-se para um sólido áspero dois modelos para o umedecimento: o modelo de Wenzel e o modelo de Cassie-Baxter, que relacionam o aumento da hidrofobicidade de uma superfície com o aumento da rugosidade (HOCHUDDT, 2019). O modelo de Wenzel (Figura 11a) foi proposto para justificar a influência da rugosidade na molhabilidade da superfície. O fator R_f representado pela área superficial específica de uma superfície rugosa ao longo da linha de contato aumenta as superfícies das interfaces sólido-líquido e sólido-ar (WENZEL, 1936).

Através deste modelo é possível observar que o efeito da rugosidade da superfície consiste em aumentar a hidrofobia das superfícies hidrofóbicas e a hidrofília de superfícies hidrofílicas (OLIVEIRA, 2011). A rugosidade e o ângulo de contato de uma superfície plana e de uma superfície rugosa são relacionados através da equação desenvolvida por Wenzel (Equação 8) (BURTON; BHUSHAN, 2006).

$$\cos \theta_w = R_f \cdot \cos \theta_0 \quad (8)$$

Onde, θ_w é o ângulo de contato de uma superfície áspera, θ_0 o ângulo de contato de uma superfície plana e R_f o fator de rugosidade da superfície áspera.

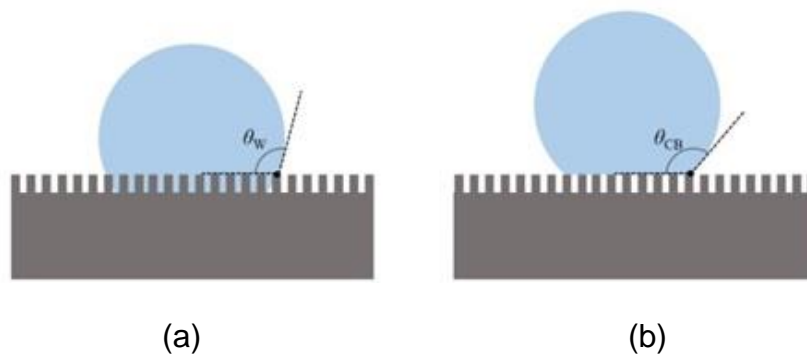
A área de interface sólido-líquido é maior para uma superfície rugosa que apresenta uma energia maior e é responsável pelo aumento do ângulo de contato para uma superfície hidrofóbica através da diminuição do ângulo de contato para uma superfície hidrofílica (BURTON; BHUSHAN, 2006).

No modelo de Cassie-Baxter (Figura 11b), conforme a rugosidade da superfície for aumentando, a gotícula não contorna mais toda a superfície e se deposita nos picos da rugosidade, formando pequenas porções de ar entre a gotícula e a superfície do sólido (CASSIE; BAXTER, 1944). A formação das porções de ar produz uma interface composta sólido-líquido-ar (JUNG; BHUSHAN, 2006). O modelo é representado pela equação 9.

$$\cos \theta_{CB} = f_{SL} \cdot \cos \theta_0 + (1 - f_{SL}) \quad (9)$$

Onde, θ_{CB} é o ângulo de contato de uma superfície heterogênea composta por sólido e ar e f_{SL} é a fração sólida em contato com líquido.

Figura 11 - Representação dos modelos para determinação de ângulo de contato de um sólido áspero: (a) Modelo de Wenzel e (b) Modelo de Cassier-Baxter.



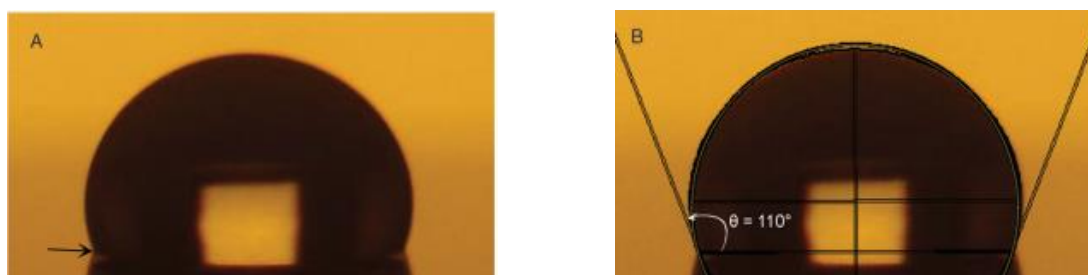
Fonte: (HOCHUDT, 2019).

Outro parâmetro associado à molhabilidade é a histerese de ângulo de contato, que caracteriza a facilidade ou dificuldade de uma gota deslizar (ou rolar) para fora de uma superfície. As superfícies super-hidrofóbicas possuem baixa histerese de ângulo de contato (BHUSHAN; JUNG, 2007; BURKARTER, 2010). A histerese do ângulo de contato resulta da diferença entre os ângulos de contato de avanço (anterior a gota) e recuo (posterior a gota), sendo uma medida da dissipação de energia durante o fluxo de uma gota em uma superfície sólida devido à aspereza e heterogeneidade da superfície (BHUSHAN; JUNG, 2011).

Para obter os ângulos de contato de avanço e recuo é necessária a inclinação da superfície que contém a gota até a iminência do seu deslizamento. O ângulo de avanço será o formado entre o líquido e a superfície sólida na região onde a gota avança e o ângulo de recuo será na região na qual a gota abandona a superfície (OLIVEIRA, 2011).

O estudo da molhabilidade pode ser realizado através de várias técnicas experimentais, sendo a elevação de um líquido em um capilar e o espalhamento de uma gota líquida sobre uma superfície sólida as mais conhecidas. A técnica da gota sésil é o método mais utilizado para medir o ângulo de contato (STALDER *et al.*, 2006), é um dos métodos mais simples, pois por meio de uma gota de líquido depositada em uma superfície lisa e horizontal, o ângulo de contato é medido entre a superfície sólida e a tangente do perfil da gota (ERBIL, 2014), conforme Figura 12.

Figura 12 - Imagens obtidas através do ensaio de ângulo de contato: a) Uma gota de água deionizada (5 μ L) em contato com uma superfície sólida; e b) Gota com ângulo de contato definido.



Fonte: (LAMOUR E HAMRAOUI, 2010).

A avaliação da sensibilidade do gesso à água é baseada na afinidade de sua superfície sólida com a água e pode ser medida pelo ângulo de contato. Lamour e Hamraoui (2010) enfatiza que a medição do ângulo de contato é uma técnica confiável para caracterizar interfaces sólido-líquido, e mais simples e acessível para medir a tensão superficial de superfícies sólidas.

Algumas pesquisas são realizadas para avaliar a resistência à ação da água no gesso e em seus derivados por meio da análise do ângulo de contato. Chen *et al.* (2022) estudaram blocos de gesso de dessulfuração de gás de combustão preparados usando polimetilhidrossiloxano (PMHS) como agente impermeabilizante e antiflorescência, gesso de dessulfuração de gás de combustão como matriz e cinzas

volantes como mistura mineral. A medição do ângulo de contato foi realizada para investigar a melhoria da resistência à água, testando as propriedades de superfície sólida de blocos de gesso.

Predajas *et al.* (2022) estudaram compósitos leves de gesso com propriedades térmicas e impermeáveis aprimoradas foram produzidos usando uma pasta concentrada contendo nanopartículas de poliestireno (NPS) como aditivo. A capacidade de impermeabilização das superfícies foi caracterizada pela técnica do ângulo de contato, que é visualmente quantificável pela medição do ângulo que forma uma gota de água com a superfície testada.

Ma *et al.* (2022) investigaram o efeito do acoplamento de agentes hidrofóbicos de cimento e organossilício na resistência à água do gesso fosfórico. Testes de ângulo de contato foram realizados para caracterizar a resistência à água do fosfogesso e entender o mecanismo de hidrofobicidade.

2.6 Avaliação da durabilidade

A durabilidade é um fator muito importante para o conhecimento de novos materiais em desenvolvimento ou aperfeiçoamento dos já existentes, e é uma propriedade dependente das condições do ambiente ao qual os componentes estarão expostos. A avaliação da durabilidade de um material é realizada através de sua exposição a condições que simulam sua utilização durante a vida útil. Os métodos mais utilizados para essa avaliação são: ensaio de durabilidade natural, ensaio de durabilidade em uso e ensaio de durabilidade acelerada. A diferença entre esses métodos está relacionada ao custo, tempo de resposta e confiabilidade (DIAS, 2005).

- Ensaio de durabilidade natural: os materiais são expostos a condições as quais serão submetidos durante sua utilização. Uma vantagem de seu emprego é a proximidade com as condições do material, porém é um ensaio lento que necessita de um tempo mais longo de exposição aos fatores de degradação para que os agentes possam atuar no material (FARIAS FILHO, 2007).
- Ensaio de durabilidade em uso: submete o material às condições de exposição real e desta forma, é considerado o ensaio mais eficiente para avaliar a durabilidade. Considera o componente interagindo com outros elementos construtivos permitindo uma avaliação sistemática do desempenho do material,

requerendo um longo prazo para obtenção dos resultados (FARIAS FILHO, 2007).

- Ensaio de durabilidade acelerado: simula as condições de exposição de forma mais próxima possível do uso real do material e sua exposição com elevada intensidade a aos agentes de degradação, através de uma variação de temperatura e umidade relativa no ambiente, possibilitando a obtenção de resultados a curto prazo (FARIAS FILHO, 2007).

Algumas pesquisas foram realizadas com o objetivo de avaliar a durabilidade dos materiais à base de gesso sob diferentes formas de avaliação e utilização. Entretanto, não há consenso em literatura sobre uma metodologia padrão com número e tempo de duração dos ciclos para o estudo da durabilidade através do envelhecimento natural em materiais à base de gesso.

Rodrigues *et al.* (2022) avaliaram as propriedades do gesso beta utilizado para a produção de elementos de vedação verticais, com adição de massa hidrorrepelente e avaliação por envelhecimento natural quando exposto às intempéries. Os corpos de prova foram submetidos a períodos de exposição de 30, 60, 90, 120 e 150 dias. Os resultados obtidos mostraram que após a exposição, as propriedades mecânicas avaliadas (dureza superficial e resistência à compressão axial) não sofreram grandes alterações com valores ainda dentro das recomendações da norma, inclusive aos 150 dias de envelhecimento natural, indicando a eficácia da adição do hidrorrepelente à massa.

Durgun (2020) estudou o efeito de ciclos de umedecimento-secagem em rebocos de gesso contendo pedra-pomes basáltica moída (GBP) e fibras de polipropileno (PP). Nas amostras foram aplicados 25 ciclos de umedecimento-secagem para realizar o envelhecimento acelerado. Os resultados mostraram que, GBP teve efeitos negativos nas propriedades mecânicas das amostras que tinham uma perda de resistência à compressão de até 7 MPa, que variava dependendo do seu conteúdo GPB.

Por outro lado, a adição de GBP melhorou as propriedades de isolamento térmico. Os coeficientes de condutividade térmica diminuíram de 0,580 W/mK para 0,406 W/mK. A adição de fibra de PP aumentou a resistência à flexão da amostra de referência em até aproximadamente 21,5% e a resistência à flexão das amostras contendo GBP em até 14%. Além disso, a adição de PP também reduziu os efeitos

negativos dos ciclos de umedecimento-secagem que, por sua vez, diminuíram a perda de resistência entre 5,5% e 7%.

Pedreño-Rojas *et al.* (2019) simularam os efeitos que, a longo prazo, a exposição atmosférica de compósitos de resíduos de madeira e gesso teriam. Para isso, os gessos foram submetidos a 5, 10 e 15 ciclos de umedecimento-secagem em câmara climática. Cada ciclo foi executado em um período de 168h (7 dias).

Os resultados mostraram que o aumento da porcentagem de resíduos de madeira adicionados ao compósito levou a redução das propriedades mecânicas em relação ao material de referência. Além disso, observou-se que, em todos os casos, o aumento do número de ciclos de umedecimento-secagem levou a uma diminuição do comportamento mecânico em relação aos que não foram submetidos ao processo de envelhecimento (0 ciclos). Apesar da degradação superficial dos resíduos de madeira, a principal causa da perda de resistência dos compósitos foi a transformação da estrutura cristalina da matriz de gesso após o processo de envelhecimento.

Belayachi, Hoxha e Slaimia (2016) investigaram a durabilidade de um compósito fibra de palha-gesso exposto ao envelhecimento acelerado por ciclos de umedecimento-secagem e congelamento-descongelamento, propostos para isolamento de edifícios. O teste de congelamento-descongelamento consistiu em expor as amostras a um ciclo entre -10 °C e 40 °C usando uma câmara climática (-12 °C a 60 °C). Foram realizados 5, 20 e 40 ciclos de congelamento-descongelamento de 12 h cada. O ensaio de secagem-umedecimento teve duração de 72 h (3 dias): 1 h de imersão em água destilada a 20 °C e 71 h de secagem natural para deixar nas condições normais de uso do material. As amostras foram expostas a 5, 20 e 40 ciclos.

Os resultados permitiram concluir que as condições de congelamento-descongelamento utilizadas tiveram apenas um ligeiro efeito negativo no comportamento do compósito e que a alteração significativa das propriedades se deve ao envelhecimento por umedecimento-secagem. O material tem melhores propriedades no estado não envelhecido, mas perde seu desempenho em condições de longo prazo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Neste estudo, foram empregados os seguintes materiais: gesso de fundição comercial, aditivo cristalizante, cal hidratada, diatomita, modificador a base de silano, etanol anidro e água.

O gesso utilizado foi adquirido no mercado como gesso de fundição para construção civil.

O cristalizante foi fornecido pelo fabricante e consiste em um aditivo em pó que tem uso consolidado na impermeabilização de concretos, argamassas e rejuntas cimentícios. Segundo o fabricante, o cristalizante é constituído de pozolana, sais solúveis e outros compostos químicos ativos, além de uma fórmula protegida com segredo industrial. O cristalizante reage com o cimento Portland durante a hidratação, dando origem a substâncias minerais que bloqueiam a rede capilar, proporcionando elevada capacidade de impermeabilização. A dosagem recomendada para uso em concreto é de 8% de aditivo em relação a massa de cimento, de acordo com o fabricante.

A cal hidratada utilizada foi do tipo CH-I de acordo com NBR 7175 (ABNT, 2003), adquirida no mercado. Foi empregada nas misturas com objetivo de disponibilizar uma fonte de hidróxido de cálcio para reação com compostos ativos do cristalizante.

A diatomita utilizada é preparada e comercializada pelo Labsynth. No tratamento da diatomita foi utilizado um modificador a base de silano, o octiltriétoxissilano, e etanol anidro como solvente.

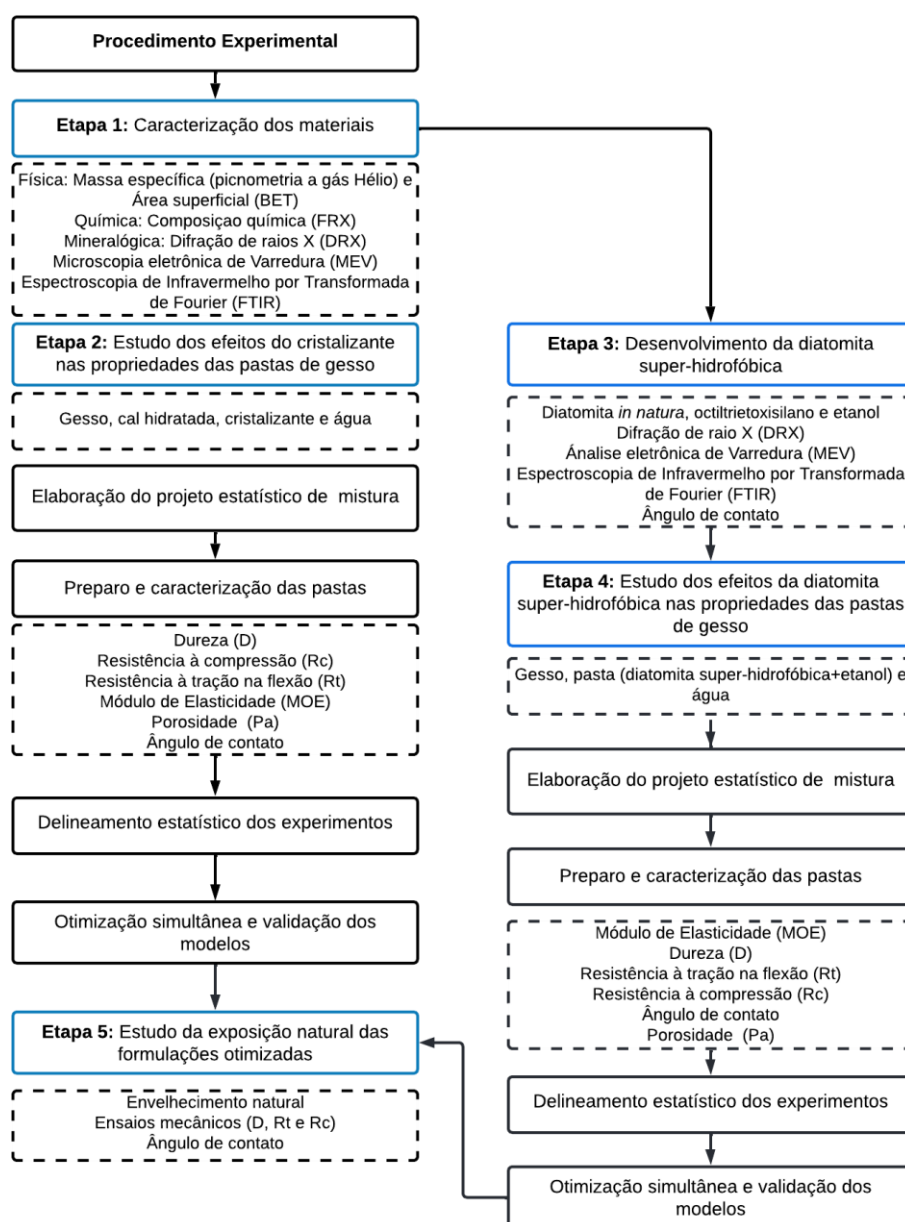
O modificador a base de silano, o octiltriétoxissilano, foi comercializado pela Sigma-Aldrich na forma líquida. Segundo o fabricante a densidade é de 0,88g/mL a 25 °C, o produto é um alcóxido organossilano com quatro cadeias laterais de éster etílico e fornece um revestimento hidrofóbico com baixa energia de superfície, apresentando ângulo de contato com a água na faixa de 150 a 170°. Sua fórmula molecular é $C_{14}H_{32}O_3Si$.

Como solvente foi utilizado o etanol absoluto etílico anidro 99,3° INPM adquirido no mercado. A água utilizada passou por tratamento de ionização.

3.2 Métodos

O presente estudo experimental foi composto por cinco etapas (Figura 13): a) caracterização dos materiais; b) estudo dos efeitos do cristalizante nas propriedades de pastas de gesso; c) desenvolvimento da diatomita super-hidrofóbica; d) estudo dos efeitos da diatomita super-hidrofóbica nas propriedades de pastas de gesso e por fim; e) estudo da exposição natural das formulações otimizadas.

Figura 13 – Fluxograma do programa experimental.



Fonte: (A AUTORA).

3.2.1 Etapa 1: Caracterização dos materiais

A avaliação dos materiais particulados gesso, cristalizante, cal hidratada e diatomita (*in natura*), que compõem as formulações do projeto experimental foi realizada através de caracterização física, química e mineralógica. Os materiais foram submetidos à microscopia eletrônica de varredura (MEV) e à espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

3.2.1.1 Caracterização física

As densidades dos materiais particulados foram determinadas por meio da picnometria a gás hélio, utilizando um picnômetro *Micromeritics AccuPyc II 1340*. Neste ensaio utilizou-se o pó passante das amostras dos materiais (gesso, diatomita, cal hidratada e cristalizante) em peneira com malha de 150 μm . As amostras de gesso e diatomita foram colocadas na estufa a 45 °C para a estabilização da massa.

As áreas superficiais específicas dos materiais (gesso, diatomita, cal hidratada e cristalizante) foram determinadas por meio do método B.E.T (*Brunauer, Emmett, Teller*) utilizando um analisador de área superficial da *Micromeritics*, modelo Gemini VII. As amostras foram secas em atmosfera com nitrogênio gasoso durante 24 horas a 50 °C.

3.2.1.2 Composição química

As composições químicas dos materiais (gesso, diatomita, cal hidratada e cristalizante) foram determinadas por meio da técnica de fluorescência de raios-X (FRX), na forma de óxidos, utilizando um espectrômetro de fluorescência de raios-X, marca PAnalytical, modelo MiniPal4. As amostras de gesso e diatomita foram colocadas na estufa a 45°C para a estabilização da massa. Com essa análise foi realizada a identificação dos elementos químicos que compõem cada amostra.

3.2.1.3 Composição mineralógica

A identificação das fases mineralógicas presentes nos materiais particulados foi feita por meio da difração de raios-X (DRX). Para esta análise, foi utilizado um difratômetro de raios-X Bruker, modelo D2 Phaser, com tubo de alvo de cobre de 30 kV e 10 mA, sem sistema de filtragem com monocromador secundário. Os espectros de difração foram obtidos na faixa de 2θ de 5° a 90°, no modo contínuo, à taxa de 0,1°/s. As fases presentes nas amostras foram identificadas com auxílio do programa

computacional *DIFFRAC plus-EVA*, com base de dados COD (*Crystallography Open Database*). Neste ensaio, utilizou-se o pó passante dos materiais particulados em peneira com malha de 150 μm . As amostras de gesso e diatomita foram colocadas na estufa a 45 °C para a estabilização da massa.

3.2.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada para obtenção das características microestruturais, bem como para a observação da morfologia dos grãos que constituem os materiais particulados. Essa análise foi realizada em um microscópio TESCAN, modelo Vega 3 LMU, com tensão de 20 kV e detector de elétrons secundário (SE). As amostras foram metalizadas com ouro e posicionadas em um stub com uma fita de carbono para a aquisição das imagens. Para as análises químicas pontuais, foi utilizado o detector EDS (Energy Dispersive X-ray Detector, EDX ou EDS).

3.2.1.5 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi uma técnica empregada para determinação de grupos funcionais e estudo de conformação e estrutura de compostos, permitindo também a obtenção do espectro vibracional completo das moléculas. As análises de FTIR foram realizadas em amostras sólidas de cada material particulado misturadas a 120 mg de KBr e prensadas em forma de pastilha com pressão de 60 Bares. As espectroscopias foram feitas em um Espectrômetro IRPrestige-21 da Shimadzu. Foram utilizadas 16 varreduras com a amplitude de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} .

3.2.1.6 Determinação da consistência normal e do tempo de pega do gesso

O Índice de consistência normal do gesso empregado foi determinado conforme procedimento da NBR 12128 (ABNT, 2019). O método consiste em tomar inicialmente uma amostra de 300 gramas de gesso que deve ser reduzida até que a consistência seja considerada normal quando for obtida uma penetração de (30 ± 2) mm. A quantidade de água é fixada em 150 g e os resultados são expressos pela razão entre as massas de água e de gesso.

Os tempos de início e fim de pega do gesso foram determinados utilizando-se o procedimento também descrito na NBR 12128 (ABNT, 2019). O método consiste na determinação do tempo de início e fim de pega sendo os resultados expressos em minutos e segundos, contados a partir da mistura do gesso com a água até o instante em que a agulha do aparelho de Vicat estacionou a 1 mm da base do equipamento (início de pega) e até o instante em que a agulha não deixou impressões na superfície das pastas (fim de pega).

3.2.2 Etapa 2: Estudo dos efeitos do cristalizante nas propriedades da pasta de gesso

3.2.2.1 Projeto estatístico de mistura

Para esta etapa foi gerado um projeto estatístico de mistura para o estudo dos efeitos do cristalizante nas propriedades da pasta de gesso, sendo obtidas formulações por meio do *software Design-expert®* com auxílio do algoritmo *I-Optimal Design*. Inicialmente foram determinados os limites mínimos e máximos das frações mássicas dos quatro componentes das misturas: gesso, cal hidratada, cristalizante e água. A Tabela 1 apresenta os limites mínimos e máximos das frações mássicas do cristalizante e da cal hidratada.

Tabela 1 - Fração mássica mínima e máxima para os ingredientes (gesso, cal hidratada, cristalizante e água) constituintes do projeto de mistura.

Material	Níveis	
	Mínimos	Máximos
X_G = Fração mássica de gesso	0,45	0,60
X_{CHI} = Fração mássica de cal hidratada CH-I	0,00	0,18
X_C = Fração mássica da cristalizante	0,00	0,05
X_{H_2O} = Fração mássica de água	0,36	0,46

Fonte: (A AUTORA).

Os limites foram definidos a partir de testes preliminares realizados para que todas as misturas possuíssem proporções adequadas para viabilizar à moldagem, uma vez que, não foram encontrados na literatura, estudos relacionados à utilização de cristalizante em pastas de gesso. Vale salientar, que a cal hidratada foi empregada

nas misturas com objetivo de disponibilizar uma fonte de hidróxido de cálcio para reação com compostos ativos do cristalizante.

A partir da definição dos limites apresentados na Tabela 1 foram estabelecidas vinte e três formulações de base para o projeto de mistura no *software Design-Expert®* que são apresentadas na Tabela 2 com suas respectivas frações mássicas, relação água/gesso, relação cal hidratada/gesso e relação cristalizante/cal hidratada.

Tabela 2 - Formulações do projeto estatístico de mistura para o estudo dos efeitos do cristalizante nas propriedades de pastas de gesso.

Formulações	Frações mássicas				X_{H_2O}/X_G	X_{CHI}/X_G	X_C/X_{CHI}
	X_G	X_C	X_{CHI}	X_{H_2O}			
1, 6, 11, 15 e 19	0,5220	0,0240	0,0500	0,4040	0,7739	0,0958	0,4800
2	0,4858	0,0000	0,1329	0,3813	0,7849	0,2735	0,0000
3 e 4	0,5358	0,0000	0,1042	0,3600	0,6719	0,1945	0,0000
5	0,4525	0,0456	0,0877	0,4143	0,9156	0,1938	0,5196
7, 22	0,5084	0,0500	0,0000	0,4416	0,8687	0,0000	0,0000
8 e 18	0,4500	0,0299	0,0601	0,4600	1,0222	0,1336	0,4966
9	0,4500	0,0000	0,1225	0,4275	0,9499	0,2723	0,0000
10	0,5900	0,0500	0,0000	0,3600	0,6102	0,0000	0,0000
12	0,5400	0,0000	0,0000	0,4600	0,8519	0,0000	0,0000
13	0,4500	0,0129	0,1771	0,3600	0,8000	0,3937	0,0725
14	0,4595	0,0500	0,1191	0,3714	0,8084	0,2591	0,4200
16	0,5071	0,0500	0,0829	0,3600	0,7099	0,1634	0,6034
17	0,4816	0,0500	0,0434	0,4250	0,8825	0,0901	1,1519
20	0,6000	0,0000	0,0000	0,4000	0,6667	0,0000	0,0000
21	0,4979	0,0000	0,0421	0,4600	0,9238	0,0845	0,0000
23	0,5717	0,0254	0,0429	0,3600	0,6297	0,0751	0,5928
Mínimo	0,4500	0,0000	0,0000	0,3600	0,6102	0,0000	0,0000
Máximo	0,6000	0,0500	0,1771	0,4600	1,0222	0,3937	1,1519

Obs.: As séries 1, 6, 11, 15 e 19 correspondem a formulação do centroide e as séries, 3 e 4, 7 e 22 e 8 e 18 representam a repetição de pontos no design.

Fonte: (A AUTORA).

Das séries geradas, foram adotadas dezesseis formulações para estimar os coeficientes dos termos no modelo e mais sete formulações adicionais foram incluídas com o objetivo de aprimorar as estimativas dos coeficientes do modelo, da falta de ajuste e oferecer suporte à otimização, fornecendo uma estimativa de erro puro por meio da repetição do centróide e de pontos selecionados estrategicamente.

Este projeto estatístico foi o ponto de partida inicial para o estudo proposto. As respostas experimentais deste estudo foram a resistência à compressão (R_c), resistência à tração na flexão (R_T), dureza superficial (D), módulo de elasticidade dinâmico (MOE), porosidade (η) e ângulo de contato (θ_c).

Após as análises dos resultados obtidos a partir desse projeto estatístico e observado o efeito positivo do aumento da fração mássica de cristalizante nas pastas de gesso para o aumento do ângulo de contato, foi gerado um novo projeto estatístico com o intuito de aumentar a fração mássica de cristalizante nas formulações e alcançar maiores ângulos de contato. Este projeto estatístico foi utilizado para realização da otimização múltipla e validação dos dados.

Foram estabelecidos novos limites para as frações mássicas dos materiais, conforme é apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 - Fração mássica mínima e máxima para os ingredientes (gesso, cal hidratada, cristalizante e água) constituintes do projeto de mistura.

Material	Níveis	
	Mínimos	Máximos
X_G = Fração mássica de gesso	0,30	0,57
X_{CHI} = Fração mássica da cal hidratada CH-I	0,00	0,30
X_C = Fração mássica da cristalizante	0,00	0,20
X_{H_2O} = Fração mássica de água	0,38	0,48

Fonte: (A AUTORA).

Foram geradas vinte e três formulações de base para o projeto de mistura que são apresentadas na Tabela 4 com suas respectivas frações mássicas, relação água/gesso (X_{H_2O}/X_G), relação água/materiais secos (X_{H_2O}/X_S), relação cal hidratada/gesso (X_{CHI}/X_G) e relação cristalizante/cal hidratada (X_C/ X_{CHI}). A resposta experimental deste estudo foi o ângulo de contato (θ_c).

Tabela 4 - Formulações do projeto estatístico de mistura para o estudo dos efeitos do cristalizante nas propriedades de pastas de gesso.

Formulações	Frações mássicas							
	X _G	X _C	X _{CHI}	X _{H2O}	X _{H2O} /X _G	X _{H2O} /X _S	X _{CHI} /X _G	X _C /X _{CHI}
1	0,3000	0,1984	0,0216	0,4800	1,6000	0,9231	0,0720	9,1852
2	0,4581	0,1274	0,0345	0,3800	0,8295	0,6129	0,0754	3,6894
3	0,3000	0,0120	0,3000	0,3880	1,2933	0,6340	1,0000	0,0400
4	0,5392	0,0000	0,0808	0,3800	0,7047	0,6129	0,1498	0,0000
5 e 16	0,4624	0,0576	0,0000	0,4800	1,0380	0,9231	0,0000	0,0000
6	0,4679	0,0000	0,1521	0,3800	0,8121	0,6129	0,3251	0,0000
7,14,15 e 19	0,4067	0,0700	0,1067	0,4167	1,0246	0,7143	0,2623	0,6562
8	0,3182	0,0777	0,2241	0,3800	1,1941	0,6129	0,7041	0,3466
9	0,3211	0,0000	0,1989	0,4800	1,4951	0,9231	0,6197	0,0000
10 e 11	0,3000	0,1082	0,1534	0,4384	1,4613	0,7806	0,5112	0,7057
12	0,5468	0,0732	0,0000	0,3800	0,6949	0,6129	0,0000	0,0000
13	0,5674	0,0000	0,0000	0,4326	0,7626	0,7626	0,0000	0,0000
17	0,4337	0,0000	0,0863	0,4800	1,1068	0,9231	0,1990	0,0000
18	0,3906	0,2000	0,0000	0,4094	1,0484	0,6933	0,0000	0,0000
20	0,3906	0,2000	0,0000	0,4094	1,0484	0,6933	0,0000	0,0000
21	0,3885	0,0000	0,2315	0,3800	0,9782	0,6129	0,5960	0,0000
22 e 23	0,3331	0,1667	0,1202	0,3800	1,1409	0,6129	0,3610	1,3863
Mínimo	0,3000	0,0000	0,0000	0,3800	0,6949	0,6129	0,0000	0,0000
Máximo	0,5674	0,2000	0,3000	0,4800	1,6000	0,9231	1,0000	9,1852

Obs.1: As séries 7, 14, 15 e 19 correspondem a formulação do centroide e as séries, 5 e 16, 10 e 11 e 22 e 23 representam a repetição de pontos no design.

Fonte: (A AUTORA).

3.2.2.2 Produção e caracterização das pastas de gesso com adição do cristalizante

Esta etapa do programa experimental envolveu a produção dos corpos de prova utilizando os materiais previamente dosados em relação à massa de gesso. As amostras foram avaliadas por meio de ensaios mecânicos e de determinação da porosidade e ângulo de contato, com o objetivo de compreender os efeitos das adições nestas propriedades do gesso conformado.

a) Produção das pastas de gesso

Todo gesso empregado na produção das pastas, foi passado na peneira com abertura de malha de 2 mm com o auxílio de um pincel.

Nessa etapa, foram utilizados os seguintes materiais: gesso de fundição, cal hidratada CH-I, cristalizante e água. Corpos de prova de gesso foram moldados através do procedimento convencional, conforme metodologia da NBR 12129 (ABNT, 2019).

Inicialmente, os materiais particulados foram homogeneizados manualmente. Em seguida, a mistura homogênea dos materiais particulados foi polvilhada sobre a água por um minuto, permanecendo em repouso por mais dois minutos. Após o período de repouso, os materiais foram continuamente misturados por um minuto. Em seguida, a pasta foi transferida rapidamente para moldes prismáticos com dimensões de (40 x 40 x 160) mm³.

Após o início da pega do gesso, a superfície da amostra foi nivelada com uma espátula, sem alisar. Após o completo endurecimento da pasta, foi realizado o desmolde. Após 24 horas da moldagem, os corpos de prova foram colocados e mantidos em uma estufa a 45 °C até atingir constância de massa. A Figura 14 apresenta as amostras moldadas com adição do cristalizante. Em seguida, os corpos de prova foram submetidos aos ensaios mecânicos (*MOE*, *D*, *R_T* e *R_C*), à determinação da porosidade (η) e do ângulo de contato (θ_c).

Figura 14 - Corpos de prova moldados com o aditivo cristalizante.



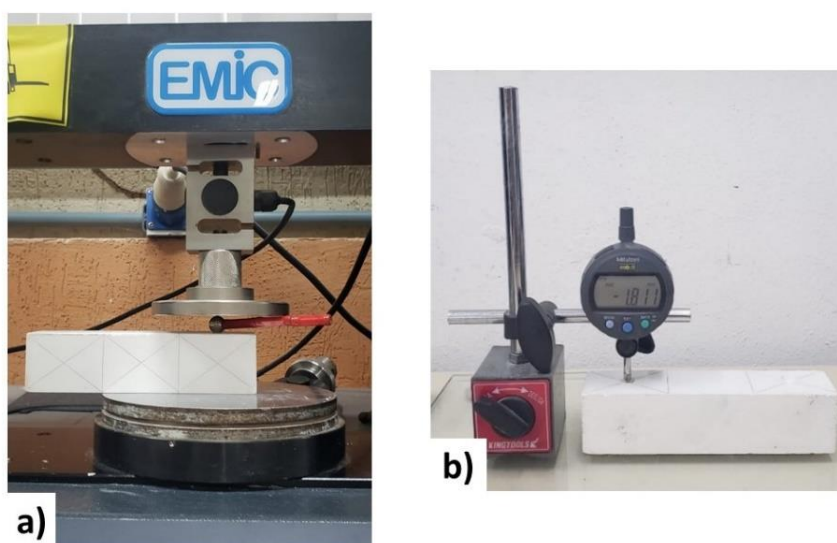
Fonte: (A AUTORA).

b) Caracterização mecânica

Os ensaios mecânicos foram realizados nos corpos de prova após a estabilização de suas massas que ocorreu após 8 dias em estufa a 45 °C. Para cada formulação dos projetos estatísticos das etapas 2 e 4, foram moldados e ensaiados três corpos de prova e o valor médio obtido das propriedades avaliadas foram utilizados nas análises estatísticas.

A determinação da dureza superficial nas amostras prismáticas com adição do cristalizante ($40 \times 40 \times 160$) mm³ e com adição de diatomita tratada ($25 \times 25 \times 90$) mm³, foi realizada de acordo com o procedimento da NBR 12129 (ABNT, 2019), com adaptações. A dureza dos corpos de prova foi determinada em uma prensa universal de ensaios INSTRON, modelo 23-5D, com célula de carga de 5 kN (Figura 15a).

Figura 15 – Ensaio para determinação da dureza superficial das amostras: a) máquina universal de ensaios INSTRON; e b) aferição da profundidade de impressão com um relógio comparador digital.



Fonte: (A AUTORA).

Foram selecionadas as duas faces laterais opostas de cada amostra para realização do ensaio e cada uma delas foi dividida em três regiões iguais (aproximadamente cúbicas). O ensaio foi realizado nas duas regiões próximas às extremidades de cada face. Cada região determinada nas faces da amostra terá no centro de sua superfície uma esfera de aço. A esfera de aço duro ($\varnothing = 10,2$ mm), foi mantida sob a aplicação de uma carga inicial de 50 N por 2 s e, em seguida, sob a carga de 500 N durante 15 s.

O procedimento foi repetido nas duas regiões das extremidades de cada superfície lateral selecionada. A aferição da profundidade de impressão da esfera foi feita com um relógio comparador digital (Figura 15b) com resolução de 0,001 mm. A Equação 10 foi empregada no cálculo da dureza (D), em N/mm².

$$D = \frac{F}{\pi \times \varnothing \times t} \quad (10)$$

Sendo, F a carga em N, \varnothing o diâmetro da esfera em mm e t a média da profundidade de impressão em mm.

O ensaio de resistência à tração na flexão foi realizado de acordo com adaptações da NBR 13.279 (ABNT, 2005) em uma máquina universal de ensaios INSTRON, modelo 23-5D, com célula de carga de 5 kN (Figura 16), após a estabilização de massa das amostras.

Figura 16 - Ensaio de resistência à tração na flexão.



Fonte: (A AUTORA).

A resistência à tração na flexão do corpo de prova foi determinada utilizando-se a flexão de três pontos. Os ensaios de flexão foram realizados com espaçamento entre apoios de 100 mm para os corpos de prova com cristalizante e de 56 mm para os corpos de prova com diatomita tratada. A taxa de carregamento foi de 50 kN/s. A tensão de flexão é a tensão máxima suportada pelo corpo de prova durante a realização do ensaio e foi calculada por meio da Equação 11.

$$R_T = \frac{1,5 \cdot F_t \cdot L}{W \cdot e^2} \quad (11)$$

Sendo, R_T é a resistência à tração na flexão em MPa, F_t é a força máxima aplicada no centro do corpo de prova, W é a largura, e é a espessura e L é o vão.

O ensaio de resistência à compressão foi realizado de acordo adaptações da NBR 13.279 (ABNT, 2005) em uma máquina universal de ensaios INSTRON, modelo 23-200, com célula de carga de 200 kN (Figura 17), após a estabilização de massa das amostras. Para cada formulação dos projetos estatísticos das etapas 2 e 4, foram moldados e ensaiados três corpos de prova e o valor médio obtido da resistência à compressão foi utilizado nas análises estatísticas.

Figura 17 - Ensaio de resistência à compressão.



Fonte: (A AUTORA).

Para determinar a resistência à compressão das amostras, foi aplicada uma carga axial em ambas as partes do corpo de prova prismático, rompido à flexão. Dessa forma, cada corpo de prova possui um valor médio de resistência à compressão definido. A resistência mecânica à compressão da amostra é definida como o valor máximo de tensão suportada durante o ensaio, calculado por meio da Equação 12. A taxa de carregamento utilizada foi de 500 N/s.

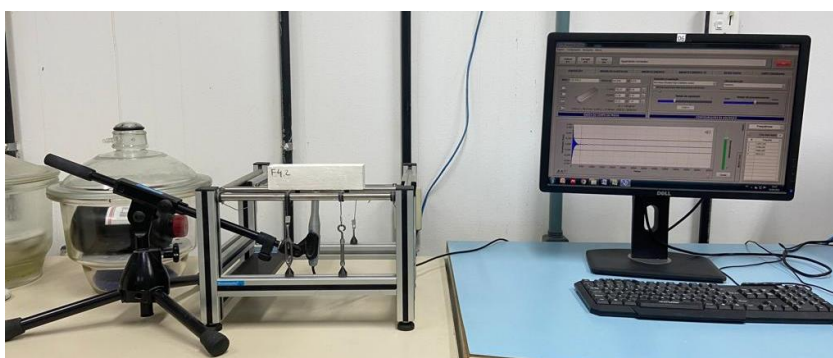
$$R_c = \frac{F_c}{A_s} \quad (12)$$

Sendo, R_c é a resistência à compressão (MPa), F_c é a força máxima aplicada em N e A_s é a área da seção transversal do corpo de prova mm^2 .

O módulo de elasticidade das amostras foi definido pelo método dinâmico de frequência de vibração natural utilizando o equipamento Sonelastic (Figura 18), marca ATCP, modelo AS-BC. Inicialmente as amostras foram preparadas com secagem em estufa a 45°C para estabilização de suas massas. Para iniciar o ensaio foram necessários alguns dados iniciais como: a massa das amostras, o coeficiente de Poisson e as dimensões do corpo de prova.

Para cada uma das amostras foram determinados o comprimento (L), largura (W) e espessura (e), em milímetro e sua massa em gramas. O valor utilizado para o coeficiente de Poisson foi 0,20 (BRANDÃO, 2015). O cálculo do módulo de elasticidade foi realizado pelo software do equipamento, conforme procedimentos da ASTM E 1876:2015 e ASTM-C215:2014.

Figura 18 - Ensaio de módulo de elasticidade dinâmico no equipamento Sonelastic.



Fonte: (A AUTORA).

c) Porosidade

A porosidade dos corpos de prova de gesso foi determinada empregando-se a Equação 13.

$$\eta = \left(1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_{real}} \right) \cdot 100 \quad (13)$$

Sendo: η a porosidade, ρ_{ap} a densidade aparente e ρ_{real} a densidade real do corpo de prova.

A densidade aparente expressa a razão entre a massa do corpo de prova e seu volume e foi determinada através da Equação 14.

$$\rho_{ap} = \frac{m_{cp}}{V_{ap}} \quad (14)$$

Sendo, m_{cp} a massa da amostra aferida em uma balança e V_{ap} o volume aparente da amostra dado em função das dimensões médias de três medidas para largura, espessura, e comprimento de cada corpo de prova.

Para a determinação da densidade real foi realizado o ensaio de picnometria a gás hélio para cada amostra utilizando um picnômetro *Micromeritics*, modelo Accu Pyc II 1340. As amostras foram preparadas após a realização dos ensaios mecânicos, através de moagem para obter um pó passante em peneira de malha de 150 μm , que foi colocado em estufa a 45°C para estabilização da massa. Após a estabilização da massa, as amostras foram retiradas da estufa e deixadas à temperatura ambiente para esfriar. Em seguida, foram conduzidas ao picnômetro para realizar a determinação da densidade real.

d) Ângulo de contato

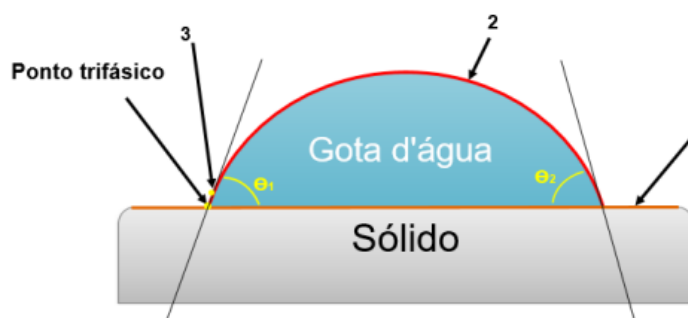
A determinação do ângulo de contato (θ_c) foi realizada por meio da técnica da gota séssil (VEDOVATTO, 2020). Os corpos de prova de gesso prismáticas moldados com cristalizante (40 x 40 x 160) mm^3 e com diatomita tratada (25 x 25 x 90) mm^3 foram ensaiados após a estabilização de suas massas em estufa a 45 °C.

Inicialmente, uma gota de água com volume de 100 μl foi depositada sobre a superfície das amostras enquanto foram gravados vídeos em resolução 4K (3840 x 2160 pixels) utilizando um iPhone com câmera dupla de 12 megapixels. O vídeo registrava o contato inicial da gota com a superfície sólida e sua completa absorção, a fim de gerar imagens que permitissem a medição do ângulo de contato. As imagens geradas da gota na superfície das amostras foram carregadas no *software ImageJ* que dispõe de um *plugin* que possibilita a medição do ângulo de contato.

A gota d'água foi depositada nas superfícies laterais e na superfície inferior do corpo de prova e a medida do ângulo de contato (Figura 19) foi realizada nos dois pontos trifásicos entre a intersecção da reta que tangencia a gota e a superfície do sólido. Dessa forma, foi considerado o valor para θ_c da superfície analisada, o valor médio entre θ_1 e θ_2 . O valor do θ_c utilizado nas análises estatísticas para os corpos de prova foi o valor médio entre os ângulos de contato das superfícies da amostra,

definidos no momento inicial de contato entre a gota e a superfície da amostra, ou seja, quando $t = 0$ s.

Figura 19 - Definição do ângulo de contato por meio do método da gota séssil.



Fonte: (VEDOVATTO, 2020).

3.2.2.3 Delineamento estatístico

Os resultados foram analisados utilizando o *software Design Expert®*. A correlação linear entre variáveis (Equação 15) foi o primeiro parâmetro analisado. A correlação linear r é um parâmetro estatístico que varia entre -1 e 1. Se o valor de r é positivo indica que o aumento no valor de uma variável está associado ao aumento no valor da outra variável. Já quando r é negativo implica que o aumento no valor de uma variável está associado à redução no valor da outra variável. Valores de $|r|$ próximos a 1, indica que há forte correlação linear entre as variáveis envolvidas, e ao se aproximar de zero, indica baixa dependência linear entre as variáveis envolvidas.

$$r = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N \frac{(x_i - \bar{x})}{S_x} \cdot \frac{(y_i - \bar{y})}{S_y} \quad (15)$$

Em que r é a correlação linear entre as variáveis x e y , N representa o número de pares x e y , x_i e y_i das i -ésimas variáveis x e y , \bar{x} e \bar{y} são as médias dos valores x e y , S_x e S_y são os desvios padrão dos valores x e y , respectivamente.

Optou-se por utilizar o modelo Scheffé de segunda ordem (Equação 16) para se ajustar aos dados experimentais. Os modelos de segunda ordem foram reduzidos utilizando o método de eliminação de retrocesso e o critério de informação Akaike.

$$\hat{y} = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \sum_{i < j}^k \sum \beta_{ij} x_i x_j \quad (16)$$

Em que \hat{y} é o valor previsto para resposta experimental, β_0 é a interceptação da superfície de resposta, β_j , β_{ij} e β_0 são os coeficientes do modelo, x_i e x_j são os níveis dos fatores.

Os parâmetros R^2 , R_{adj}^2 e R_{pred}^2 , os modelos e sua significância de falta de ajuste ($\alpha=0,05$), foram utilizados para avaliar a qualidade de ajuste dos modelos. Além disso, foi efetuada uma análise da distribuição de resíduos para verificar a normalidade dos dados e para a tomada de decisões.

O parâmetro estatístico R^2 (Equação 17) expressa o quanto o modelo foi capaz de representar os dados experimentais obtidos. O R^2_{adj} (Equação 18) é um fator de correlação mais eficiente para avaliar a precisão dos modelos e leva em consideração o número de parâmetros do modelo (p) e o grau de liberdade dos valores experimentais observados em relação aos valores teóricos previstos pelos modelos. Já o R^2_{pred} é uma medida da precisão do modelo em prever uma medida (Equação 19). Quanto mais esses parâmetros se aproximam de 1, mais o modelo se aproxima dos seus resultados experimentais. O valor de R^2 ajustado deve ser o mais próximo possível do R^2 e a diferença entre eles não deve ser maior que 0,2 para ser considerado um modelo representativo.

$$R^2 = \frac{SSR}{SST} \quad (17)$$

$$R^2_{ajustado} = 1 - \frac{SSE/(N - p)}{SST/(N - 1)} \quad (18)$$

$$R^2_{pred} = 1 - \frac{SST}{SST + SSE} \quad (19)$$

$$SST = \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2 \quad (20)$$

$$SSE = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (21)$$

$$SSR = SST - SSE \quad (22)$$

Sendo SST (Equação 20) a soma total dos quadrados dos desvios dos valores experimentais em relação à média experimental, y_i o i -ésimo valor experimental, \bar{y}_i a média dos valores experimentais, SSE (Equação 21) a soma dos quadrados dos desvios dos valores experimentais em relação ao valor previsto pelo modelo, N o número de resultados experimentais, \hat{y}_i o i -ésimo valor previsto pelo modelo e SSR (Equação 22) a soma dos quadrados dos desvios devido ao modelo.

O parâmetro estatístico valor-F determinado conforme a Equação 23 pode ser comparado com o F crítico obtido conforme a distribuição de Fisher-Snedecor (MAGALHÃES; DE LIMA, 2002), de acordo com o nível de significância adotado, com grau de liberdade da soma dos quadrados dos desvios devido ao modelo e com o grau de liberdade da soma dos quadrados dos desvios dos valores experimentais em relação ao valor previsto pelo modelo. São considerados apropriados os modelos que apresentarem valor de F superior ao crítico.

$$F = \frac{SSR/(p - 1)}{SSE/(N - p)} \quad (23)$$

3.2.2.4 Otimização simultânea e validação dos modelos

A otimização simultânea foi realizada por meio do software *Design-Expert*®, utilizando os conceitos da função de desejabilidade, obtendo-se, dessa forma, as formulações ideais, considerando as propriedades desejadas para as pastas de gesso.

Para validar os modelos e a otimização múltipla das pastas de gesso nas etapas 2 e 4, a fim de comprovar a eficiência do projeto estatístico de mistura, foram selecionadas para execução, três formulações que apresentaram a maior desejabilidade global e atenderam às condições impostas.

Essas formulações também foram caracterizadas através dos ensaios mecânicos (MOE, D, R_T e R_C), porosidade e ângulo de contato, conforme descrito no projeto estatístico de mistura e submetidas ao estudo de envelhecimento natural. Além disso, as formulações otimizadas tiveram sua morfologia analisada por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) conforme descrito no item 3.2.4 para

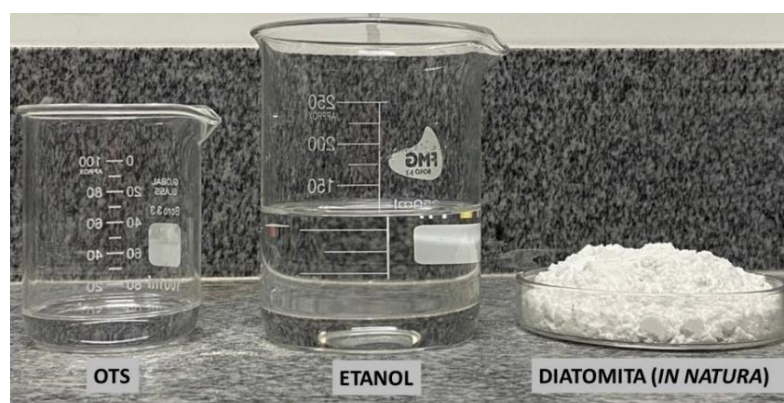
avaliar os cristais que se formaram nas pastas com a adição dos materiais hidrorrepelentes e realizar uma análise comparativa com a pasta convencional.

A validação dos modelos foi realizada com a determinação das propriedades das formulações ótimas em comparação com os resultados previstos pelo modelo. A significância dos modelos foi verificada por meio da análise de variância dos dados (ANOVA). Também foi verificada a qualidade dos modelos por meio da repetibilidade dos resultados, analisando o parâmetro falta de ajuste por meio dos coeficientes de determinação R^2 , R^2 ajustado (R^2_{adj}) e R^2 de previsão (R^2_{pred}).

3.2.3 Etapa 3: Desenvolvimento da diatomita super-hidrofóbica

Os materiais utilizados nessa etapa do estudo são: o modificador de silano octiltrióxissilano (OTS), o etanol e a diatomita (*in natura*) (Figura 20).

Figura 20 - Materiais utilizados no tratamento da diatomita: OTS, etanol e diatomita (*in natura*).



Fonte: (A AUTORA).

A diatomita (*in natura*) (DN) foi colocada em estufa a 80 °C para retirar a umidade presente na amostra e foi submetida ao tratamento com o octiltrióxissilano (OTS) com o objetivo de torná-la super-hidrofóbica. O tratamento foi realizado após testes preliminares para determinação do tempo de tratamento e dos limites das frações mássicas do modificador de silano, da diatomita e do etanol, para torná-la super-hidrofóbica tendo como ponto de partida a metodologia definida por Kucuk *et al.* (2020).

Com o auxílio do *software Design-expert®* por meio da metodologia superfície de resposta, empregada com o objetivo de avaliar os efeitos principais e de interação

entre a concentração de OTS e o tempo de tratamento (T) no ângulo de contato das formulações, foi gerado um projeto estatístico variando T entre 10 e 120 minutos e a concentração de OTS entre 10% e 50%, em relação a massa de diatomita. As quantidades de diatomita e álcool foram fixadas em 20 g e 100 ml em todos os experimentos.

No projeto estatístico foram geradas dezesseis séries (Tabela 5) nos quais, doze experimentos foram adotados para estimar os coeficientes dos termos no modelo e quatro foram adicionados para melhorar as estimativas dos coeficientes do modelo e a falta de ajuste, fornecendo uma estimativa de erro puro através da repetição do centroide e de pontos estrategicamente selecionados. A resposta experimental deste projeto foi o ângulo de contato (θ_c) utilizado para caracterizar a diatomita tratada quanto à sua hidrofobicidade.

Tabela 5 - Experimentos do projeto estatístico para determinação do percentual de OTS e do tempo de tratamento para o estudo dos efeitos da diatomita nas propriedades de pastas de gesso.

Experimento	Tempo (min)	OTS (%)
1 e 15	120,00	45,18
2	39,15	21,40
3, 5, 6	65,00	30,00
4	10,00	50,00
7	120,00	10,00
8	10,00	28,80
9	98,55	34,60
10	118,35	23,20
11 e 16	67,20	50,00
12	37,50	40,00
13	73,25	10,00
14	23,75	10,00
Mínimo	10,00	10,00
Máximo	120,00	50,00

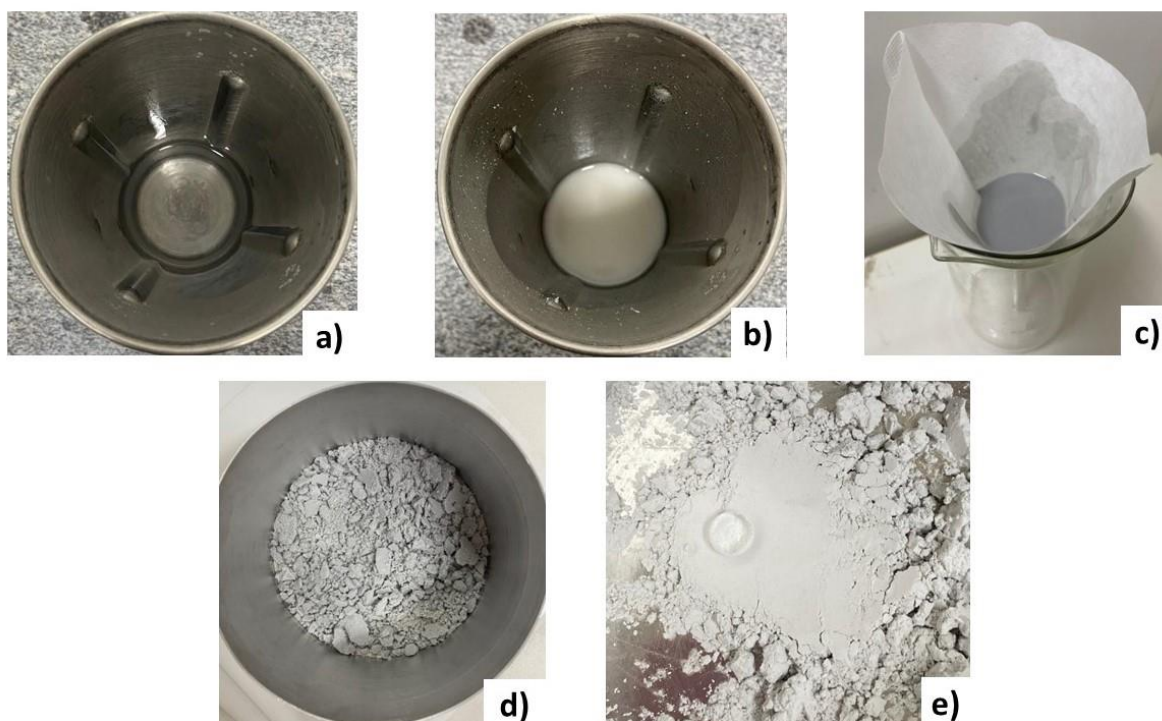
Obs.: As séries 3, 5 e 6 correspondem a formulação do centroide e as séries, 1 e 15, 11 e 16 representam a repetição de pontos no design.

Fonte: (A AUTORA).

O tratamento foi realizado utilizando um misturador magnético Hamilton Beach Brands, modelo HMD200, potência 300W e capacidade de 800ml. Inicialmente, os materiais líquidos (etanol e octiltrióxissilano), foram misturados por 5 minutos no misturador. Em seguida, a diatomita (*in natura*) foi adicionada à mistura e

continuamente misturada por 120 minutos à temperatura ambiente. Concluída a etapa de mistura, a suspensão foi filtrada e o excesso de silano presente na superfície da diatomita foi eliminado através de lavagem com etanol. Em seguida, a diatomita passou por secagem em estufa a 80°C durante 24 h para remoção do solvente. A Figura 21 ilustra as etapas do tratamento.

Figura 21 - Processo de tratamento da diatomita com modificador de silano OTS: a) mistura dos materiais líquidos; b) adição da diatomita (*in natura*) à mistura; c) filtragem da suspensão; d) diatomita tratada pós filtragem; e e) diatomita tratada seca na estufa a 80 °C por 24 horas.



Fonte: (A AUTORA).

Após o tratamento, foi determinado o ângulo de contato (item 3.2.2.2c) entre gota d'água e a superfície da diatomita super-hidrofóbica (DT) para caracterizá-la quanto a sua hidrofobicidade e foram realizadas análises de difração de raios X (DRX), morfologia por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), conforme descrito nos itens 3.2.1.3, 3.2.1.4 e 3.2.1.5.

3.2.4 Etapa 4: Estudo dos efeitos da diatomita super-hidrofóbica nas propriedades da pasta de gesso

3.2.4.1 Projeto estatístico de mistura

Para o estudo dos efeitos da diatomita super-hidrofóbica sobre as propriedades de pastas de gesso, foi elaborado um projeto estatístico de mistura no software *Design-expert*®, por meio da metodologia *I-Optimal Design*, o qual possibilitou a elaboração de modelos de previsão das propriedades das pastas de acordo com as proporções dos ingredientes que constituem as misturas.

Os limites das frações mássicas dos três componentes utilizados no projeto de mistura: gesso, pasta (diatomita super-hidrofóbica e etanol) e água (Tabela 6), foram definidos a partir de testes preliminares realizados, uma vez que, não foram encontrados na literatura, estudos relacionados à utilização de diatomita super-hidrofóbica em pastas de gesso e o material devido a sua hidrofobicidade apresenta dificuldade em dispersar em misturas que contém água. Assim, foram estabelecidos os limites variando de 0 a 0,20, apresentando uma relação diatomita super-hidrofóbica/gesso entre 0 e 0,5908.

Tabela 6 - Fração mássica mínima e máxima dos ingredientes (gesso, diatomita tratada e água) constituintes do projeto de mistura.

Material	Níveis	
	Mínimos	Máximos
X_G = Fração mássica de gesso	0,35	0,62
X_P = Fração mássica de pasta de diatomita super-hidrofóbica e etanol	0,00	0,20
X_{H_2O} = Fração mássica de água	0,34	0,38

Fonte: (A AUTORA).

Devido à dificuldade encontrada em dispersar a diatomita tratada em água devido às propriedades super-hidrofóbicas, se fez necessário o emprego de um dispersante, no caso o etanol, para viabilizar a mistura na pasta de gesso. Essa dificuldade em misturar materiais com propriedades hidrofóbicas também foi encontrada por Pedrajas *et al.* (2022) que afirmaram que a incorporação homogênea de cargas hidrofóbicas nos compósitos de gesso não é facilmente alcançada, devido

à presença de água, necessária para a hidratação do gesso de construção, e que pode promover a aglomeração do material hidrofóbico.

Em razão à quantidade limitada de diatomita super-hidrofóbica disponível, foi necessário considerar a fração mássica X_P (pasta de diatomita super-hidrofóbica e etanol) no projeto estatístico, pois trabalhando com as frações mássicas individuais dos materiais, seria obtido um maior número de formulações que consumiriam uma quantidade maior de diatomita super-hidrofóbica, o que não era viável devido à sua disponibilidade. Portanto, foi utilizada a proporção de aproximadamente 21% de diatomita super-hidrofóbica e 10% de etanol nas pastas.

A Tabela 7 apresenta as dezenove formulações e suas respectivas frações mássicas, relação água/gesso e relação diatomita tratada/gesso. X_{DT} é a fração mássica de diatomita tratada e X_A é a fração mássica de etanol presentes em X_P .

Tabela 7 – Formulações do projeto estatístico de mistura para o estudo dos efeitos da diatomita tratada nas propriedades de pastas de gesso.

Formulações	Frações mássicas			X_{H_2O}/X_G	X_{DT}	X_A	X_{DT}/X_G
	X_G	X_P	X_{H_2O}				
1	0,5184	0,1016	0,3800	0,7330	0,0678	0,0338	0,1307
2	0,3925	0,2275	0,3800	0,9682	0,1518	0,0758	0,3867
3, 4, 10, 11 e 13	0,4850	0,1550	0,3600	0,7423	0,1034	0,0516	0,2132
5	0,6200	0,0000	0,3800	0,6129	0,0000	0,0000	0,0000
6 e 14	0,3500	0,2781	0,3719	1,0625	0,1855	0,0926	0,5301
7	0,3500	0,3100	0,3400	0,9714	0,2068	0,1032	0,5908
8	0,4425	0,2175	0,3400	0,7684	0,1451	0,0724	0,3279
9	0,5629	0,0571	0,3800	0,6751	0,0381	0,0190	0,0677
12	0,4585	0,1615	0,3800	0,8288	0,1077	0,0538	0,2349
15	0,3927	0,2673	0,3400	0,8658	0,1783	0,0890	0,4540
16 e 18	0,6200	0,0219	0,3581	0,5776	0,0146	0,0073	0,0235
17 e 19	0,5686	0,0914	0,3400	0,5979	0,0609	0,0304	0,1072
Mínimo	0,3500	0,0000	0,3400	0,5776	0,0000	0,0000	0,0000
Máximo	0,6200	0,3100	0,3800	1,0625	0,2068	0,1032	0,5908

Obs.: As séries 3, 4, 10, 11 e 13 correspondem a formulação do centroide e as séries, 6 e 14, 16 e 18 e 17 e 19 representam a repetição de pontos do projeto.

Fonte: (A AUTORA).

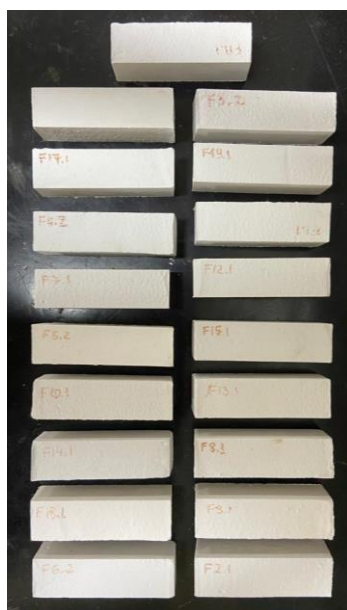
3.2.4.2 Produção das pastas de gesso com adição de diatomita super-hidrofóbica

Esta etapa do programa experimental envolveu a produção dos corpos de prova utilizando os materiais: gesso, diatomita tratada, etanol e água. O etanol foi utilizado nessa etapa para possibilitar a dispersão da diatomita super-hidrofóbica na mistura.

No início do processo, o gesso foi polvilhado sobre a água durante um minuto e deixado em repouso por mais dois minutos. Enquanto isso, a diatomita tratada foi misturada ao etanol para ser adicionada à pasta de gesso após o período de repouso. A pasta foi misturada continuamente por um minuto para garantir a homogeneização da mistura. Em seguida, foi transferida rapidamente para um molde prismático de dimensões (25 x 25 x 90) mm³.

Após o início da pega do gesso, a superfície da amostra foi nivelada com uma espátula, sem alisar. Após o completo endurecimento da pasta, foi realizado o desmolde. Após 24 horas da moldagem, os corpos de prova foram colocados e mantidos em uma estufa a 45 °C até atingir constância de massa. A Figura 22 apresenta as amostras moldadas com a adição da pasta de diatomita super-hidrofóbica e etanol.

Figura 22 - Corpos de prova moldados com a adição da diatomita super-hidrofóbica e etanol.



Fonte: (A AUTORA).

As respostas experimentais obtidas por meio do projeto estatístico foram o módulo de elasticidade dinâmico (**MOE**), dureza superficial (**D**), resistência à tração na flexão (**R_T**), resistência à compressão (**R_c**), porosidade (**η**) e ângulo de contato (**θ_c**) cujos procedimentos estão descritos nos itens 3.2.2.2 b, c e d. O delineamento estatístico e a otimização simultânea e a validação dos dados referentes a este projeto estatístico foram realizados de acordo com os itens 3.2.2.3 e 3.2.2.4

Ainda nessa etapa, após a análise dos resultados obtidos com a adição da pasta de diatomita super-hidrofóbica e etanol por meio da moldagem convencional, foram produzidos corpos de prova através da conformação sob pressão, utilizando as formulações estabelecidas de acordo com a Tabela 8. Nesse estudo, foram variados o percentual de diatomita tratada em relação à massa de gesso nas formulações em 5%, 15% e 30% e a relação água/gesso em 0,18, 0,20 e 0,22.

Tabela 8 - Formulações das amostras conformadas sob pressão com variação de relação água/gesso e % de diatomita super-hidrofóbica (DT).

Formulação	a/g	DT (%)
1	0,18	0
2	0,18	5
3	0,18	15
4	0,18	30
5	0,20	0
6	0,20	5
7	0,20	15
8	0,20	30
9	0,22	0
10	0,22	5
11	0,22	15
12	0,22	30

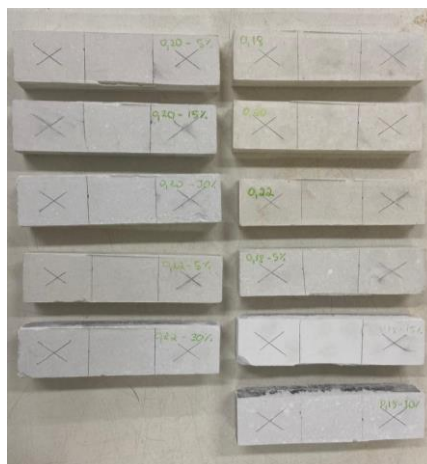
Fonte: (A AUTORA).

Esse método foi adotado como uma alternativa para aprimorar a interação entre a diatomita tratada super-hidrofóbica e a pasta de gesso. A presença de água nas pastas de gesso representa um desafio devido à super-hidrofobicidade da diatomita, e a conformação sob pressão foi empregada como uma possível solução para obter resultados mais satisfatórios em relação às propriedades analisadas.

Para tentar superar os problemas de alta porosidade e baixa resistência mecânica do gesso moldado pelo método convencional, alguns autores como Kanno *et al.* (2008), Correia e Souza (2009), Geraldo *et al.* (2018) e Campos, Carvalho e Dias (2023) desenvolveram pesquisas adotando a técnica de prensagem como uma alternativa para a produção de gesso com alta resistência e menor porosidade. Essa técnica consiste em umedecer o gesso com uma quantidade mínima de água necessária para a hidratação, seguida de homogeneização, prensagem e secagem.

A metodologia aplicada para moldagem das amostras foi empregada por Campos, Carvalho e Dias (2023). A Figura 23 apresenta as amostras moldadas com a adição da pasta de diatomita super-hidrofóbica e etanol.

Figura 23 - Corpos de prova moldados sob pressão com adição da diatomita super-hidrofóbica.



Fonte: (A AUTORA).

As amostras foram moldadas em uma fôrma de aço galvanizado com dimensões (160 x 40 x 92) mm³, composta por uma célula, uma placa inferior e um pistão. No processo de moldagem dos corpos de prova inicialmente foi realizada a homogeneização dos materiais (gesso, diatomita super-hidrofóbica e água), em misturador mecânico planetário, em baixa rotação (62 ± 5) rpm, durante 1 min. Em seguida foi realizada uma homogeneização manual de 30 s e logo após mais 30 s finais de homogeneização mecânica.

O preenchimento do molde foi realizado após a homogeneização da massa e o nivelamento com espátula e suporte de um nível de bolha e por fim, a conformação do gesso sob pressão de carga uniaxial, realizada em uma prensa eletro-hidráulica universal, com capacidade de 30 t. O controle da taxa de deslocamento do pistão foi aproximadamente 1 mm/s, até atingir a pressão de 10 MPa. Esta pressão foi mantida por 1 min e posteriormente a amostra foi desmoldada.

Após a desmoldagem, as amostras ficaram em temperatura ambiente durante 24 h e depois foram levadas à estufa à 45 °C por 14 dias, onde foi realizada a cura. Nas misturas foi empregado o citrato de sódio como retardador de pega em um teor de 0,05% em relação a massa gesso, devido ao tempo necessário para conclusão da moldagem ser em média de 30 a 40 min, levando em consideração o tempo do processo de mistura, moldagem e desmoldagem, com intuito de impedir a cristalização antes da prensagem. Após a cura as amostras foram submetidas a

ensaios de resistência à compressão (R_c), resistência à tração na flexão (R_T), módulo de elasticidade dinâmico (MOE) e ângulo de contato (θ_c).

3.2.5 Etapa 5: Estudo da exposição natural das formulações otimizadas

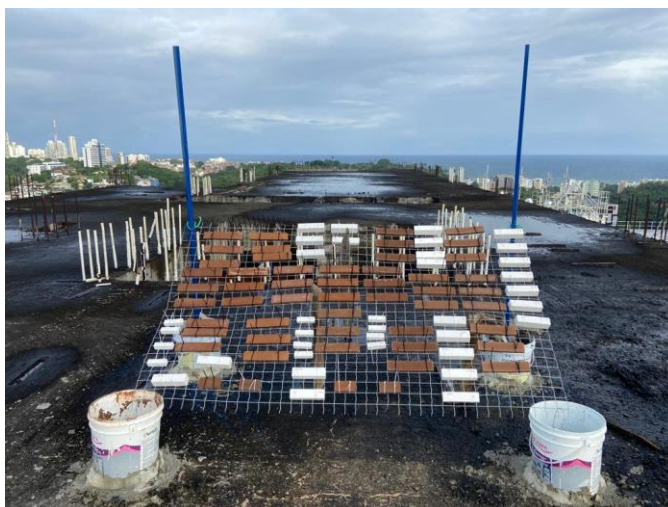
Foram expostos ao envelhecimento natural os corpos de prova das formulações otimizadas dos projetos estatísticos do cristalizante e da diatomita super-hidrofóbica e das formulações referência (sem adição), com variação de relação a/g iguais a 0,61, 0,72 e 0,85.

A exposição foi realizada na cidade de Salvador, uma cidade litorânea com atmosfera salina. Os corpos de prova foram instalados em um suporte na laje do décimo andar de um prédio da Universidade Federal da Bahia de modo que as superfícies expostas às intempéries ficassem direcionadas para o norte verdadeiro e formasse um ângulo de inclinação de aproximadamente 45° com a superfície da laje (Figura 24), conforme metodologia empregada no estudo de Tanaca *et al.* (2011).

Os corpos de prova foram caracterizados na idade zero (antes do envelhecimento) e após 31 dias de envelhecimento natural por meio de ensaios mecânicos (D , R_T e R_c) e ângulo de contato conforme metodologia descrita nos itens 3.2.2.2.2a e 3.2.2.2c. Durante este período de exposição as condições climáticas na estação Salvador (Ondina) foram monitoradas. Estão previstas avaliações após 6 meses e 1 ano de exposição ao envelhecimento natural que não farão parte deste trabalho, baseando-se na pesquisa realizada por Rodrigues *et al.* (2022).

Os dados meteorológicos da estação Salvador (Ondina) - Ba de envelhecimento natural relativo aos primeiros 31 dias de exposição das amostras são apresentados na Figura 25. Com os dados apresentados é possível observar que durante os 31 dias de exposição ao envelhecimento, Salvador apresentou temperaturas e umidades relativas altas e muitas ocorrências de chuvas ao longo dos dias.

Figura 24 - Corpos de prova expostos ao envelhecimento natural.



Fonte: (A AUTORA).

Figura 25 - Dados meteorológicos das estações de Salvador (Ondina) durante o período de exposição dos corpos-de-prova: (a) temperaturas máximas e mínimas diárias; (b) umidades relativas máximas e mínimas diárias; e (c) precipitação total diária.

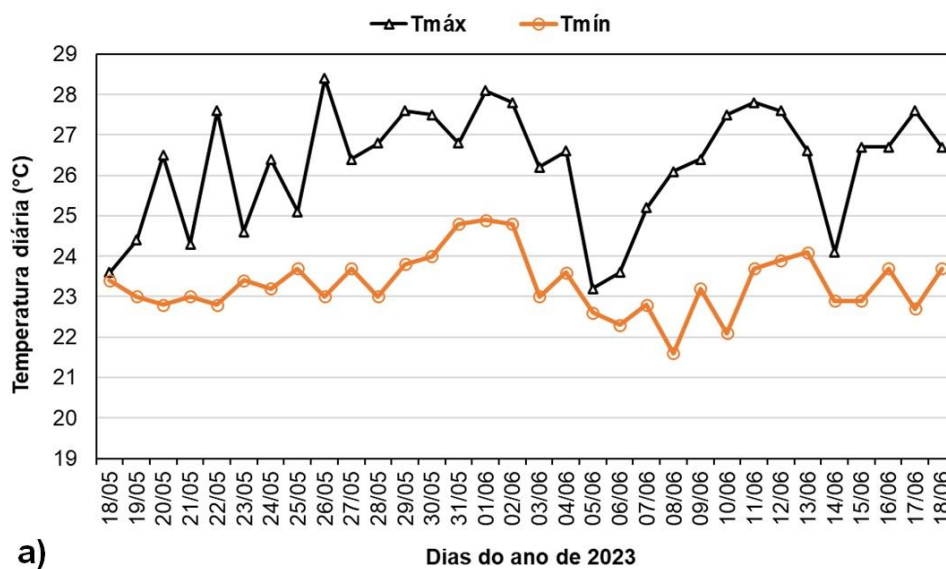
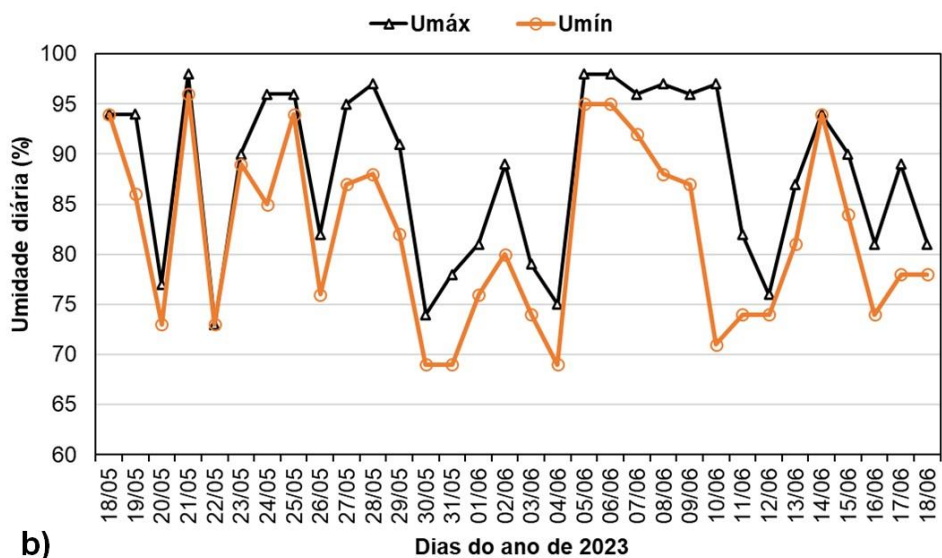
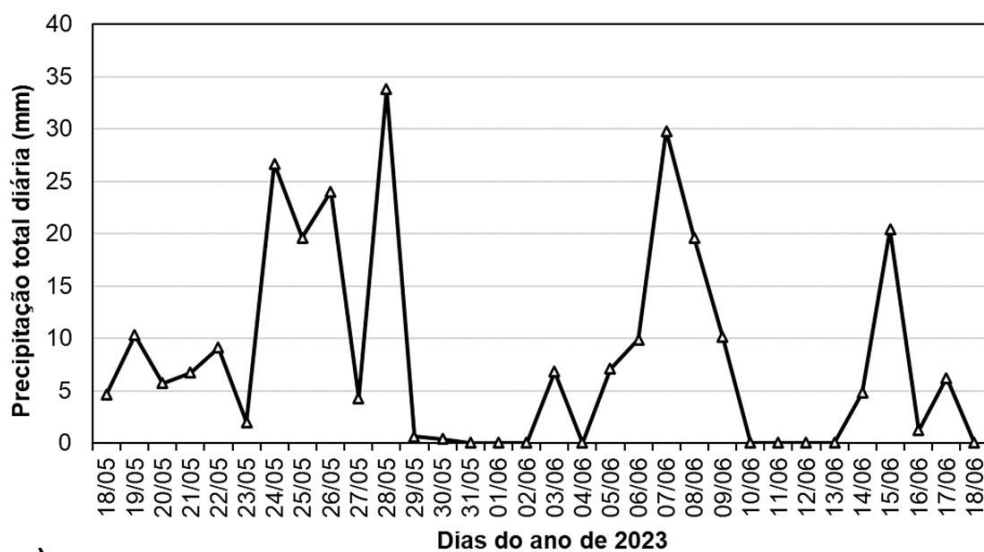


Figura 26 Continuação - Dados meteorológicos das estações de Salvador (Ondina) durante o período de exposição dos corpos-de-prova: (a) temperaturas máximas e mínimas diárias; (b) umidades relativas máximas e mínimas diárias; e (c) precipitação total diária.



b)



c)

Fonte: (AUTORA, 2023).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização dos materiais

4.1.1 Caracterização física dos materiais

As propriedades físicas, densidade e área superficial dos materiais, auxiliaram e tiveram fundamental importância na dosagem e nos cálculos dos consumos dos materiais. A Tabela 9 apresenta as propriedades físicas do gesso, da cal hidratada, do cristalizante e da diatomita (*in natura*).

Tabela 9 - Propriedades físicas dos materiais: gesso, cal hidratada, cristalizante e diatomita (*in natura*).

Material	Densidade (g/cm ³)	Área superficial BET (m ² /g)
Gesso	2,586 ± 0,003	3,20
Cal hidratada	2,356 ± 0,004	5,82
Cristalizante	2,808 ± 0,005	1,78
Diatomita (<i>in natura</i>)	2,381 ± 0,004	14,45

Fonte: (AUTORA, 2023).

4.1.2 Caracterização química

Na Tabela 10 são apresentadas as composições químicas em óxidos do gesso, da diatomita (*in natura*), da cal hidratada e do cristalizante.

Os resultados mostram que o gesso, conforme esperado, é constituído majoritariamente de SO₃ e CaO. Verificou-se que a composição química do gesso utilizado está de acordo com os requisitos estabelecidos pela NBR 13.207 (ABNT, 2017).

A cal hidratada apresentou um alto teor de CaO (85,07%) principal óxido de sua composição química. De acordo com a composição apresentada, a cal hidratada pode ser considerada calcítica pois não apresenta MgO em sua composição. Segundo a NBR 7175 (ABNT, 2003) a cal hidratada é o pó proveniente da hidratação da cal virgem, constituído essencialmente de Ca(OH)₂ ou de uma mistura de Ca(OH)₂ e Mg(OH)₂, ou ainda, de uma mistura de Ca(OH)₂, Mg(OH)₂ e óxido de magnésio (MgO).

O cristalizante é composto majoritariamente por CaO (68,93%) e por SiO₂ (13,86%) com teores similares à composição de cimentos Portland (Gou *et al.*, 2023; Wu *et al.*, 2019) que pode evidenciar a presença de cimento Portland em sua

composição conforme informa o fabricante. Na análise, não foram identificados elementos químicos que indicassem ser compostos ativos do cristalizante responsáveis pela hidrorrepelência.

A diatomita (*in natura*) apresentou um alto teor de SiO_2 (85,55%), principal óxido presente na composição química da diatomita conforme literatura.

De modo geral, os resultados evidenciaram a presença predominante dos elementos cálcio (Ca), silício (Si) e enxofre (S) nas amostras dos materiais. Os demais elementos e fases apresentaram teores bastante reduzidos.

Tabela 10 - Composição química em óxidos do gesso, diatomita (*in natura*), cal hidratada e cristalizante (% em massa).

Óxidos	Materiais			
	Gesso	Cal hidratada	Cristalizante	Diatomita (<i>in natura</i>)
SO₃	52,53	-	1,54	-
CaO	39,24	85,07	68,93	2,29
SrO	0,13	0,52	0,13	-
SiO₂	-	2,40	13,86	85,55
K₂O	-	-	0,50	0,36
TiO₂	-	-	0,41	0,13
Fe₂O₃	-	0,28	6,99	0,99
Cl	-	0,15	-	0,48
MgO	-	-	1,89	-
Al₂O₃	-	-	2,07	-
CuO	-	-	0,16	-
PF*	8,10	11,60	3,50	10,20

Obs.:*Perda ao fogo por aquecimento a 1000 °C.

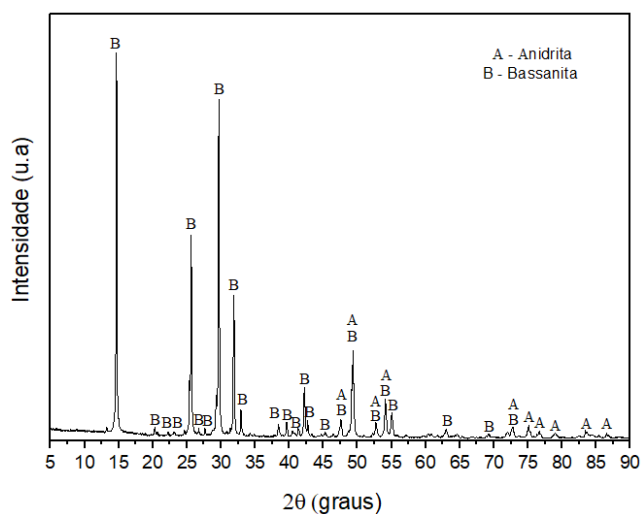
Fonte: (A AUTORA).

4.1.3 Composição mineralógica

A análise mineralógica e a identificação das fases cristalinas presentes nas amostras dos materiais foram determinadas através da difração de raios-X (DRX).

A análise do difratograma do gesso, conforme ilustrado na Figura 27, revela a presença de picos característicos da bassanita (B) ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) e da anidrita (A) (CaSO_4). Esses resultados indicam que a amostra consiste principalmente em hemidrato (bassanita), sendo que a anidrita é formada durante o processo de calcinação, quando o hemidrato é exposto a temperaturas acima de 180°C.

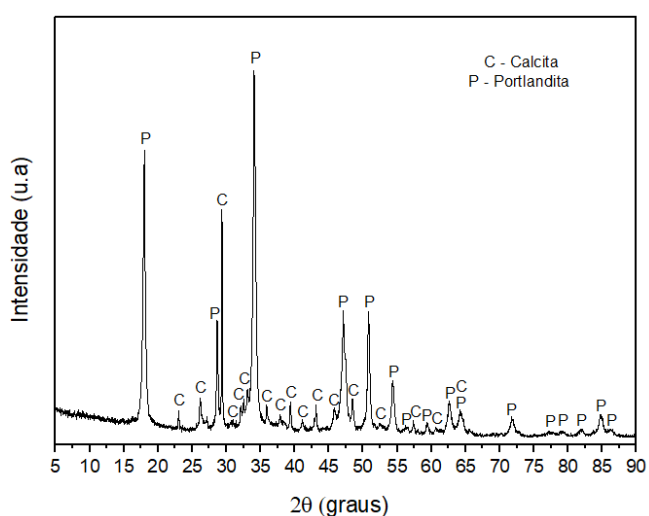
Figura 27 - Difratoograma de raios-X, com identificação de fases cristalinas do gesso.



Fonte: (A AUTORA).

Na Figura 28 é apresentado o difratoograma da cal hidratada com identificação de picos característicos de portlandita (P) ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e calcita (C) (CaCO_3). Esses resultados revelam que a amostra é composta principalmente por hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). A presença dos picos de calcita (CaCO_3) é devido às adições do processo de produção. De acordo com a NBR 7175 (ABNT, 2003) o teor de óxido de cálcio (CaO) não hidratado combinado com CaCO_3 deve ser menor ou igual a 6,35% na fábrica e 8,89% no depósito para cal tipo CH-I.

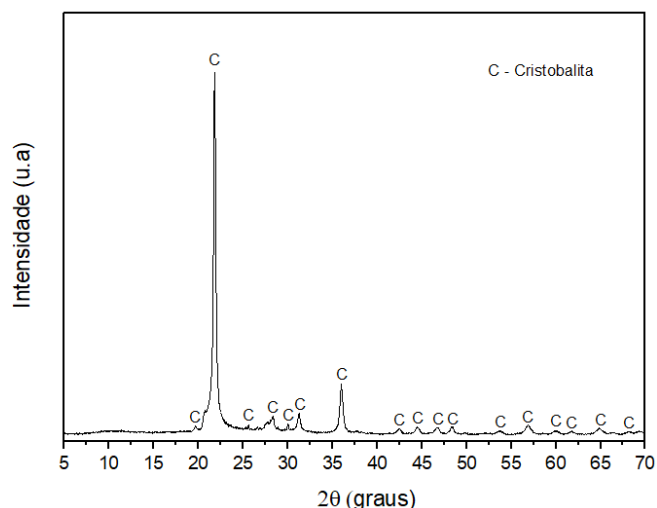
Figura 28 - Difratoograma de raios-X, com identificação de fases cristalinas da cal hidratada.



Fonte: (A AUTORA).

O difratograma da diatomita (*in natura*), ilustrado na Figura 29, revela a presença de picos característicos da fase cristalina da cristobalita, que é um polimorfo do dióxido de silício [SiO₂], principal composto constituinte da diatomita. Esses resultados confirmam a composição mineralógica da diatomita analisada.

Figura 29 - Difratograma de raios-X, com identificação de fases cristalinas da diatomita (*in natura*).

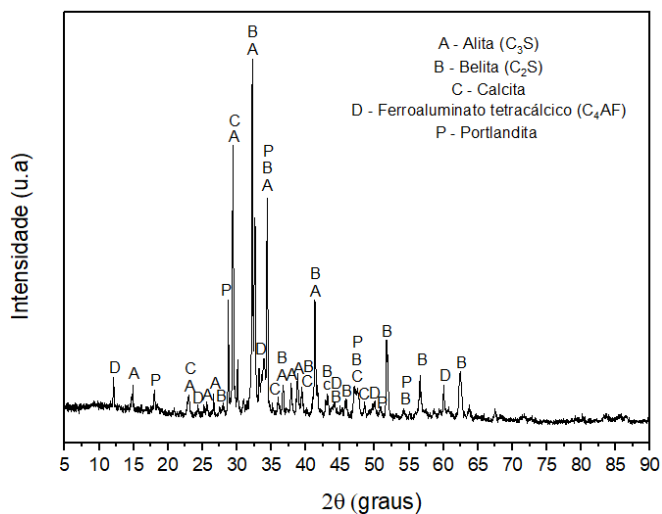


Fonte: (A AUTORA).

Na Figura 30 é apresentado o difratograma do cristalizante, onde foram identificados picos da fase alita (C₃S), belita (C₂S), calcita (CaCO₃), portlandita (Ca(OH)₂) e ferroaluminato tetracálcico (C₄AF). Essas fases cristalinas também foram identificadas nos aditivos cristalizantes estudados por Oliveira (2019) e Ziegler (2020), o que sugere a possível presença de cimento Portland em sua composição. De acordo com Pazderka e Hájková (2016) e Ferrara *et al.* (2016), os aditivos cristalizantes possuem cimento Portland, fíleres, pozolanas, areias, escórias, pó silicioso e "produtos químicos ativos" em sua composição.

Conforme informações do fabricante do cristalizante empregado, sua composição inclui pozolana, sais solúveis, a fórmula HDF SCI (mantida sob sigilo industrial) e aditivos químicos não tóxicos. No entanto, devido ao segredo industrial que protege a formulação, houve dificuldade na obtenção de informações sobre os compostos químicos ativos responsáveis pela hidrorrepelência do produto.

Figura 30 - Difratoograma de raios-X, com identificação de fases cristalinas do cristalizante.

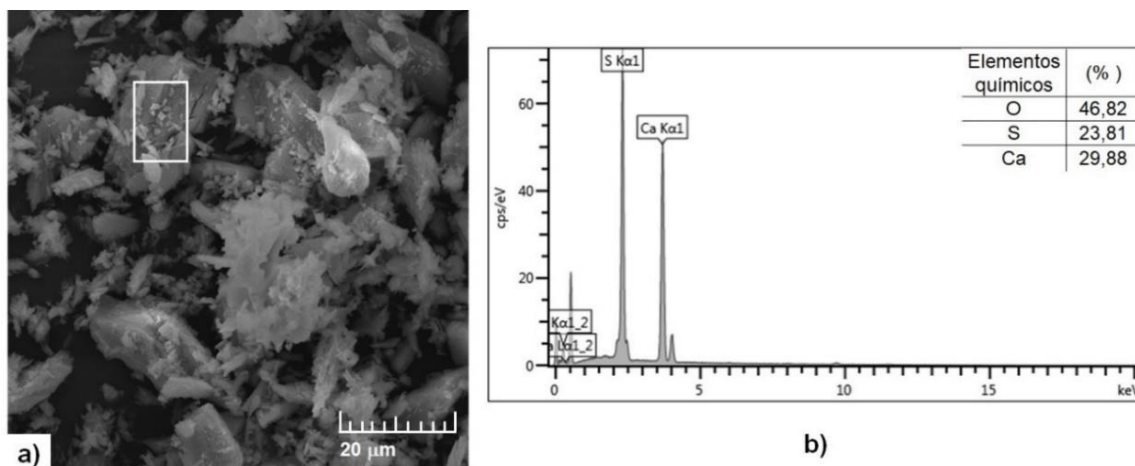


Fonte: (A AUTORA).

4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microestrutura de partículas de gesso de fundição (hemidrato) é apresentada na Figura 31a.

Figura 31 - Micrografia obtida por meio de microscopia eletrônica de varredura de: a) gesso de fundição e b) análise química obtida por EDS (%).



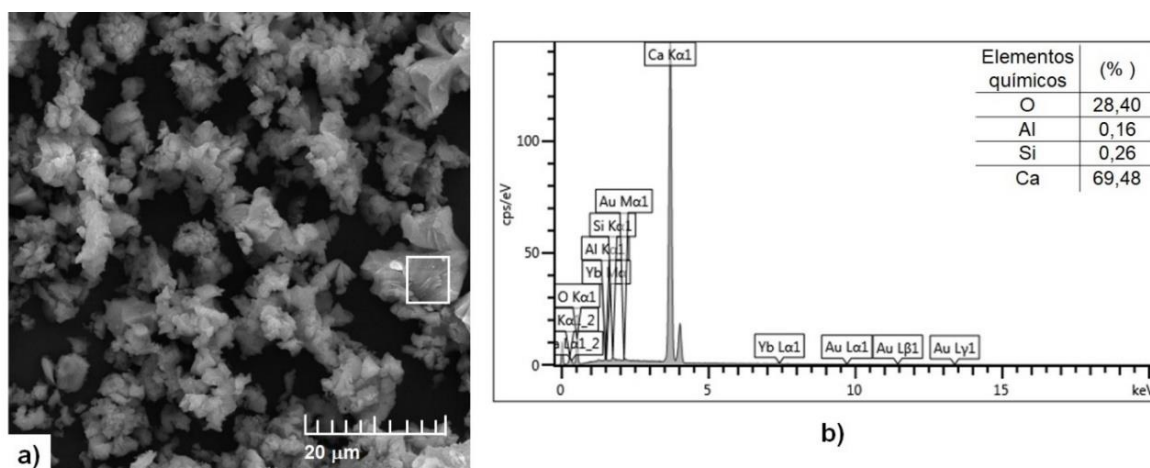
Fonte: (A AUTORA).

É possível verificar a presença de alguns cristais em forma lamelar, dispostos desordenadamente, com superfícies lisas e irregulares. A análise química do gesso obtida por EDS (Figura 31b) apontou que a amostra é constituída dos elementos: cálcio (Ca), enxofre (S) e oxigênio (O) que se referem à composição química do sulfato

de cálcio (CaSO_4). É importante destacar que, a análise química da amostra, realizada por meio da técnica de FRX, revelou a presença de óxidos semelhantes à análise química pontual por EDS.

Na Figura 32a é apresentada a microestrutura de partículas de cal hidratada. Podem ser observados cristais sem forma geométrica definida, dispostos de modo aglomerado. A análise química da cal hidratada, obtida por meio de EDS (Figura 32b), revela que a amostra é constituída dos elementos: oxigênio (O) e cálcio (Ca) em percentuais dominantes, e aponta a presença de silício (Si) e alumínio (Al) em percentuais menores. É importante ressaltar que a análise química da amostra, por meio da técnica de FRX, identificou a presença de óxidos semelhantes à análise química pontual por EDS, com exceção de óxidos contendo Al.

Figura 32 – Micrografia obtida por meio de microscopia eletrônica de varredura de: a) cal hidratada e b) análise química obtida por EDS (%).

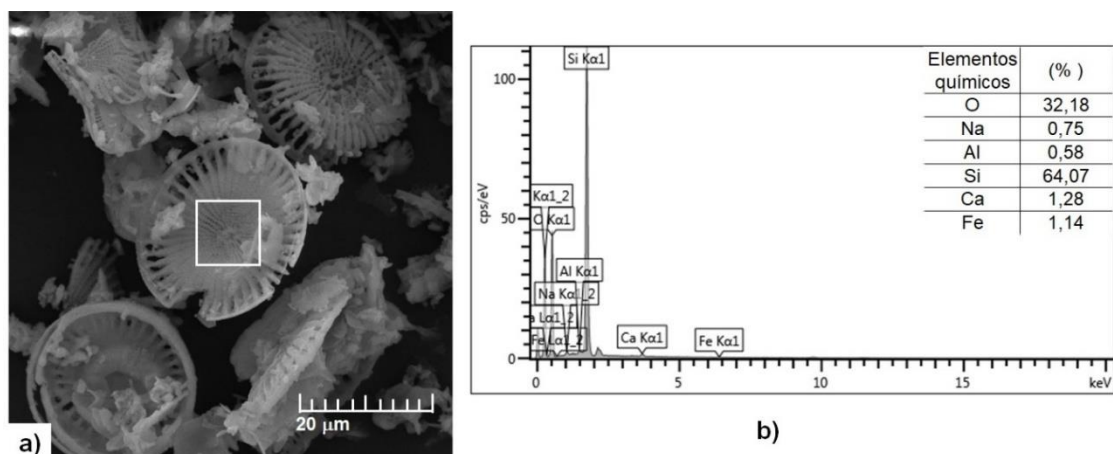


Fonte: (A AUTORA).

Na Figura 33a é possível observar a microestrutura das partículas de diatomita (*in natura*). Pode-se verificar de forma bem definida uma estrutura em formato de disco com superfícies lisas e com muitos poros visíveis, além de outros cristais dispostos de forma desordenada e sem forma geométrica definida. A análise química da diatomita (*in natura*), obtida por EDS (Figura 33b), indica que a amostra é constituída dos elementos: oxigênio (O) e silício (Si) em percentuais dominantes e sódio (Na), cálcio (Ca), alumínio (Al), e ferro (Fe) em percentuais menores. A análise química da amostra, realizada por meio da técnica de FRX, revelou a presença de

óxidos semelhantes à análise química pontual por EDS, com exceção de óxidos contendo Na e Al.

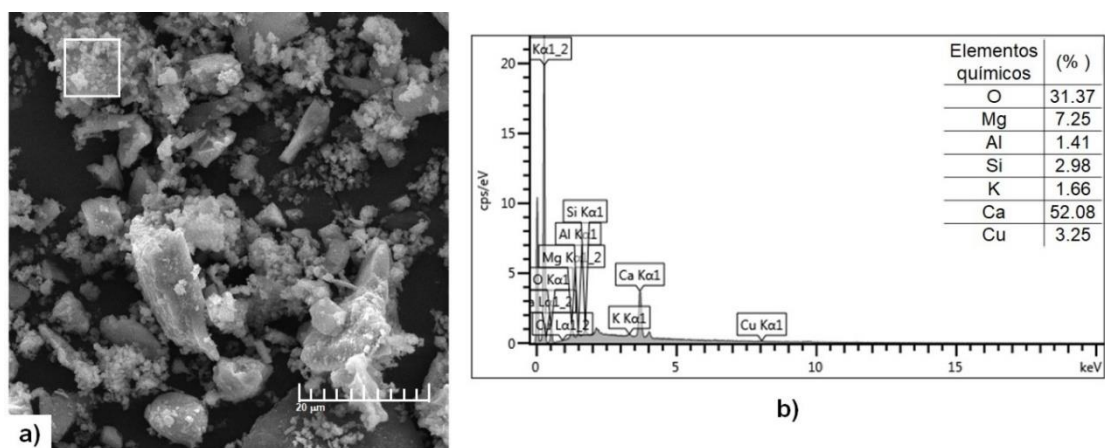
Figura 33 - Micrografia obtida por meio de microscopia eletrônica de varredura de: a) diatomita (*in natura*) e b) análise química obtida por EDS (%).



Fonte: (A AUTORA).

Na Figura 34a é apresentada a microestrutura de partículas do cristalizante, sendo possível observar cristais com formatos heterogêneos dispostos de forma aglomerada.

Figura 34 - Micrografia obtida por meio de microscopia eletrônica de varredura de: a) cristalizante e b) análise química obtida por EDS (%).



Fonte: (A AUTORA).

A análise química do cristalizante, obtida por EDS (Figura 34b), mostra que amostra é constituída dos elementos: oxigênio (O) e cálcio (Ca) em percentuais dominantes e magnésio (Mg), silício (Si), potássio (K), alumínio (Al), cobre (Cu). É

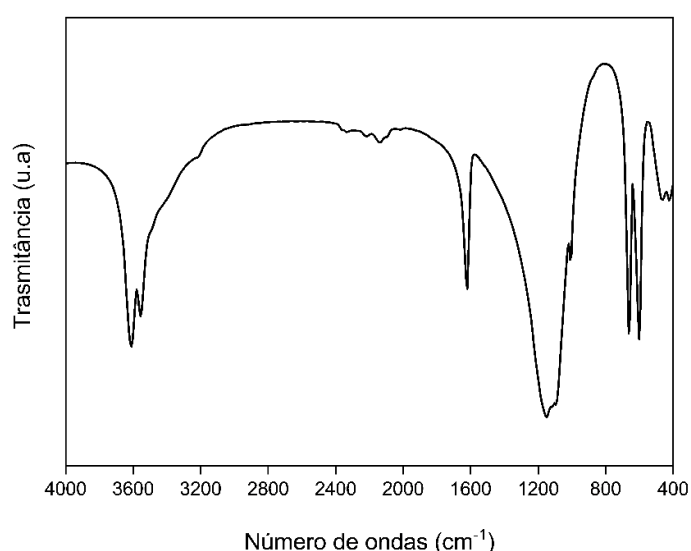
importante destacar que, a análise química da amostra por meio da técnica de FRX, identificou a presença de óxidos semelhantes à análise química pontual por EDS.

4.1.5 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As análises espectroscópicas na região do infravermelho médio (4000 a 400 cm^{-1}) evidenciaram a presença níveis de energia vibracional das espécies químicas presentes nas amostras de gesso, cristalizante, cal hidratada, diatomita (*in natura*). Assim, as transições moleculares são oriundas da mudança dos estados vibracionais, devido à energia incidida sobre a amostra que, portanto, é caracterizada pela direção, frequência e amplitude dos movimentos que os átomos podem executar em uma molécula. Desta forma, os níveis de energia correspondem a diferentes modos de vibração molecular, variando entre os níveis de energia ν_1 (estiramento, simétrico), ν_2 (deformação angular ou flexão da ligação), ν_3 (estiramento assimétrico), ν_4 (flexão assimétrica) e δ (deformação de torção) (GANS, 1971; NAKAMOTO, 2009; HOLLAS, 2013; NYQUIST & KAGEL, 2012).

Na Figura 35 é apresentado o resultado de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier para o gesso de fundição.

Figura 35 - Espectro da amostra de gesso obtida por meio da análise de FTIR.



Fonte: (A AUTORA).

As vibrações de estiramento do grupo hidroxila de superfície do tipo Ca—Ca—OH são apresentadas em 3610 cm^{-1} e 3550 cm^{-1} . Em 3400 cm^{-1} é exibida a vibração atribuída aos estiramentos O—H simétricos (ν_1) e assimétricos (ν_3), além da

deformação angular e torção da ligação entre os átomos de hidrogênio e oxigênio na molécula de água, (H—O—H, ν_2 , δ). Outra evidência da presença de água de hidratação ou adsorvida nas amostras é a presença da frequência em 1620 cm^{-1} com deformação angular (ν_2) da ligação H—O—H.

Em 3220 cm^{-1} exibiu um evento correspondente ao estiramento assimétrico da ligação O—H presente na bassanita e adsorvida na anidrita. Os eventos vibracionais em 2330 cm^{-1} e 2320 cm^{-1} estiramento (ν_3) do grupo sulfato (SO_4^{2-}) da rede cristalina do gesso (bassanita). O evento vibracional apresentado em 2135 cm^{-1} é atribuído ao estiramento do grupo sulfato (SO_4^{2-}) da bassanita e anidrita. As vibrações em 1150 cm^{-1} , 1110 cm^{-1} , 1010 cm^{-1} e 660 cm^{-1} , que correspondem ao comportamento do grupo sulfato na rede cristalina do gesso. As bandas em 1150 cm^{-1} e 1010 cm^{-1} estão associadas aos estiramentos assimétricos e simétricos das ligações internas de enxofre com oxigênio (O—S=O) do tetraedro iônico.

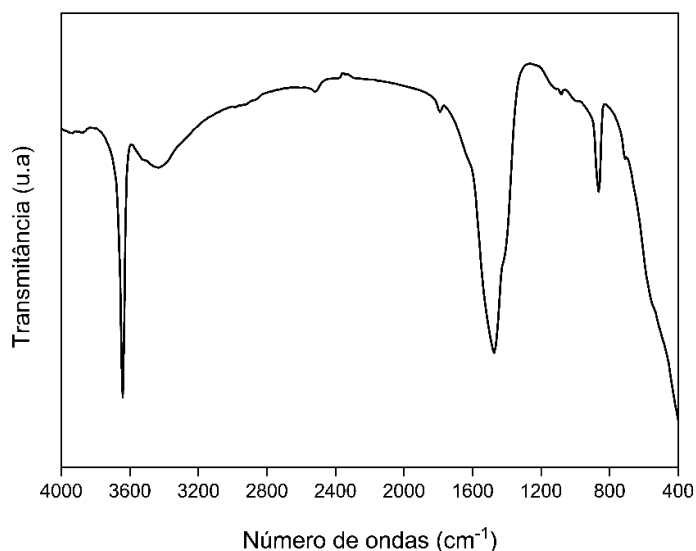
O evento em 1100 cm^{-1} corresponde aos estiramentos do grupo sulfato com o cálcio e o dueto evento em 660 e 600 cm^{-1} correspondem à deformação angular do sulfato com o cálcio, quando em 660 cm^{-1} é uma vibração mais fraca e em 600 cm^{-1} como uma absorção adicional. As bandas em 465 cm^{-1} e 420 cm^{-1} estão associadas aos estiramentos assimétricos e simétricos das ligações de cálcio e oxigênio (Ca—O) (NYQUIST & KAGEL, 2012; PONS-JIMÉNEZ *et al.*, 2015; KAYABAŞ & YILDIRIM, 2022; LA BELLA *et al.*, 2023).

Na Figura 36 é apresentado o resultado de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier para a cal hidratada. A vibração de estiramento do grupo hidroxila de superfície do tipo Ca—Ca—OH é apresentada em 3645 cm^{-1} . Em 3430 cm^{-1} é exibida a vibração atribuída aos estiramentos O—H simétricos (ν_1) e assimétricos (ν_3), além da deformação angular e torção da ligação entre os átomos de hidrogênio e oxigênio na molécula de água, (H—O—H, ν_2 , δ). Outra evidência da presença de água de hidratação ou adsorvida nas amostras é a presença da frequência em 1630 cm^{-1} com deformação angular (ν_2) H—O—H. Em 2515 cm^{-1} exibiu um evento corresponde ao estiramento (ν_3) da ligação Ca—OH.

O evento vibracional apresentado em 2340 cm^{-1} é atribuído à interação carbonato com o cálcio, devido ao estiramento (ν_3) das ligações C=O. Em 1790 cm^{-1} apresentou estiramento (ν_3) associado às ligações Ca—O—C=O. Em 1470 cm^{-1}

apresentou um evento com deformação angular (ν_2) O—H. Em 1420 cm^{-1} apresentou evento associado ao estiramento assimétrico (ν_3, δ) Ca—O—C=O da carbonila no plano e fora do plano. Em 1115 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} se evidencia o estiramento assimétrico da interação oxigênio e cálcio, com fraca intensidade, devido ao estiramento (ν_3) Ca—O.

Figura 36 - Espectro da amostra de cal hidratada obtida por meio da análise de FTIR.



Fonte: (A AUTORA).

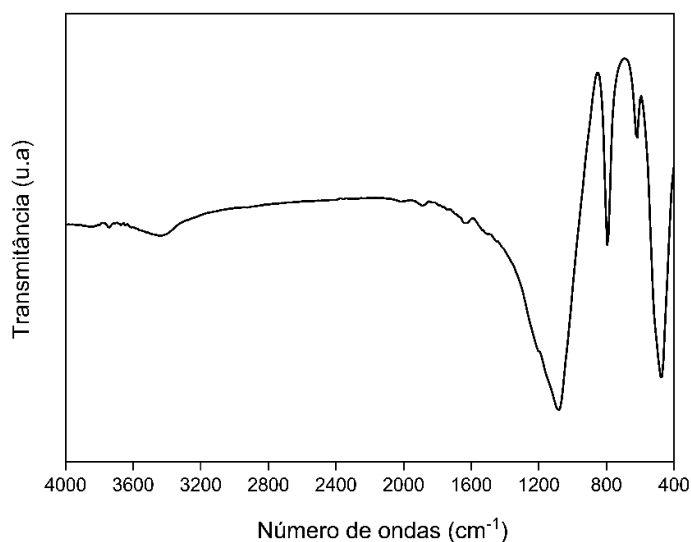
Em 1085 cm^{-1} apresentou um evento com estiramento (ν_3) O—H. Em 860 cm^{-1} da cal hidratada associados à deformação angular da interação cálcio-oxigênio e carbonato-cálcio. Já, em 710 cm^{-1} a interação oxigênio e cálcio é confirmada e evidenciada em frequências com vibração do tipo torção (δ) e deformação angular por flexão assimétrica (ν_4) (ANDERSEN & BRECEVIC, 1991; VAGENAS, 2003; AL-DEGS *et al.*, 2006; GUNASEKARAN & ANBALAGAN, 2007; HWIDI *et al.*, 2018).

Na Figura 37 é apresentado o resultado de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier para a diatomita (*in natura*). A vibração de estiramento do grupo hidroxila de superfície do tipo Si—Si—OH é apresentada em 3740 cm^{-1} . Em 3440 cm^{-1} é exibida a vibração atribuída aos estiramentos O—H simétricos (ν_1) e assimétricos (ν_3), além da deformação angular e torção da ligação entre os átomos de hidrogênio e oxigênio na molécula de água, (H—O—H, ν_2, δ). Outra evidência da presença de água de hidratação ou adsorvida nas amostras é a presença da

frequência em 1640 cm^{-1} com deformação angular (ν_2) H—O—H. Em 1200 cm^{-1} exibiu um evento corresponde ao estiramento (ν_3) das ligações Si-O-Si.

A vibração apresentada em 1085 cm^{-1} é atribuída ao estiramento assimétrico de Si—O, já o evento em 790 cm^{-1} corresponde ao estiramento simétrico do silano. Em 620 cm^{-1} é apresentada a vibração da deformação angular e estiramento dos grupos silanos e em 475 cm^{-1} o evento corresponde ao estiramento das ligações Si-O-Si na forma de flexão interna dos tetraedros, próprios dos grupos silanos (QIAN *et al.*, 2017; KUCUK *et al.*, 2020).

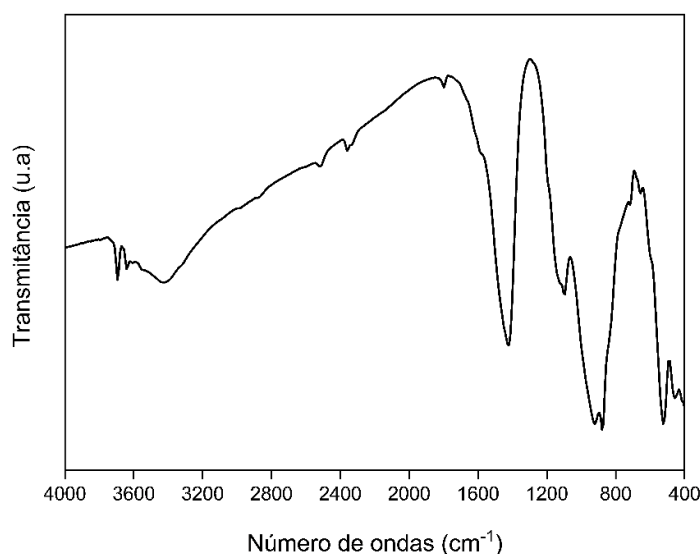
Figura 37 - Espectro da amostra de diatomita (*in natura*) obtida por meio da análise de FTIR.



Fonte: (A AUTORA).

Na Figura 38 é apresentado o resultado de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier para o cristalizante. A vibração de estiramento do grupo hidroxila de superfície do tipo Si-Si-OH, Al-Al-OH ou Ca-Ca-OH é apresentada em 3700 cm^{-1} . Já em 3640 cm^{-1} e 3550 cm^{-1} as vibrações de estiramento do grupo hidroxila de superfície do tipo Si-Si-OH ou Ca-Ca-OH. Em 3430 cm^{-1} é exibida a vibração atribuída aos estiramentos O—H simétricos (ν_1) e assimétricos (ν_3), além da deformação angular e torção da ligação entre os átomos de hidrogênio e oxigênio na molécula de água, (H—O—H, ν_2 , δ). Outra evidência da presença de água de hidratação ou adsorvida nas amostras é a presença da frequência em 1585 cm^{-1} com deformação angular (ν_2) H—O—H. Em 2515 cm^{-1} exibiu um evento corresponde ao estiramento (ν_3) da ligação Ca—OH.

Figura 38 - Espectro da amostra de cristalizante obtida por meio da análise de FTIR.



Fonte: (A AUTORA).

O evento vibracional apresentado em 2360 cm^{-1} é atribuído à interação carbonato com o cálcio, devido ao estiramento (ν_3) das ligações C=O. Em 1795 cm^{-1} apresentou estiramento (ν_3) associado às ligações Ca—O—C=O. Em 1430 cm^{-1} apresentou evento associado ao estiramento assimétrico (ν_3, δ) das ligações Ca—O—C=O da carbonila no plano e fora do plano. Em 1130 cm^{-1} é exibida a vibração atribuída ao estiramento (ν_3) associado a ligação O—H. Em 1100 cm^{-1} apresentou um evento com estiramentos (ν_3) das ligações O—H e Si—O. Em 920 cm^{-1} exibiu um evento vibracional de deformação angular (ν_2, δ) das ligações Ca—O e Ca—O—C=O. Em 880 cm^{-1} apresentou um evento vibracional de deformação angular (ν_2) das ligações Ca—O e Ca—C=O e em 720 cm^{-1} apresentou uma deformação angular (ν_4) das ligações Ca—O e Ca—C=O.

O evento vibracional apresentado em 660 cm^{-1} é atribuído à deformação angular (ν_2) associado às ligações Si—OH, Al—OH e Ca—OH. Em 600 cm^{-1} apresentou um evento vibracional de deformação angular (ν_4) da ligação Ca=SO₄, evidenciando a presença de gesso (sulfato de cálcio) na amostra. Em 525 cm^{-1} é exibida flexão interna (ν_2) dos tetraedros [SiO₄]⁴⁻ (Si—O) próprios dos grupos silanos. Em 460 cm^{-1} apresentou um evento com estiramento (ν_2/ ν_3) associado às ligações Ca—O e Si—O. Já em 420 cm^{-1} é exibida a vibração atribuída ao estiramento (ν_2/ ν_3)

associado às ligações Ca—O (ANDERSEN & BRECEVIC, 1991; VAGENAS, 2003; AL-DEGS *et al.*, 2006; GUNASEKARAN & ANBALAGAN, 2007; HWIDI *et al.*, 2018).

Na análise realizada, não foram identificados indícios de ligações específicas relacionadas a possíveis compostos ativos do cristalizante, responsáveis por sua hidrorrepelência.

4.1.6 Tempo de pega e consistência normal do gesso

O gesso utilizado apresentou consistência normal de 0,61 com penetração de 28mm. Para os tempos de pega obteve-se início aos 9 min e 53 s e fim aos 18 min e 23 s, atendendo dessa forma os requisitos estabelecidos para gesso de fundição de acordo com a NBR 12128 (ABNT, 2019).

4.2 Efeitos do cristalizante nas propriedades da pasta de gesso

4.2.1 Propriedades das formulações de base

No estudo experimental foram determinadas as propriedades das formulações de base: módulo de elasticidade (MOE), dureza superficial (D), resistência à tração na flexão (R_t), resistência à compressão (R_c), porosidade (P_a) e ângulo de contato (θ_c). A Tabela 11 apresenta as propriedades das formulações de base, sendo: X_G a fração mássica de gesso, X_c a fração mássica de cristalizante, X_{CHI} a fração mássica de cal hidratada e X_{H_2O} a fração mássica de água. A relação água/gesso é retratada como X_{H_2O}/X_G .

A variação das frações mássicas dos ingredientes permitiu obter variações das propriedades no estudo experimental. Nas propriedades mecânicas, MOE dos corpos de prova variou de 3,67 GPa a 8,26 GPa, D variou de 10,62 N/mm² a 41,90 N/mm², R_T variou de 2,21 MPa a 5,69 MPa e R_C variou de 4,97 MPa a 14,18 MPa. Já η variou de 47,88% a 61,85% e θ_c variou de 51,00° a 86,00°. Todas as formulações apresentaram ângulos de contato menores que 90°, caracterizando-as como hidrofílicas ($\theta_c < 90^\circ$).

Tabela 11 - Formulações do projeto estatístico de mistura com os ingredientes gesso, água, cal hidratada e cristalizante e as propriedades analisadas do gesso conformado.

Formulações	Frações mássicas					Propriedades					
	X _G	X _C	X _{CHI}	X _{H2O}	X _{H2O} / X _G	MOE (GPa)	D (N/mm ²)	R _T (MPa)	R _C (MPa)	η (%)	θ _c (°)
1	0,5220	0,0240	0,0500	0,4040	0,77	6,22	25,10	3,52	8,98	69,37	51,0
2	0,4858	0,0000	0,1329	0,3813	0,78	6,08	27,58	3,40	11,09	65,76	60,5
3	0,5358	0,0000	0,1042	0,3600	0,67	7,31	35,20	4,55	13,30	68,21	Outlier*
4	0,5358	0,0000	0,1042	0,3600	0,67	7,69	41,90	4,20	13,20	59,82	56,0
5	0,4525	0,0456	0,0877	0,4143	0,92	4,88	17,26	2,84	7,06	68,40	73,5
6	0,5220	0,0240	0,0500	0,4040	0,77	5,96	27,29	2,98	9,42	55,05	57,0
7	0,5084	0,0500	0,0000	0,4416	0,87	4,49	12,91	3,07	6,83	58,47	Outlier*
8	0,4500	0,0299	0,0601	0,4600	1,02	3,67	11,23	2,25	5,41	70,93	61,5
9	0,4500	0,0000	0,1225	0,4275	0,95	5,00	19,00	2,21	7,59	59,90	56,0
10	0,5900	0,0500	0,0000	0,3600	0,61	8,26	32,64	5,69	14,18	65,62	82,5
11	0,5220	0,0240	0,0500	0,4040	0,77	5,85	21,92	3,28	9,55	55,80	66,5
12	0,5400	0,0000	0,0000	0,4600	0,85	3,80	10,62	2,73	6,65	58,95	Outlier*
13	0,4500	0,0129	0,1771	0,3600	0,80	5,85	31,01	3,16	8,70	63,68	Outlier*
14	0,4595	0,0500	0,1191	0,3714	0,81	5,51	25,99	3,37	8,79	61,66	52,0
15	0,5220	0,0240	0,0500	0,4040	0,77	6,13	23,25	3,43	8,61	60,12	62,0
16	0,5071	0,0500	0,0829	0,3600	0,71	6,57	30,14	4,52	11,04	59,09	73,5
17	0,4816	0,0500	0,0434	0,4250	0,88	4,83	15,86	2,68	6,93	61,28	71,0
18	0,4500	0,0299	0,0601	0,4600	1,02	3,75	11,26	2,46	4,97	50,50	69,0
19	0,5220	0,0240	0,0500	0,4040	0,77	6,14	22,09	3,98	9,14	56,46	58,0
20	0,6000	0,0000	0,0000	0,4000	0,67	6,82	23,48	4,47	11,17	59,98	Outlier*
21	0,4979	0,0000	0,0421	0,4600	0,92	4,51	14,56	2,79	7,09	60,70	Outlier*
22	0,5084	0,0500	0,0000	0,4416	0,87	4,71	13,61	3,00	6,78	55,80	86,0
23	0,5717	0,0254	0,0429	0,3600	0,63	7,76	30,43	4,66	13,53	65,53	59,0
Mínimo	0,4500	0,0000	0,0000	0,3600	0,6102	3,67	10,62	2,21	4,97	50,50	51,00
Máximo	0,6000	0,0500	0,1771	0,4600	1,0222	8,26	41,90	5,69	14,18	70,93	86,00

Obs.1: As séries 1, 6, 11, 15 e 19 correspondem a formulação do centroide e as séries, 3 e 4, 8 e 18 representam a repetição de pontos no design.

Obs.2: Outlier *- valor considerado espúrio. Este valor foi descartado da análise para melhor adequação do modelo estatístico.

Fonte: (A AUTORA).

4.2.2. Correlações lineares destacáveis

As correlações lineares entre as frações mássicas dos materiais e as propriedades das formulações de base são apresentadas na Tabela 12.

Tabela 12 - Correlações lineares r entre os parâmetros de dosagem do projeto estatístico do cristalizante e as propriedades do gesso.

Variáveis	MOE	D	R _T	R _C	η	θ_c
X _G	0,48	0,31	0,45	0,49	-0,41	-0,33
X _{CHI}	0,38	0,65	0,22	0,38	-0,43	0,03
X _C	-0,54	-0,43	-0,80	-0,76	0,17	0,72
X _{H2O}	-0,79	-0,89	-0,39	-0,57	0,97	0,00
X _{H2O} /X _G	-0,78	-0,78	-0,51	-0,63	0,85	0,22
MOE	1,00	0,93	0,82	0,91	-0,91	-0,05
D	0,93	1,00	0,71	0,86	-0,95	-0,07
R _T	0,82	0,71	1,00	0,96	-0,79	-0,03
R _C	0,91	0,86	0,96	1,00	-0,91	-0,11
η	-0,91	-0,95	-0,79	-0,91	1,00	0,07
θ_c	-0,05	-0,07	-0,03	-0,11	0,07	1,00

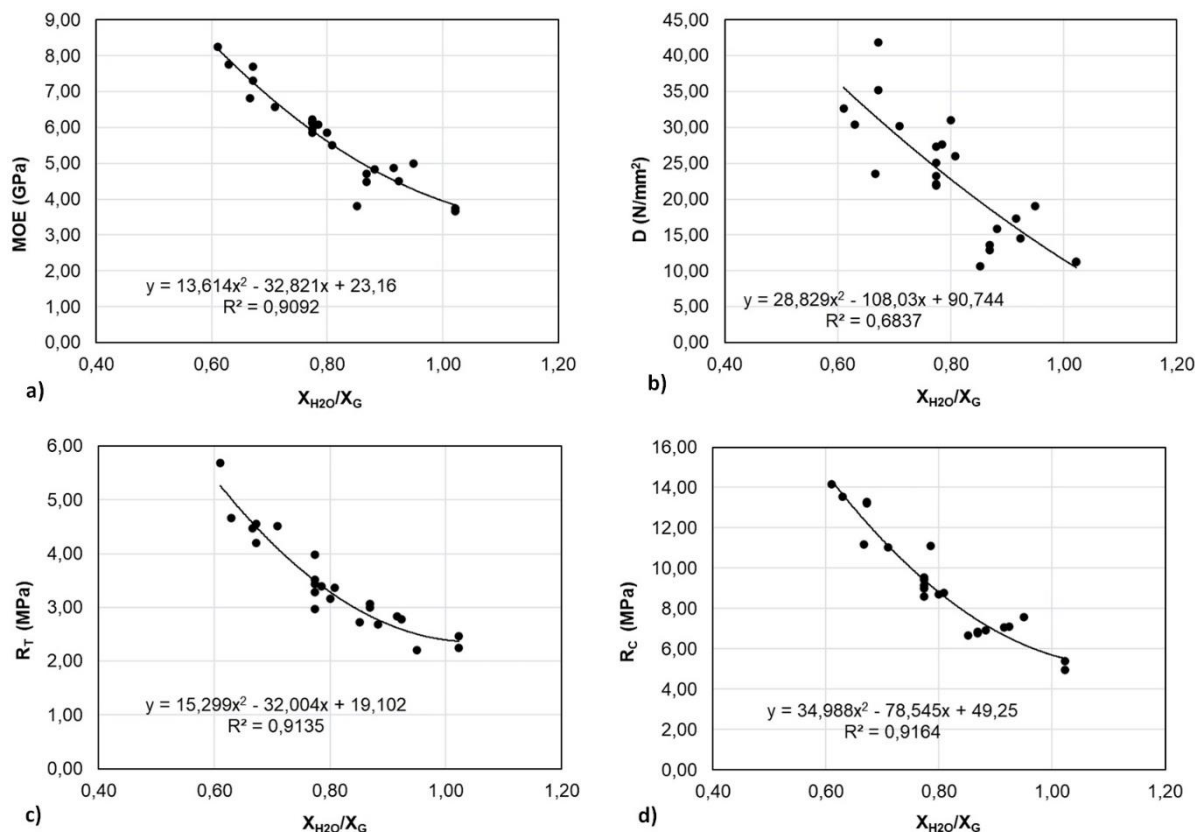
Obs.: As fortes correlações lineares ($|r| \geq 0,9$) estão em negrito sublinhado e as correlações lineares moderadas ($0,8 \leq |r| < 0,9$) estão somente em negrito.

Fonte: (A AUTORA).

Os resultados apresentados na Tabela 12 mostram que existe moderada correlação linear negativa entre X_{H2O} e a dureza superficial (-0,89). Essa correlação indica, como esperado, que o aumento da relação água/gesso tem como consequência a redução da dureza. O aumento da fração mássica de água nas misturas resulta no aumento da relação água/gesso que é inversamente proporcional à resistência mecânica das pastas de gesso, conforme pode ser observado nos gráficos apresentados na Figura 39.

É possível observar uma moderada correlação negativa entre X_C e a resistência à tração (-0,80). Uma hipótese para o comportamento obtido é que a adição do cristalizante tenha causado mudança na morfologia e no crescimento dos cristais, provocando a redução do grau de entrelaçamento entre eles e consequentemente o aumento da porosidade e perda de resistência do material. Diferentes fatores, como a quantidade de água, impurezas presentes e o uso de aditivos na pasta, podem influenciar o processo de crescimento dos cristais e, consequentemente, alterar as propriedades mecânicas dos produtos (BALTAR; BALTAR; BENACHOUR, 2013).

Figura 39 - Influência da relação água/gesso nas propriedades mecânicas das formulações contendo cristalizante: a) MOE versus X_{H_2O}/X_G ; b) D versus X_{H_2O}/X_G ; c) R_T versus X_{H_2O}/X_G ; e d) R_C versus X_{H_2O}/X_G .



Fonte: (A AUTORA).

Constatou-se também, que a porosidade apresentou uma forte correlação linear positiva com X_{H_2O} (0,97), mostrando que o aumento de água na mistura tende a aumentar a porosidade do gesso. Assim como foi observado o aumento da porosidade com o aumento da relação água/gesso por meio da moderada correlação positiva (0,85) apresentada.

O aumento da quantidade de água na mistura provoca o aumento do espaçamento inter cristalino permitindo o afastamento dos cristais e resultando em um maior espaçamento entre os núcleos de cristalização. Segundo Baltar, Baltar e Benachour (2013), ao aumentar ou diminuir o número de núcleos por unidade de volume, é possível alterar a estrutura cristalina e, conseqüentemente, as propriedades mecânicas do produto após o endurecimento. Além disso, durante o processo de cristalização, a evaporação do excesso de água existente na mistura resulta na

formação de poros, os quais que também contribuem para a redução da resistência mecânica.

Não foram observadas fortes correlações lineares entre as frações mássicas das adições X_C e X_{CHI} e algumas propriedades das formulações de base como, MOE, R_c e θ_c (Tabela 12). No entanto, a ausência de forte correlação linear não indica a inexistência da influência do ingrediente nas propriedades da mistura. Deve-se considerar que o cristalizante e a cal hidratada também afetam as propriedades mecânicas, como será discutido posteriormente no item 4.2.3.

4.2.3 Modelos de previsão das propriedades

As Equações 24, 25, 26 e 27 relacionam as propriedades das formulações de base avaliadas com as frações mássicas dos ingredientes das misturas. A análise de variância apontou que estes modelos apresentados nesta seção são estatisticamente significantes ($\alpha = 0,05$) com falta de ajuste não significativa (ver Apêndice A).

A Equação 24 representa o módulo de elasticidade (MOE). Para esta propriedade, a falta de ajuste para o modelo linear foi estatisticamente significativa. Por isso, optou-se por um modelo quadrático modificado com R^2 ajustado (R^2_{adj}) igual a 0,9812 e R^2 de previsão (R^2_{pred}) igual a 0,9628.

$$\begin{aligned} \text{MOE} = & 24,67X_G + 18,28X_C - 60,20X_{CHI} - 20,11X_{H_2O} + 35,78X_{CHI} \\ & - 135,85X_CX_{CHI} + 152,59X_{CHI}X_{H_2O} \end{aligned} \quad (24)$$

A dureza superficial (D) é representada pela equação 25. Optou-se para essa propriedade, por um modelo linear que apresenta R^2_{adj} igual a 0,9441 e R^2_{pred} igual a 0,9288.

$$D = 110,35X_G + 41,99X_C + 100,99X_{CHI} - 100,01X_{H_2O} \quad (25)$$

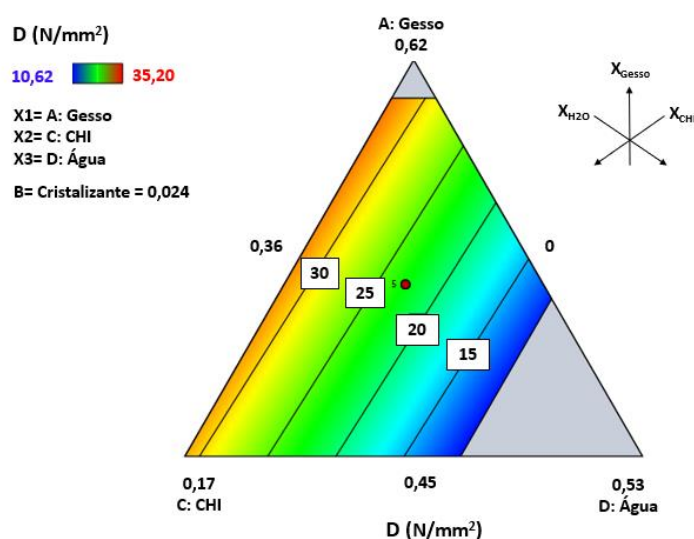
A análise da superfície de resposta mostrou que D não foi significativamente ($\alpha = 0,05$) afetada pela fração mássica de cristalizante. Por outro lado, fixando X_C em 0,024, é possível observar no diagrama ternário da Figura 40, um aumento significativo da dureza com o aumento de X_{CHI} .

Este resultado pode estar associado à redução da porosidade, devido ao melhor empacotamento das partículas e conseqüentemente à redução do volume de poros. Além disso, outra hipótese é a redução dos poros devido ao surgimento de

cristais de carbonato de cálcio originados com a carbonatação de hidróxido de cálcio na superfície e na matriz dos corpos de prova.

Freire *et al.* (2021) relatam que em misturas de gesso-cal, a evolução da carbonatação ao longo do tempo, origina a precipitação de cristais de carbonato de cálcio muito pequenos, que preenchem total ou parcialmente alguns dos espaços vazios na microestrutura, reduzindo o volume de poros de menores dimensões e a porosidade total, estabelecendo ligações entre os cristais que aumenta a coesão e melhora as propriedades mecânicas do material.

Figura 40 - Diagrama ternário para influência da dureza superficial (D) do gesso para X_C fixado em 0,024 (valor no centroide).



Fonte: (A AUTORA).

As resistências à tração na flexão (R_T) e à compressão (R_C) são representadas pelas Equações 26 e 27. Para R_T , optou-se por um modelo quadrático que apresenta R^2_{adj} igual a 0,9048 e R^2_{pred} igual a 0,8840. Já para R_C , a falta de ajuste para o modelo linear foi significativa, optando-se, então, por um modelo quadrático que apresenta R^2_{adj} igual a 0,9852 e R^2_{pred} igual a 0,9753. Ambas as propriedades não apresentaram dependência linear significativamente ($\alpha= 0,05$) com X_C e X_{CHI} . Portanto, estes materiais não tiveram influência nestas propriedades, que seguiram com a tendência esperada de redução com o aumento da relação água/gesso.

$$R_t = 32,23X_G - 9,57X_C - 14,86X_{CHI} + 15,97X_{H_2O} - 88,83X_CX_{H_2O} \quad (26)$$

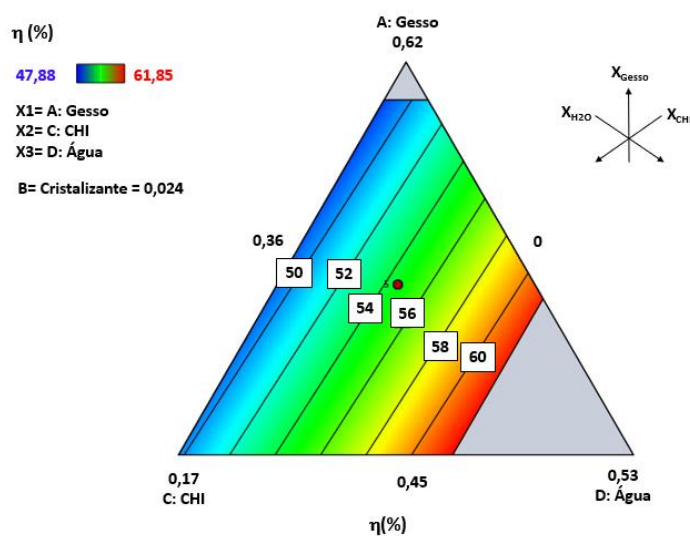
$$\begin{aligned}
 R_c = & 96,57X_G + 817,36X_C - 94,43X_{CHI} + 63,82X_{H2O} - 803,39X_GX_C \\
 & + 117,74X_GX_{CHI} - 301,04 X_GX_{H2O} - 1016,97X_CX_{CHI} \\
 & - 1058,27X_CX_{H2O}
 \end{aligned} \quad (27)$$

A Equação 28 representa a porosidade. Para esta propriedade, optou-se, por um modelo linear que apresenta R^2_{adj} igual a 0,9564 e R^2_{pred} igual a 0,9476.

$$\eta = 1,98X_G + 42,95X_C + 8,45X_{CHI} + 128,97X_{H2O} \quad (28)$$

A porosidade (η) não apresentou dependência linear significativamente ($\alpha=0,05$) com X_C . No diagrama ternário da Figura 41 é possível observar que, fixando X_C em 0,024, o aumento da fração de X_{CHI} resulta na redução da porosidade do gesso.

Figura 41 - Diagrama ternário para influência da porosidade (η) do gesso para X_C fixado em 0,024 (valor no centroide).



Fonte: (A AUTORA).

A influência positiva da cal hidratada na redução da porosidade está associada ao melhor empacotamento das partículas e conseqüentemente à redução do volume de poros. Conforme já discutido anteriormente, outra hipótese é a redução dos poros devido ao surgimento de cristais de carbonato de cálcio originados com a carbonatação de hidróxido de cálcio na superfície e na matriz dos corpos de prova. De acordo com Antunes (1999), a adição de cal hidratada nas pastas de gesso pode

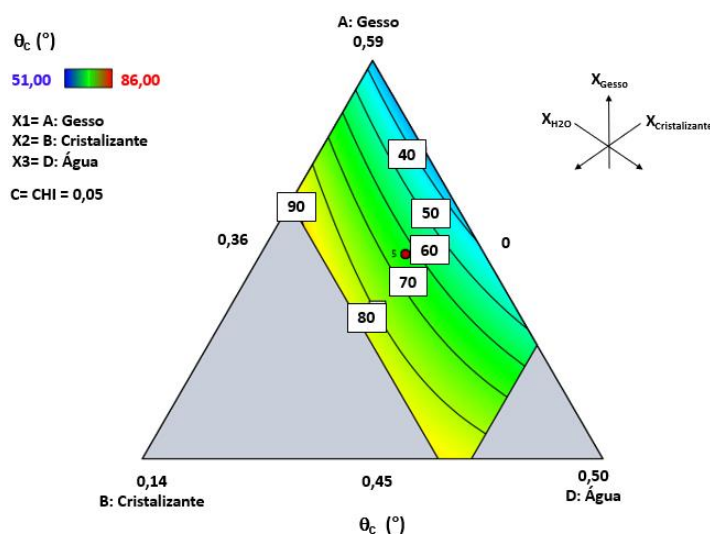
ocasionar a presença de cristais de calcita formados entre os cristais de gesso alterando a porosidade da pasta.

Para o ângulo de contato (θ_c), representada pela Equação 29, a falta de ajuste para o modelo linear foi significativa, optando-se, então, por um modelo quadrático que apresenta R^2_{adj} igual a 0,8945 e R^2_{pred} igual a 0,8433.

$$\theta_c = 462,36X_G - 2482,65X_C - 243,23X_{CHI} + 981,17X_{H_2O} + 6296,66X_GX_C - 2721,25X_GX_{H_2O} - 6177,09X_CX_{CHI} \quad (29)$$

A análise estatística mostrou que θ_c não foi significativamente ($\alpha= 0,05$) afetado por X_{CHI} . Por outro lado, é possível observar no diagrama ternário da Figura 42, que há um aumento significativo do ângulo de contato com o aumento de X_C .

Figura 42 - Diagrama ternário para influência do ângulo de contato (θ_c) do gesso para X_{CHI} fixado em 0,050 (valor de X_{CHI} no centroide).



Fonte: (A AUTORA).

Uma hipótese é que o cristalizante tenha reagido com o hidróxido de cálcio originando uma estrutura cristalina que promoveu o bloqueio parcial de poros. Entretanto, vale salientar que os maiores valores obtidos para os ângulos de contato ainda classificam o material como hidrofílico ($\theta_c < 90^\circ$).

Após a análise dos resultados obtidos nesse projeto estatístico e a observação do efeito positivo do aumento da fração mássica de cristalizante nas pastas de gesso, resultando em um aumento do ângulo de contato, foi elaborado um

novo projeto estatístico com o objetivo de aumentar a fração mássica de cristalizante nas formulações para atingir ângulos de contato ainda maiores. Esse projeto estatístico foi empregado para realizar a otimização múltipla e validar os dados obtidos.

4.2.4 Novo projeto estatístico de mistura com aumento da fração mássica de cristalizante nas formulações de base

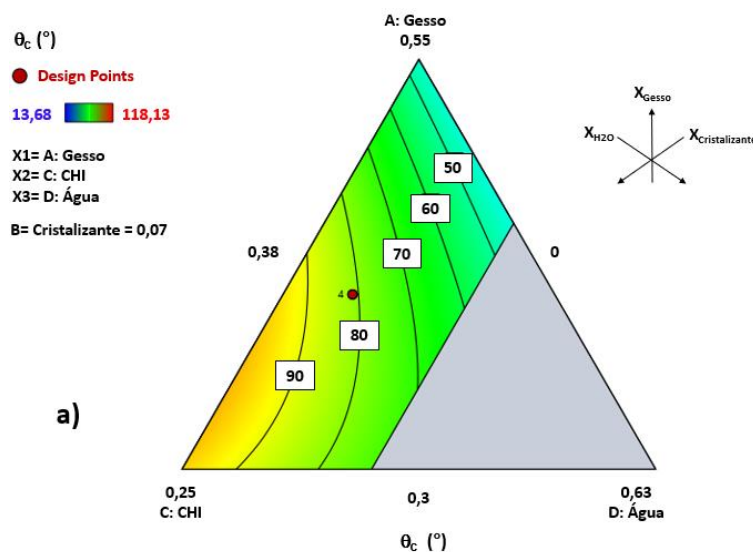
Na Tabela 13 são apresentadas as formulações do projeto estatístico com suas respectivas frações mássicas, relação água/gesso (X_{H_2O}/X_G), relação água/materiais secos (X_{H_2O}/X_S), relação cal hidratada/gesso (X_{CHI}/X_G) e relação cristalizante/cal hidratada (X_C/X_{CHI}) e o resultado para os ângulos de contato (θ_c) que variaram de 13,68° a 118,13°. É possível observar que houve um aumento nos valores dos ângulos de contato com o aumento da fração mássica de cristalizante nas formulações. No projeto estatístico inicial todas as formulações apresentaram superfícies hidrofílicas ($\theta_c < 90^\circ$) e com o aumento de X_C foi possível obter formulações com superfícies hidrofóbicas ($90^\circ < \theta_c < 150^\circ$).

O ângulo de contato (θ_c) e a fração mássica dos materiais, estão relacionados através da Equação 30. Optou-se, por um modelo quadrático que apresenta R^2 ajustado (R^2_{adj}) igual a 0,6825 e R^2 de previsão (R^2_{pred}) igual a 0,5862. A análise de variância apontou que este modelo quadrático, é estatisticamente significativo ($\alpha = 0,05$) com falta de ajuste não significativa.

$$\theta_c = 27,51X_G + 406,85X_C - 274,64X_{CHI} + 3,47X_{H_2O} + 1325,67X_GX_{CHI} + 1587,66X_CX_{CHI} \quad (30)$$

Embora não tenham sido observadas fortes correlações lineares entre as frações mássicas das adições X_C e X_{CHI} e o θ_c , a ausência de forte correlação linear não indica a inexistência da influência do ingrediente nesta propriedade. De acordo com a análise da superfície de resposta para θ_c (Figura 44), sendo X_C fixado em 0,070, esta propriedade foi significativamente ($\alpha = 0,05$) afetada pela fração mássica de cal hidratada, pois com o aumento de X_{CHI} tem-se o aumento do θ_c .

Figura 43 - Diagramas ternários para influência da cal hidratada no ângulo de contato (θ_c) do gesso.

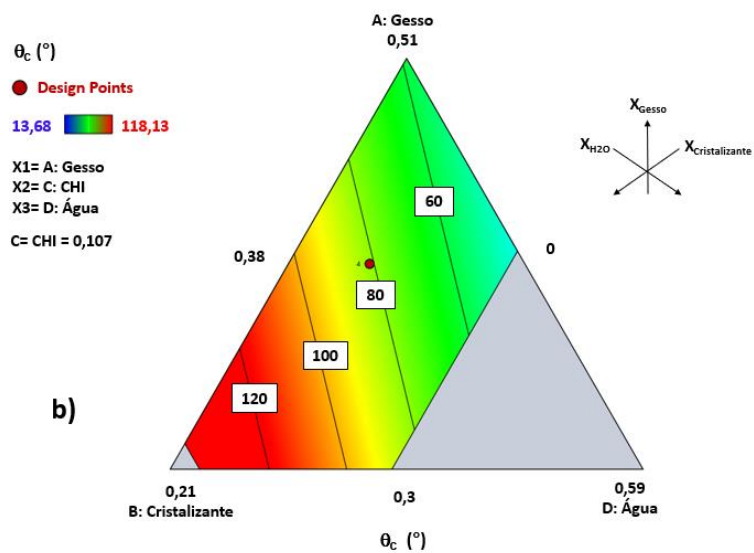


Fonte: (A AUTORA).

Assim como, é possível observar no diagrama ternário da Figura 44b que fixando X_{CHI} em 0,107 há o aumento significativo de θ_c . Entretanto, vale salientar que os maiores valores obtidos para os ângulos de contato foram das formulações 1 (94,81°), 7 (98,64°), 8 (111,75°), 11 (118,13°), 15 (90,39°), 18 (97,01°), 19 (108,03°), 20 (104,48°), 22 (115,87°) e 23 (117,57°) e tem suas superfícies são classificadas como hidrofóbicas ($90^\circ < \theta_c < 150^\circ$). As demais formulações ainda se classificam como hidrofílicas ($\theta_c < 90^\circ$).

Através da análise estatística dos resultados obtidos com o aumento da fração mássica de cristalizante nas formulações, foi possível constatar que a fração mássica de cal hidratada passou a exercer uma influência significativa e positiva no aumento do ângulo de contato. Com o aumento de X_C , foi obtida uma relação X_C/X_{CHI} igual a 0,67, enquanto, quando X_C era menor, a relação X_C/X_{CHI} era igual a 0,28. Nota-se que uma relação X_C/X_{CHI} maior pode ser mais favorável à obtenção de ângulos de contato hidrofóbicos. Uma hipótese para este efeito é que cristalizante em maiores quantidades tenha possibilitado a melhor reação entre seus compostos ativos e o hidróxido de cálcio, originando uma estrutura cristalina que promove o bloqueio dos poros. Dessa forma, é necessário empregar teores acima de 30% em relação à mistura para obtenção de formulações hidrofóbicas.

Figura 44 - Diagramas ternários para influência no ângulo de contato (θ_c) do gesso: a) cal hidratada e b) cristalizante.



Fonte: (A AUTORA).

Tabela 13 - Formulações do projeto estatístico de mistura com aumento da fração mássica de cristalizante e as propriedades analisadas do gesso conformado.

Formulações	Frações mássicas								Propriedade
	X _G	X _C	X _{CHI}	X _{H₂O}	X _{H₂O} / X _G	X _{H₂O} / X _S	X _{CHI} / X _G	X _C / X _{CHI}	θ _c (°)
1	0,3000	0,1984	0,0216	0,4800	1,6000	0,9231	0,0720	9,1852	94,81
2	0,4581	0,1274	0,0345	0,3800	0,8295	0,6129	0,0754	3,6894	43,88
3	0,3000	0,0120	0,3000	0,3880	1,2933	0,6340	1,0000	0,0400	61,81
4	0,5392	0,0000	0,0808	0,3800	0,7047	0,6129	0,1498	0,0000	24,70
5	0,4624	0,0576	0,0000	0,4800	1,0380	0,9231	0,0000	0,0000	33,80
6	0,4679	0,0000	0,1521	0,3800	0,8121	0,6129	0,3251	0,0000	84,57
7	0,4067	0,0700	0,1067	0,4167	1,0246	0,7143	0,2623	0,6562	98,64
8	0,3182	0,0777	0,2241	0,3800	1,1941	0,6129	0,7041	0,3466	111,75
9	0,3211	0,0000	0,1989	0,4800	1,4951	0,9231	0,6197	0,0000	16,46
10	0,3000	0,1082	0,1534	0,4384	1,4613	0,7806	0,5112	0,7057	86,38
11	0,3000	0,1082	0,1534	0,4384	1,4613	0,7806	0,5112	0,7057	118,13
12	0,5468	0,0732	0,0000	0,3800	0,6949	0,6129	0,0000	0,0000	62,13
13	0,5674	0,0000	0,0000	0,4326	0,7626	0,7626	0,0000	0,0000	13,68
14	0,4067	0,0700	0,1067	0,4167	1,0246	0,7143	0,2623	0,6562	88,22
15	0,4067	0,0700	0,1067	0,4167	1,0246	0,7143	0,2623	0,6562	90,39
16	0,4624	0,0576	0,0000	0,4800	1,0380	0,9231	0,0000	0,0000	57,45
17	0,4337	0,0000	0,0863	0,4800	1,1068	0,9231	0,1990	0,0000	24,46
18	0,3906	0,2000	0,0000	0,4094	1,0484	0,6933	0,0000	0,0000	97,01
19	0,4067	0,0700	0,1067	0,4167	1,0246	0,7143	0,2623	0,6562	108,03
20	0,3906	0,2000	0,0000	0,4094	1,0484	0,6933	0,0000	0,0000	104,48
21	0,3885	0,0000	0,2315	0,3800	0,9782	0,6129	0,5960	0,0000	64,78
22	0,3331	0,1667	0,1202	0,3800	1,1409	0,6129	0,3610	1,3863	115,87
23	0,3331	0,1667	0,1202	0,3800	1,1409	0,6129	0,3610	1,3863	117,54
Mínimo	0,3000	0,0000	0,0000	0,3800	0,6949	0,6129	0,0000	0,0000	13,68
Máximo	0,5674	0,2000	0,3000	0,4800	1,6000	0,9231	1,0000	9,1852	118,13

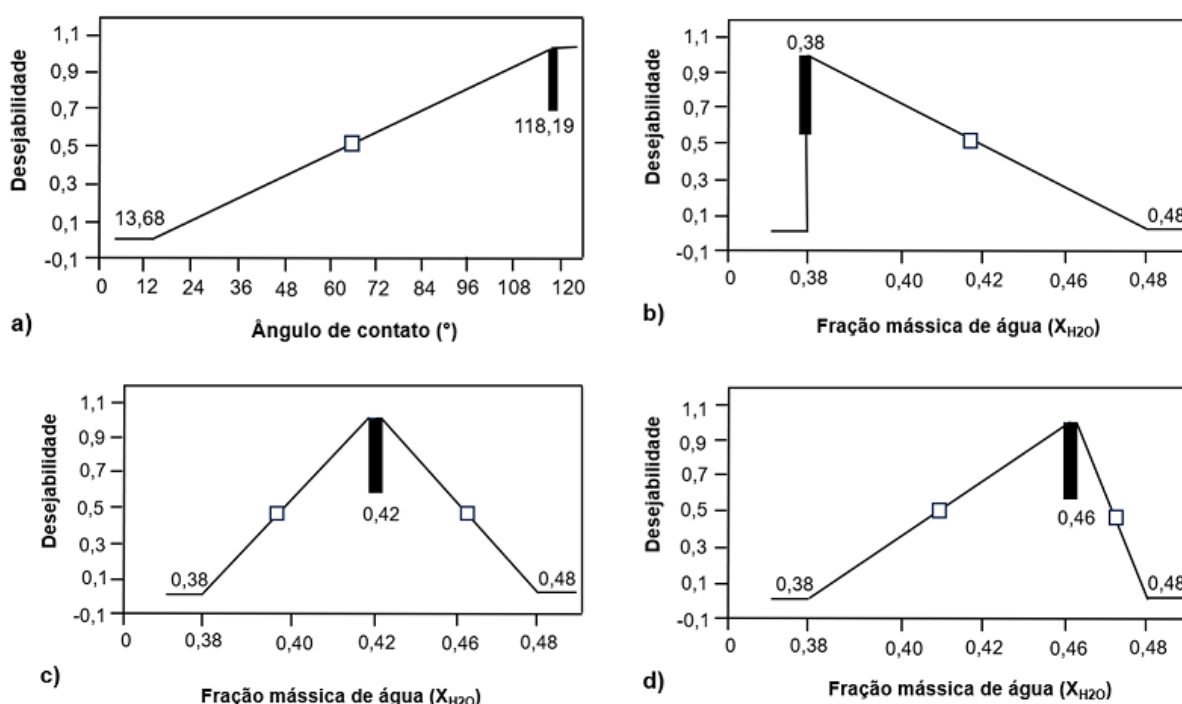
Obs.: As séries 7, 14, 15, 16 e 19 correspondem a formulação do centroide e as séries, 5 e 16, 10 e 11 e 22 e 23 representam a repetição de pontos no design.

Fonte: (A AUTORA).

4.2.5 Otimização múltipla e validação dos modelos

Na otimização do projeto estatístico foram selecionadas três formulações com maximização do ângulo de contato (Figura 45a) e para a variável X_{H_2O} empregada a função “atingir alvo” para fixar as frações mássicas de água desejáveis nas formulações. A primeira formulação otimizada (OTM 1) teve X_{H_2O} fixada em 0,38 (Figura 45b), a segunda (OTM 2) em 0,42 (Figura 45c) e a terceira (OTM 3) em 0,46 (Figura 45d) já que através da análise da superfície de resposta observou-se a forte influência da água na redução do ângulo de contato. Para as frações mássicas X_G , X_{CHI} e X_C foram adotados valores dentro da faixa de limites mínimos e máximos estabelecidos. A desejabilidade global na otimização das variáveis respostas foi de 1,0 para OTM 1, 1,0 para OTM 2 e 0,96 para OTM 3.

Figura 45 - Desejabilidade para o a) ângulo de contato, b) X_{H_2O} da otimizada 1, c) X_{H_2O} da otimizada 2 e d) X_{H_2O} da otimizada 3. A desejabilidade consiste no peso entre 0 a 1 dado ao parâmetro otimizado.



Fonte: (A AUTORA).

Esses critérios foram estabelecidos com o objetivo de alcançar ângulos de contato mais elevados nas formulações, a fim de obter condições favoráveis para impermeabilização do gesso e sua aplicação em ambientes úmidos e de contato com

água. Além disso, esses critérios permitiram verificar a eficácia dos projetos estatísticos de mistura, garantindo a conformidade com as condições estabelecidas.

É possível observar na Tabela 14 as frações mássicas dos materiais para as três formulações ótimas selecionadas e suas respectivas relações água/mistura seca (X_{H_2O}/X_{MS}), cal hidratada/gesso (X_{CHI}/X_G) e cristalizante/cal hidratada (X_C/X_{CHI}).

A relação água/mistura seca (X_{H_2O}/X_{MS}) foi considerada nessas misturas pois houve uma diminuição na trabalhabilidade das misturas com as adições da cal hidratada e do cristalizante sendo considerada apenas a relação água/gesso. Isso é atribuído à absorção de água por estes materiais que reduzem a proporção real de água na mistura, o que aumenta as concentrações de Ca^{2+} e SO_4^{2-} nas misturas e acelera a nucleação e o crescimento de cristais de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (Li *et al.*, 2022). Além disso, a diferença de área superficial específica de ambos os materiais cal hidratada > gesso > cristalizante (Tabela 9), explica essa tendência à necessidade de adição de mais água para obter uma consistência semelhante à uma mistura contendo apenas gesso e água.

Tabela 14 - Frações mássicas das formulações otimizadas em função dos parâmetros requeridos para a pasta de gesso.

Formulações	Frações mássicas				X_{H_2O}/X_{MS}	X_{CHI}/X_G	X_C/X_{CHI}
	X_G	X_C	X_{CHI}	X_{H_2O}			
OTM 01	0,3000	0,1690	0,1510	0,3800	0,61	0,50	1,12
OTM 02	0,3000	0,2000	0,0800	0,4200	0,72	0,27	2,50
OTM 03	0,3000	0,1940	0,0460	0,4600	0,85	0,15	4,22

Fonte: (A AUTORA).

As propriedades previstas para estas formulações, bem como os resultados experimentais, são apresentadas na Tabela 15. Como pode ser observado, os modelos otimizados demonstraram eficiência na previsão das propriedades, apresentando baixo erro associado. Os valores medidos para a propriedade (θ_c) encontram-se dentro do intervalo de confiança para um nível de confiança de 95%.

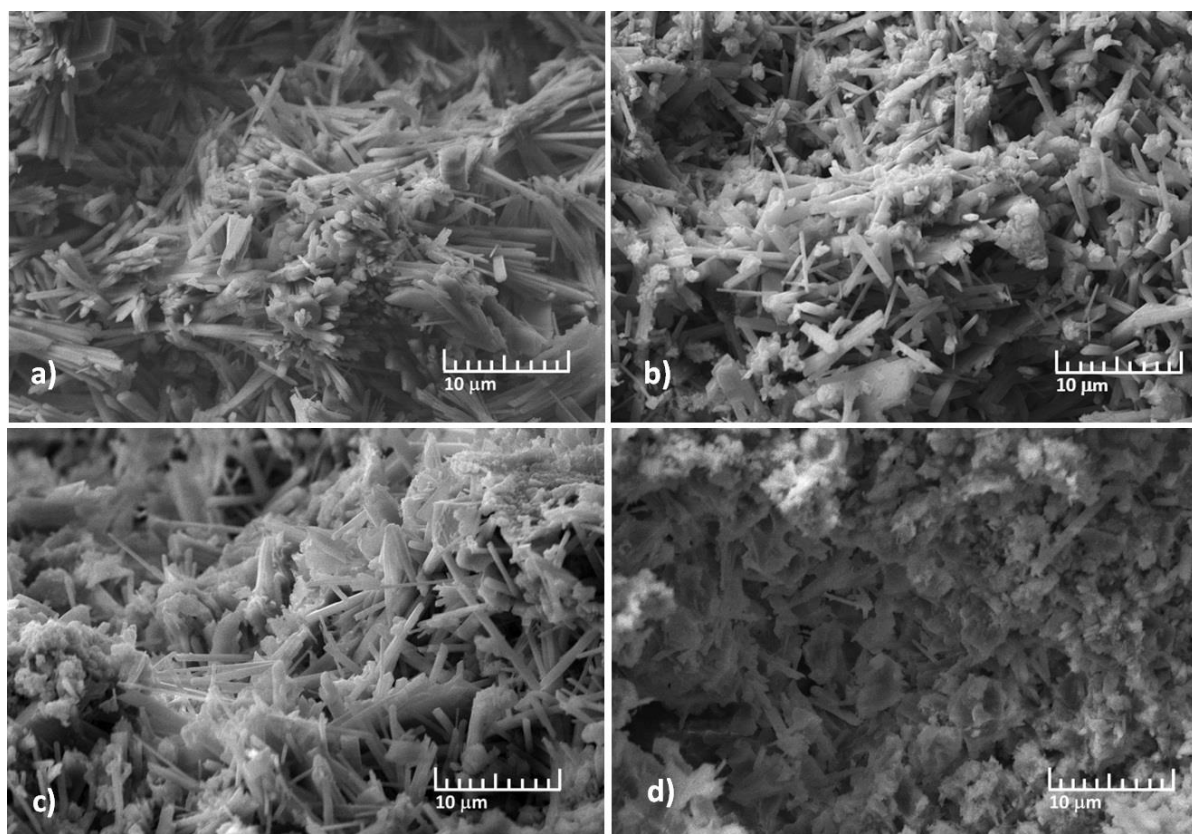
Na Figura 46 são apresentadas as imagens do microscópio eletrônico de varredura (MEV) da formulação referência com relação a/g igual a 0,61 e das otimizadas 1, 2 e 3.

Tabela 15 - Valores previstos e medidos da propriedade ângulo de contato (θ_c) para as formulações otimizadas das pastas de gesso.

Formulações Otimizadas	Resposta	Valor previsto pelo modelo	Intervalo de confiança (95%)		Resultado experimental	Erro (%)
			Limite Inferior	Limite Superior		
OTM 1	θ_c	118,81	88,74	148,87	119,65	0,71
OTM 2	θ_c	118,34	98,16	138,52	121,23	2,44
OTM 3	θ_c	109,51	83,14	135,89	109,65	0,13

Fonte: (A AUTORA).

Figura 46 - Micrografias obtidas por meio de microscopia eletrônica de varredura: a) formulação referência; b) OTM 1; c) OTM 2; e d) OTM 3.



Fonte: (A AUTORA).

A formulação referência (gesso puro) apresentou feixes de cristais alongados em forma de agulha, gerando uma estrutura bem interligada uns com os outros de forma aleatória e com presença de alguns vazios entre eles (Figura 46a).

As formulações otimizadas com adição do cristalizante e da cal hidratada revelam mudanças na morfologia dos cristais de gesso. Nas Figura 46b (OTM 1) e

Figura 46c (OMT 2) são observados cristais de sulfato de cálcio dihidratado em formato de agulhas menores e mais finos, menos interligados uns com os outros e orientados aleatoriamente. São mais visíveis a presença de vazios entre os cristais provocando o aumento da porosidade da matriz. Por outro lado, na Figura 46d (OTM 3) são observados cristais mais curtos diminuiu e estão entrelaçados e interligados a vários cristais em forma de placas e outros com geometria indefinida que diminuem a quantidades de vazios entre os cristais.

Nas micrografias das otimizadas é possível verificar, a presença de cristais menores aglomerados entre os cristais de sulfato de cálcio dihidratado e em sua superfície que preenchem alguns poros, possivelmente cristais de carbonato de cálcio produto da carbonatação do hidróxido de cálcio, semelhantes aos encontrados por Khalil, Tawfik e Hegazy (2018) em um compósito de gesso e carbonato de cálcio.

Dessa forma, as análises microscópicas das formulações otimizadas evidenciaram alteração na morfologia dos cristais de gesso devido as adições de cristalizante e cal hidratada quando comparadas à formulação referência.

4.3 Estudo do desenvolvimento da diatomita super-hidrofóbica

Na Tabela 16 são apresentados os ângulos de contato (θ_c) resultantes para cada um dos experimentos estudados. É possível observar que os experimentos 1 e 15, ambos com tempo de tratamento de 120 minutos e concentração de modificador de silano igual a 45,18%, apresentaram superfícies super-hidrofóbicas ($\theta_c > 150^\circ$). Os demais experimentos do projeto estatístico têm suas superfícies consideradas hidrofóbicas ($90^\circ < \theta_c < 150^\circ$).

A relação entre o ângulo de contato (θ_c) e os parâmetros avaliados, modificador de silano (OTS) e o tempo de tratamento (T), estão relacionados através da Equação 31. Para essa propriedade θ_c , a falta de ajuste para o modelo linear foi significativa, optando-se, então, por um modelo quadrático que apresenta R^2 ajustado (R^2_{adj}) igual a 0,8602 e R^2 de previsão (R^2_{pred}) igual a 0,7189. A análise de variância apontou que este modelo quadrático, é estatisticamente significante ($\alpha = 0,05$) com falta de ajuste não significativa.

$$\theta_c = 120,97 - 0,03T + 0,800TS + 0,01TOTS - 0,02OTS^2 \quad (31)$$

Tabela 16 - Experimentos do projeto estatístico para determinação do percentual de OTS e do tempo de tratamento da diatomita e a propriedade ângulo de contato analisada.

Experimento	Tempo (min)	OTS (%)	θ_c
1**	120	45,18	150,70
2	39,15	21,40	136,48
3*	65	30,00	138,25
4	10	50,00	<i>Outlier***</i>
5*	65	30,00	140,12
6*	65	30,00	137,43
7	120	10,00	132,78
8	10	28,80	132,11
9	98,55	34,60	140,69
10	118,35	23,20	137,15
11**	67,2	50,00	132,44
12	37,5	40,00	136,63
13	73,25	10,00	128,31
14	23,75	10,00	126,07
15**	120	45,18	151,87
16**	67,2	50,00	135,22
Mínimo	10	10,00	123,58
Máximo	120	50,00	151,87

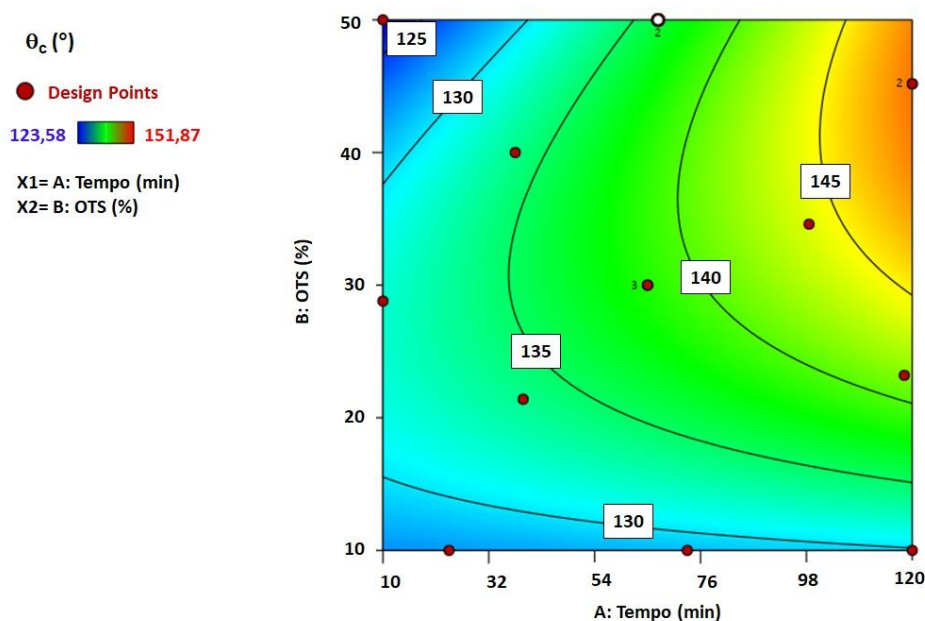
Obs.: *As séries 3, 5 e 6 correspondem a formulação do centroide. **As séries, 1 e 15, 11 e 16 representam a repetição de pontos no design. ***Outlier- valor considerado espúrio. Este valor foi descartado da análise para melhor adequação do modelo estatístico.

Fonte: (AUTORA, 2023).

Por meio do gráfico da Figura 47 é possível observar que os ângulos de contato mais altos são obtidos nas regiões de maior concentração de OTS e maior tempo de tratamento. Dessa forma, para seguir o tratamento da diatomita a ser empregada nas formulações do estudo dos efeitos da diatomita tratada nas propriedades da pasta de gesso foram adotados o percentual de 45,18% de OTS em relação a massa de diatomita e 120 minutos para o tempo do tratamento.

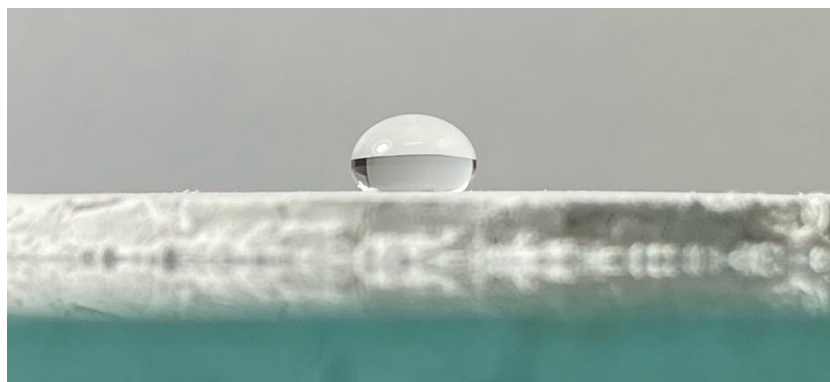
Após o tratamento a hidrofobicidade da diatomita foi determinada pela avaliação do ângulo de contato formado pela gota d'água na superfície da amostra. A diatomita tratada atingiu um ângulo de contato de $151,92^\circ > 150^\circ$, tornando-se super-hidrofóbica.

Figura 47 - Diagrama para influência do tempo de tratamento (T) e do percentual de modificador de silano (OTS) no ângulo de contato (θ_c) da diatomita tratada.



Fonte: (A AUTORA).

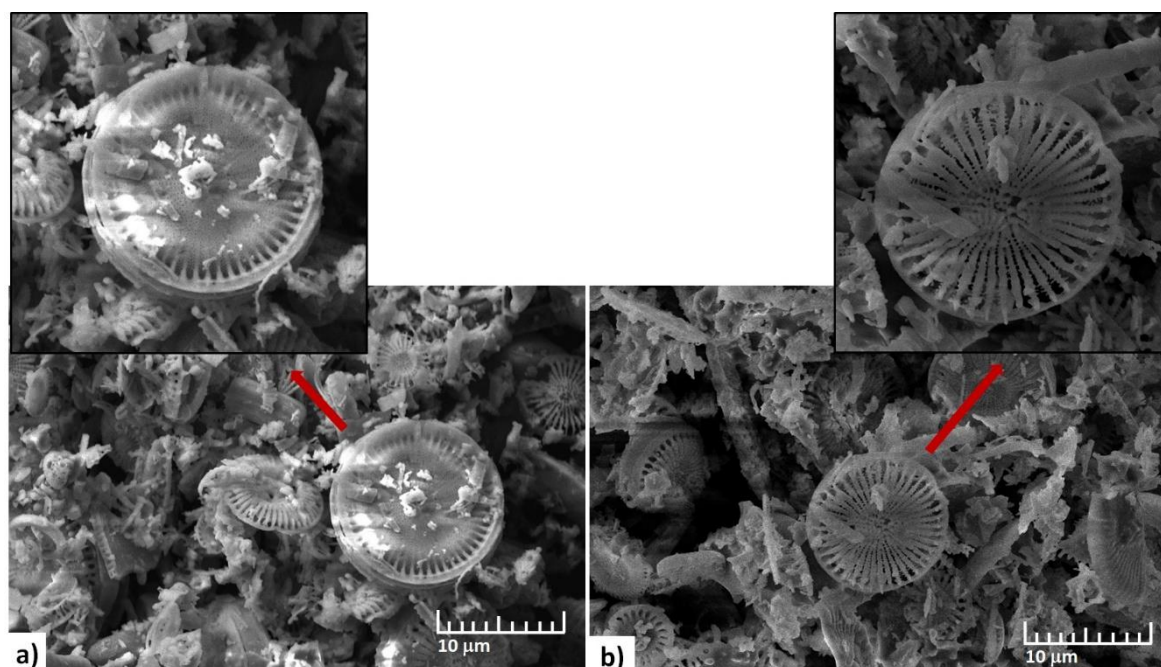
Figura 48 – Gota d'água de 100 μ l na superfície da diatomita super-hidrofóbica pós-tratamento com modificador de silano (OTS).



Fonte: (A AUTORA).

Na Figura 49 são apresentadas as imagens do microscópio eletrônico de varredura (MEV) da diatomita tratada (Figura 49a) e da diatomita (*in natura*) (Figura 49b), respectivamente.

Figura 49 - Micrografias obtidas por meio de microscopia eletrônica de varredura de: a) diatomita super-hidrofóbica (DT) tratada com modificador a base de silano (OTS) e b) diatomita (*in natura*) não modificada (DN).



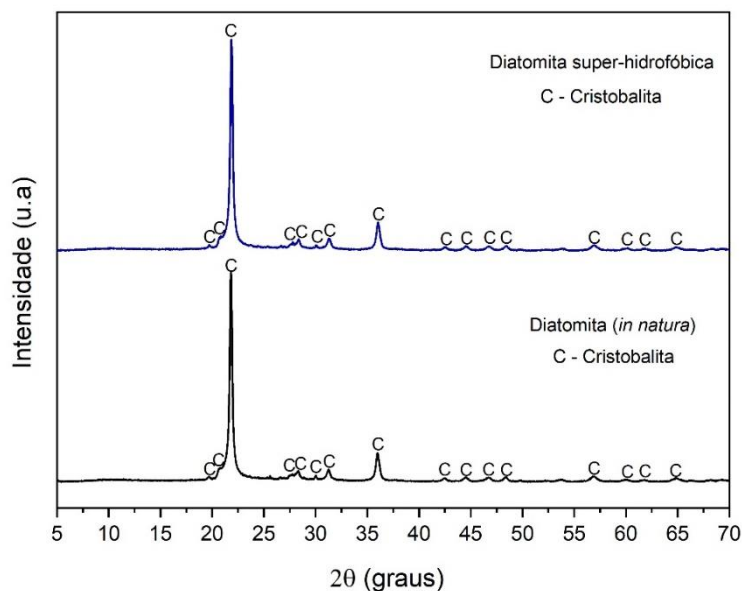
Fonte: (A AUTORA).

Ao comparar a morfologia da superfície das amostras na Figura 43a e Figura 43b, é possível observar diferenças significativas. As partículas de diatomita (*in natura*) apresentam uma superfície mais lisa, densa e com poros abertos. Já a superfície das partículas de diatomita modificadas por silano possuem uma camada de material aderido à superfície tornando-a rugosa e com preenchimento parcial dos poros, apresentando a partir do tratamento microporos. Pode-se observar ainda, a presença de alguns cristais sem geometria definida aderidos às suas superfícies.

A modificação com silano da superfície da diatomita resulta em uma morfologia superficial distinta, em que a presença do silano alterou sua estrutura, conferindo uma superfície mais rugosa, com baixa energia superficial e com parte dos poros revestidos. O tratamento não proporcionou o bloqueio total dos poros, mas uniu de forma mais uniforme a superfície da diatomita e seus poros.

A Figura 50 apresenta os difratogramas de difração de raios-X (DRX) da diatomita tratada e da diatomita (*in natura*), respectivamente.

Figura 50 - Difractogramas de difração de raios-X da diatomita super-hidrofóbica e da diatomita (*in natura*).



Fonte: (A AUTORA).

A partir dos difratogramas apresentados, pode-se observar que antes e após o tratamento, foram identificados os mesmos picos da fase cristalina da cristobalita (SiO_2), um polimorfo do dióxido de silício principal constituinte da diatomita. Portanto, com o tratamento não houve formação de novas fases mineralógicas.

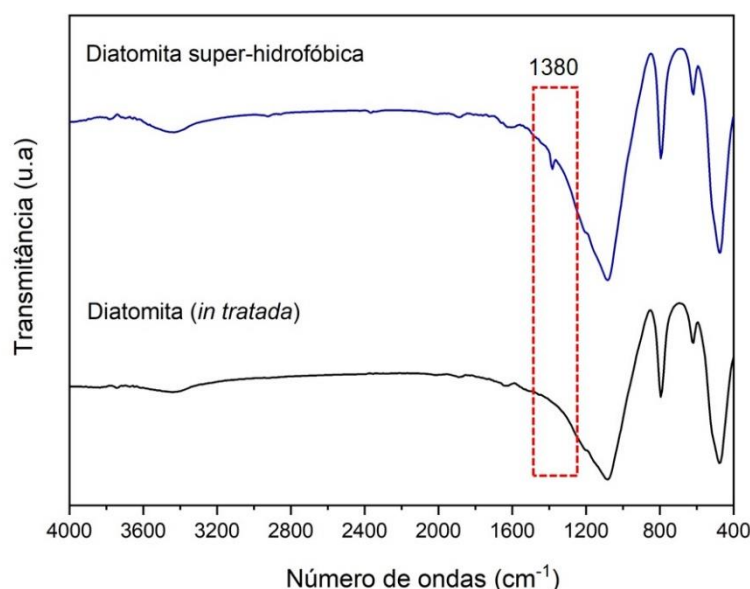
Na Figura 51 são apresentados os resultados de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier para a diatomita super-hidrofóbica e diatomita (*in natura*). As duas amostras apresentaram eventos vibracionais similares com apenas um evento distinto em 1380 cm^{-1} na diatomita tratada que pode estar relacionado ao estiramento da ligação C-H dos grupos metílicos residuais do organossilano ou etanol empregados no tratamento da diatomita.

O espectro da diatomita tratada apresenta vibração de estiramento do grupo hidroxila de superfície do tipo Si-Si-OH é apresentada em 3780 cm^{-1} . Em 3440 cm^{-1} é exibida a vibração atribuída aos estiramentos O-H simétricos (ν_1) e assimétricos (ν_3), além da deformação angular e torção da ligação entre os átomos de hidrogênio e oxigênio na molécula de água, (H-O-H, ν_2 , δ). Outra evidência da presença de água de hidratação ou adsorvida nas amostras é a presença da vibração em 1620 cm^{-1} .

¹ com deformação angular (ν_2) H—O—H. Em 1200 cm^{-1} exibiu um evento corresponde ao estiramento (ν_3) das ligações Si-O-Si.

A vibração apresentada em 1080 cm^{-1} é atribuída ao estiramento assimétrico de Si—O, já o evento em 790 cm^{-1} corresponde ao estiramento simétrico do silano. Em 615 cm^{-1} é apresentada a vibração da deformação angular e estiramento dos grupos silanos e em 480 cm^{-1} o evento corresponde ao estiramento das ligações Si-O-Si na forma de flexão interna dos tetraedros, próprios dos grupos silanos (QIAN *et al.*, 2017; KUCUK *et al.*, 2020).

Figura 51 - Espectros das amostras de diatomita tratada e da diatomita (in natura) obtidas por meio da análise de FTIR.



Fonte: (A AUTORA).

4.4 Efeitos da diatomita super-hidrofóbica nas propriedades da pasta de gesso

4.4.1 Propriedades das formulações de base

Neste estudo experimental foram determinadas as propriedades das formulações de base: módulo de elasticidade (MOE), dureza superficial (D), resistência à tração na flexão (R_t), resistência à compressão (R_c), porosidade (η) e o ângulo de contato (θ_c). A determinação dessas propriedades permitiu, através da análise de regressão, o estabelecimento de modelos para a previsão das respostas experimentais e a otimização múltipla. A Tabela 17 apresenta as propriedades das

formulações de base, sendo: X_G a fração mássica de gesso, X_P a fração mássica de pasta de diatomita e etanol e X_{H_2O} a fração mássica de água. X_{DT} a fração de diatomita tratada e X_A a fração mássica de etanol que compõem X_P . A relação água/gesso é retratada como X_{H_2O}/X_G e X_{DT}/X_G a relação diatomita tratada/gesso.

A variação das frações mássicas dos ingredientes permitiu obter variações das propriedades no estudo experimental. O MOE dos corpos de prova variou de 2,19 a 7,38 GPa. D variou de 10,62 N/mm² a 41,90 N/mm². R_T variou de 1,27 MPa a 5,96 MPa e R_C variou de 1,0 MPa a 11,86 MPa. η variou de 50,45% a 65,92%, enquanto o θ_c variou de 22,51° a 85,75°. Todas as formulações apresentaram ângulos de contato menores que 90° caracterizando-as como hidrofílicas ($\theta_c < 90^\circ$).

Tabela 17 - Formulações do projeto estatístico de mistura com os ingredientes gesso, água e pasta de diatomita super-hidrofóbica e etanol e as propriedades analisadas do gesso conformado.

Formulações	X _G	X _P	X _{H₂O}	X _{H₂O} /X _G	X _{DT}	X _A	X _{DT} /X _G	MOE (GPa)	D (N/mm ²)	R _T (MPa)	R _C (MPa)	η (%)	θ _c (°)
1	0,5184	0,1016	0,3800	0,7330	0,0678	0,0338	0,1307	4,66	15,85	3,28	7,15	57,31	72,46
2	0,3925	0,2275	0,3800	0,9682	0,1518	0,0758	0,3867	2,72	6,77	1,63	2,81	64,86	74,82
3	0,4850	0,1550	0,3600	0,7423	0,1034	0,0516	0,2132	4,55	14,92	3,46	6,33	59,59	60,74
4	0,4850	0,1550	0,3600	0,7423	0,1034	0,0516	0,2132	4,38	14,32	3,35	6,09	58,56	65,27
5	0,6200	0,0000	0,3800	0,6129	0,0000	0,0000	0,0000	6,83	26,11	5,38	11,86	51,24	22,51
6	0,3500	0,2781	0,3719	1,0625	0,1855	0,0926	0,5301	2,36	5,74	1,41	<i>Outlier*</i>	65,41	85,75
7	0,3500	0,3100	0,3400	0,9714	0,2068	0,1032	0,5908	2,52	6,14	1,50	1,97	65,10	77,78
8	0,4425	0,2175	0,3400	0,7684	0,1451	0,0724	0,3279	3,68	11,64	2,66	4,99	60,24	72,11
9	0,5629	0,0571	0,3800	0,6751	0,0381	0,0190	0,0677	5,49	21,41	4,18	8,84	55,01	51,40
10	0,4850	0,1550	0,3600	0,7423	0,1034	0,0516	0,2132	4,26	14,86	3,39	6,45	59,14	80,36
11	0,4850	0,1550	0,3600	0,7423	0,1034	0,0516	0,2132	4,42	14,59	4,15	6,53	58,63	56,48
12	0,4585	0,1615	0,3800	0,8288	0,1077	0,0538	0,2349	3,57	10,74	2,54	4,82	61,89	76,47
13	0,4850	0,1550	0,3600	0,7423	0,1034	0,0516	0,2132	4,37	13,92	3,34	6,24	59,28	37,73
14	0,3500	0,2781	0,3719	1,0625	0,1855	0,0926	0,5301	2,19	5,88	1,27	1,00	65,92	75,72
15	0,3927	0,2673	0,3400	0,8658	0,1783	0,0890	0,4540	3,17	8,12	1,78	3,32	62,62	60,28
16	0,6200	0,0219	0,3581	0,5776	0,0146	0,0073	0,0235	7,38	30,15	5,96	11,52	50,45	82,15
17	0,5686	0,0914	0,3400	0,5979	0,0609	0,0304	0,1072	6,44	25,95	4,87	10,58	52,87	79,84
18	0,6200	0,0219	0,3581	0,5776	0,0146	0,0073	0,0235	7,25	32,51	5,62	11,85	50,81	63,23
19	0,5686	0,0914	0,3400	0,5979	0,0609	0,0304	0,1072	6,10	25,43	5,42	9,78	52,78	79,80
Mínimo	0,3500	0,0000	0,3400	0,5776	0,0000	0,0000	0,0000	2,19	5,74	1,27	1,00	50,45	22,51
Máximo	0,6200	0,3100	0,3800	1,0625	0,2068	0,1032	0,5908	7,38	32,51	5,96	11,86	65,92	85,75

Obs.1: As séries 3, 4, 10, 11 e 13 correspondem a formulação do centroide e as séries, 6 e 14, 16 e 18, 17 e 19 representam a repetição de pontos no design.

Obs.2: Outlier *- valor considerado espúrio. Este valor foi descartado da análise para melhor adequação do modelo estatístico.

Fonte: (A AUTORA).

4.4.2 Correlações lineares destacáveis

As correlações lineares entre as frações mássicas dos materiais e as propriedades das formulações de base são apresentadas na Tabela 18.

Tabela 18 - Correlações lineares r entre os parâmetros de dosagem do projeto estatístico da diatomita e as propriedades do gesso.

Variáveis	MOE	D	R _T	R _C	η	θ_c
X _G	<u>0,98</u>	<u>0,97</u>	<u>0,97</u>	<u>0,99</u>	<u>-0,99</u>	-0,37
X _P	<u>-0,95</u>	<u>-0,93</u>	<u>-0,94</u>	<u>-0,96</u>	<u>0,95</u>	0,40
X _{H2O}	-0,08	-0,10	-0,10	0,10	0,09	-0,27
X _{H2O} /X _G	<u>-0,95</u>	<u>-0,92</u>	<u>-0,95</u>	<u>-0,96</u>	<u>0,96</u>	0,33
MOE	1,00	<u>0,99</u>	<u>0,98</u>	<u>0,99</u>	<u>-0,99</u>	-0,31
D	<u>0,99</u>	1,00	<u>0,97</u>	<u>0,97</u>	<u>-0,98</u>	-0,26
R _T	<u>0,98</u>	<u>0,97</u>	1,00	<u>0,97</u>	<u>-0,98</u>	-0,30
R _C	<u>0,99</u>	<u>0,97</u>	<u>0,97</u>	1,00	<u>-0,99</u>	-0,24
P _a	<u>-0,99</u>	<u>-0,98</u>	<u>-0,98</u>	<u>-0,99</u>	1,00	0,33
θ_c	-0,31	-0,26	-0,30	-0,24	0,33	1,00

Obs.: As fortes correlações lineares ($|r| \geq 0,9$) estão em negrito sublinhado.

Fonte: (A AUTORA).

Os resultados apresentados na Tabela 18 mostram que existem fortes correlações lineares positivas entre a fração mássica X_G e as propriedades mecânicas MOE (0,98), D (0,97), R_T (0,97) e R_C (0,99). Essas correlações indicam que o aumento da fração mássica de gesso tem como consequência o aumento destas propriedades. Além disso, há uma forte correlação linear negativa entre a fração mássica X_G e η (-0,99), indicando que o aumento da fração mássica de gesso resulta na redução da porosidade.

O aumento da quantidade de gesso nas misturas resulta na presença de uma maior quantidade de cristais de hemidrato hidratado (dihidrato) formando uma estrutura interna com maior compacidade, com mais ligações inter cristalinas e menor quantidade de poros, o que resulta em menor porosidade, proporcionando maior resistência ao material. De acordo com Chen *et al.* (2022) a resistência do gesso está relacionada à sua compacidade estrutural interna e à organização dos seus cristais, pois, quanto mais densa estiver a estrutura interna, mais ligações inter cristalinas existem, maior a resistência do material.

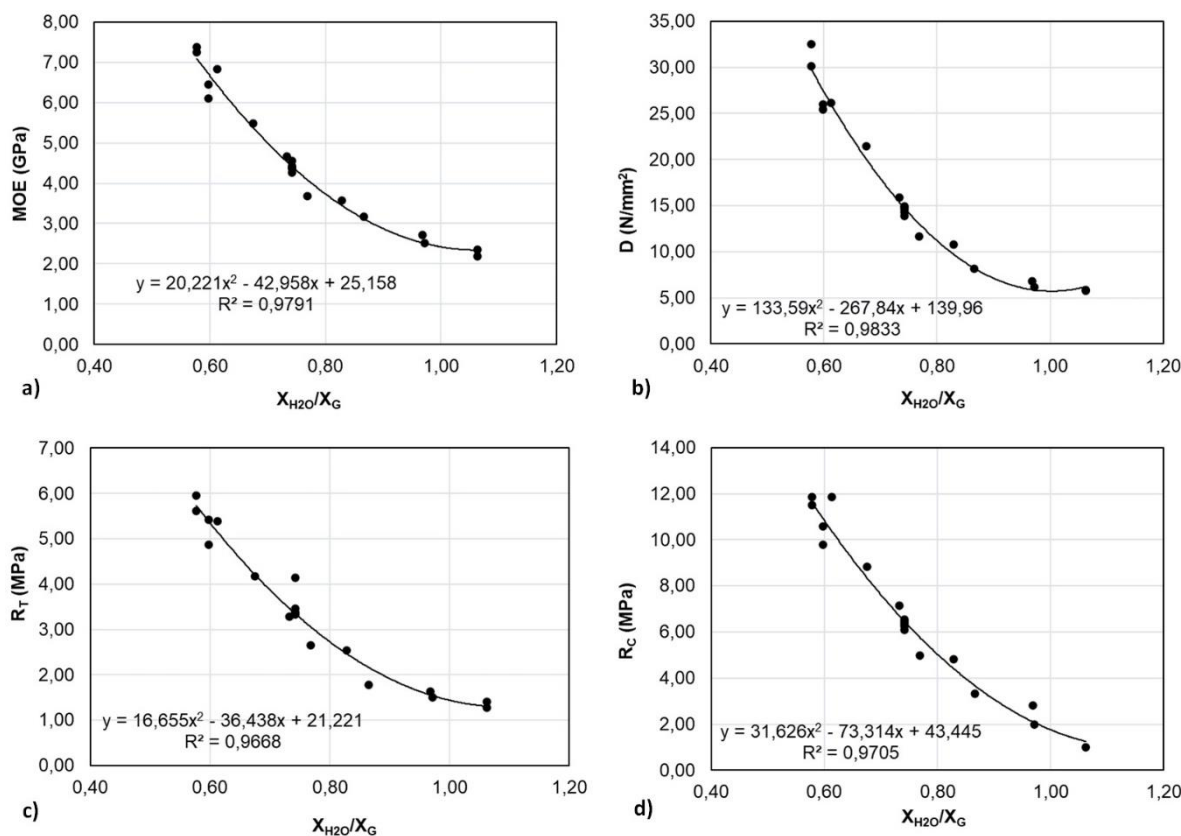
Quanto ao efeito da diatomita super-hidrofóbica, são evidentes a presença de fortes correlações lineares negativas significativas entre a fração mássica X_P e as propriedades mecânicas MOE (-0,95), D (-0,93), RT (-0,94) e RC (-0,96). Essas correlações indicam que o aumento de X_P resulta na redução dessas propriedades. Com a observação da forte correlação linear positiva (0,95) entre X_P e η , indicando o aumento na porosidade devido ao aumento de X_P , associou-se à redução das propriedades mecânicas ao aumento da porosidade.

O aumento da porosidade e, conseqüentemente, a redução das propriedades mecânicas devido à adição da pasta de diatomita super-hidrofóbica e álcool nas misturas, pode estar associada às mudanças na estrutura cristalina do gesso, que provocaram a redução da compactidade da estrutura cristalina, tornando-a menos compacta e mais porosa.

Esses resultados podem estar associados à utilização do etanol na mistura, que associado a água existente, pode ter reduzido a solubilidade do gesso influenciando no processo de cristalização e crescimento dos cristais, produzindo uma matriz mais porosa. Conforme mencionado em literatura (GOMIS; SAQUETE; CANO, 2013; PEARSON *et al.*, 2015; SASSONI *et al.*, 2018), é possível obter uma redução na solubilidade do gesso em soluções aquosas através da adição de etanol. Segundo Sassoni *et al.* (2018), a adição de 30% em peso de etanol à água resulta em uma diminuição de aproximadamente 30% na solubilidade do gesso. Além disso, a porosidade da matriz pode ter aumentado devido a evaporação do etanol que pode ter gerado vazios na estrutura.

Ainda ao analisar os dados da Tabela 18, observou-se fortes correlações lineares negativas entre a relação X_{H_2O}/X_G e as propriedades mecânicas MOE (-0,95), D (-0,93), R_T (-0,94) e R_C (-0,96). Indicando, como esperado, que o aumento da relação água/gesso é inversamente proporcional à resistência mecânica das pastas de gesso, provocando suas reduções, como discutido no item 4.2.2. Nos gráficos da Figura 52 é possível observar a influência da relação água/gesso nas propriedades mecânicas das pastas.

Figura 52 - Influência da relação água/gesso nas propriedades mecânicas: a) MOE versus X_{H_2O}/X_G ; b) D versus X_{H_2O}/X_G ; c) R_T versus X_{H_2O}/X_G ; e d) R_C versus X_{H_2O}/X_G .

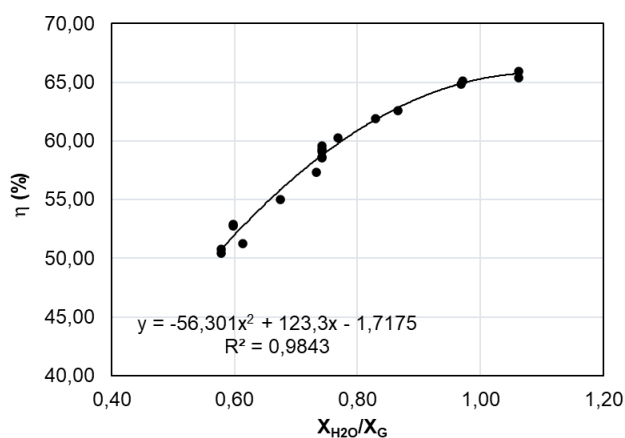


Fonte: (A AUTORA).

Referindo-se à porosidade (η), existe uma forte correlação linear positiva (0,96) com a relação X_{H_2O}/X_G . Isso indica que o aumento da relação X_{H_2O}/X_G está associado ao aumento da η , como pode ser observado no gráfico da Figura 53.

O aumento da quantidade de água na mistura provoca o aumento do espaçamento intercrystalino que permite o afastamento dos cristais, resultando em um maior espaçamento entre os núcleos de cristalização e a porosidade. Além disso, durante o processo de cristalização, a evaporação do excesso de água existente na mistura resulta na formação de poros, os quais que também contribuem para a redução da resistência mecânica e aumento da porosidade, como anteriormente discutido no item 4.2.2.

Figura 53 - Influência da relação água/gesso na porosidade das pastas de gesso.



Fonte: (A AUTORA).

4.4.3 Modelos de previsão das propriedades

As Equações 32, 33, 34, 35 e 36 relacionam as propriedades das formulações de base avaliadas com as frações mássicas dos ingredientes das misturas. A análise de variância apontou que estes modelos apresentados nesta seção são estatisticamente significantes ($\alpha = 0,05$) com falta de ajuste não significativa (ver Apêndice B).

A Equação 32 representa o módulo de elasticidade dinâmico (MOE). Para esta propriedade, a falta de ajuste para o modelo linear foi estatisticamente significativa. Por isso, optou-se por um modelo quadrático com R^2 ajustado (R^2_{adj}) igual a 0,9951 e R^2 de previsão (R^2_{pred}) igual a 0,9932.

$$MOE = 23,90X_G - 8,92X_P - 20,98X_{H_2O} - 25,84X_GX_P + 65,10X_PX_{H_2O} \quad (32)$$

A Equação 33 representa a dureza (D). Para esta propriedade optou-se, por um modelo quadrático que apresenta R_{adj}^2 igual a 0,9930 e R_{pred}^2 igual a 0,9864.

$$D = 147,77X_G - 144,92X_P - 169,13X_{H_2O} - 204,64X_GX_P + 746,62X_PX_{H_2O} \quad (33)$$

As resistências à tração na flexão (R_T) e à compressão (R_C) são representadas pelas Equações 34 e 35. Para R_T , optou-se por um modelo linear que

apresenta R^2_{adj} igual a 0,9593 e R^2_{pred} igual a 0,9505. Para R_C , optando-se, também, por um modelo linear que apresenta R^2_{adj} igual a 0,9904 e R^2_{pred} igual a 0,9858.

$$R_T = 16,64X_G + 0,30X_P - 13,04X_{H_2O} \quad (34)$$

$$R_C = 33,64X_G - 5,03X_P - 25,24X_{H_2O} \quad (35)$$

A Equação 36 representa a porosidade (η). Para esta propriedade, optou-se por um modelo quadrático com R^2 ajustado (R^2_{adj}) igual a 0,9929 e R^2 de previsão (R^2_{pred}) igual a 0,9899.

$$\eta = 10,81X_G + 49,71X_P + 117,13X_{H_2O} + 50,93X_GX_P \quad (36)$$

A Equação 37 representa o ângulo de contato (θ_C). Para esta propriedade a falta de ajuste para o modelo linear e para o modelo quadrático foi significativa, optando-se, então, por um modelo cúbico especial que apresenta R^2_{adj} igual a 0,5940 e R^2_{pred} igual a 0,4121.

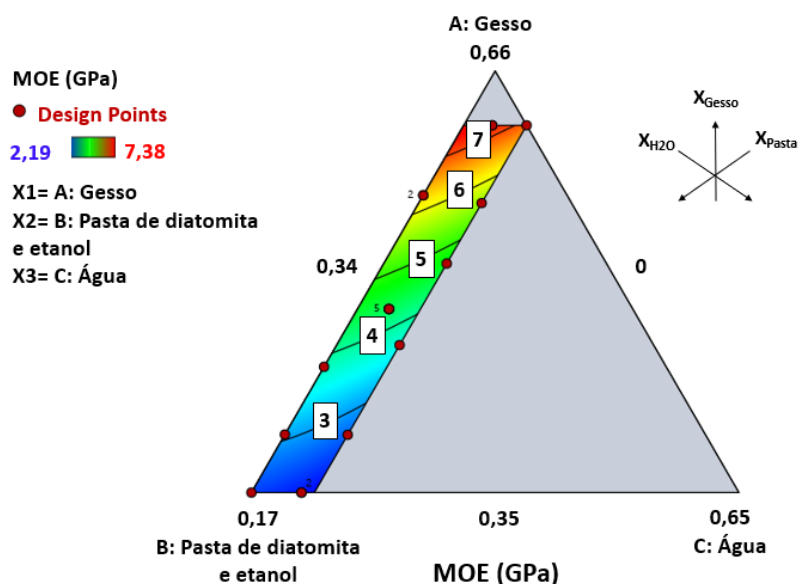
$$\begin{aligned} \theta_C = 113,87X_G + 75,53X_P + 110,65X_{H_2O} - 115,02X_GX_P - 705,64X_PX_{H_2O} \\ + 1403,07X_GX_PX_{H_2O} \end{aligned} \quad (37)$$

De acordo com a análise estatística, já discutido no item 4.3.2, as propriedades mecânicas MOE, D, R_T e R_C foram significativamente ($\alpha=0,05$) afetadas pela fração mássica da pasta de diatomita super-hidrofóbica e etanol. Portanto, é possível observar nos diagramas ternários das Figuras 54, 55, 56 e 46 uma redução significativa destas propriedades com o aumento da fração mássica de X_P . A porosidade também foi significativamente afetada, como mostra o diagrama ternário da Figura 58, em que se verifica o aumento desta propriedade com o aumento de X_P . As indicações dos sentidos de crescimento das frações dos ingredientes são indicadas nas figuras.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 18 não houve uma forte correlação linear entre o ângulo de contato e X_P . Já no diagrama ternário apresentado na Figura 59, é possível observar que há regiões em que o aumento da fração mássica de X_P tende a aumentar e regiões que tende a reduzir o ângulo de contato. O efeito esperado de aumento do θ_C com o aumento da fração mássica X_P não ocorreu e pode

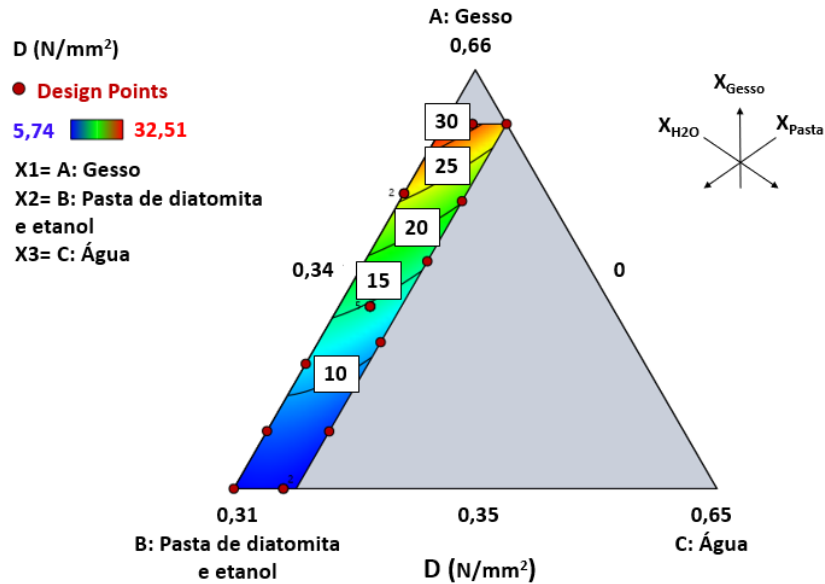
estar associado à utilização do etanol na mistura. Conforme discutido anteriormente, a presença do etanol nas pastas de gesso associado a água existente na mistura, pode ter reduzido a solubilidade do gesso influenciando no processo de cristalização e crescimento dos cristais, produzindo uma matriz mais porosa que favorece a penetração e circulação de água nos poros. Devido a isso, conforme também observado na análise estatística há o aumento na porosidade devido ao aumento da fração mássica da pasta de diatomita super-hidrofóbica e etanol.

Figura 54 - Diagrama ternário para influência da diatomita super-hidrofóbica no módulo de elasticidade dinâmico (MOE).



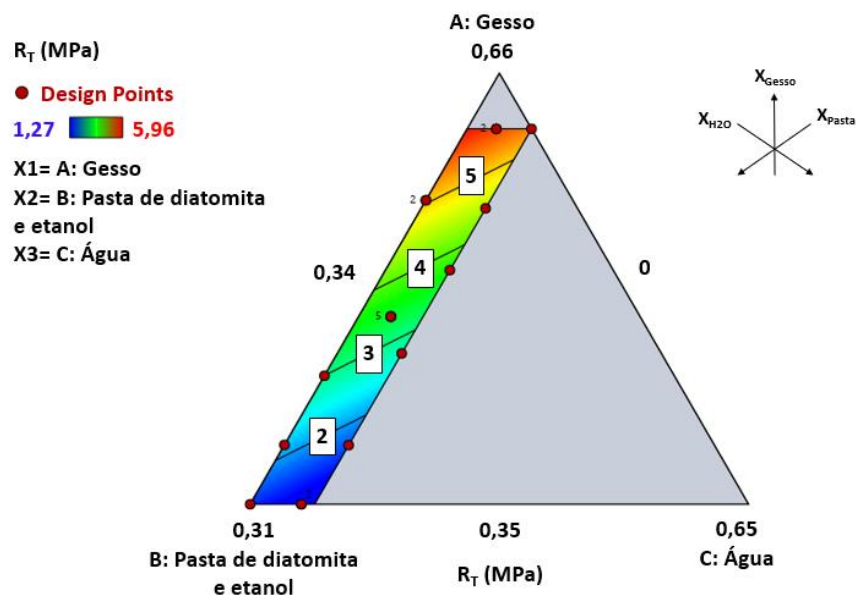
Fonte: (A AUTORA).

Figura 55 - Diagrama ternário para influência da diatomita super-hidrofóbica na dureza superficial (D).



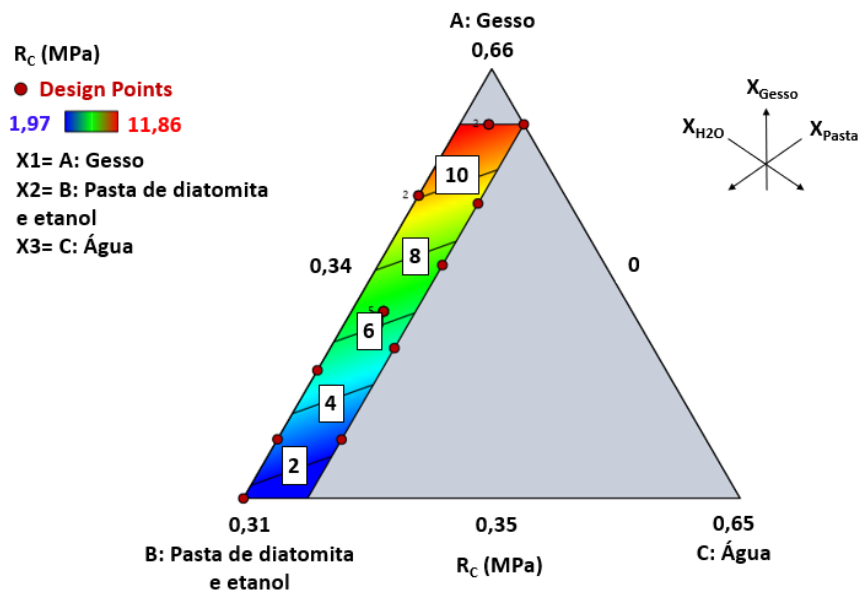
Fonte: (A AUTORA).

Figura 56 - Diagrama ternário para influência da diatomita super-hidrofóbica na resistência à tração (R_T).



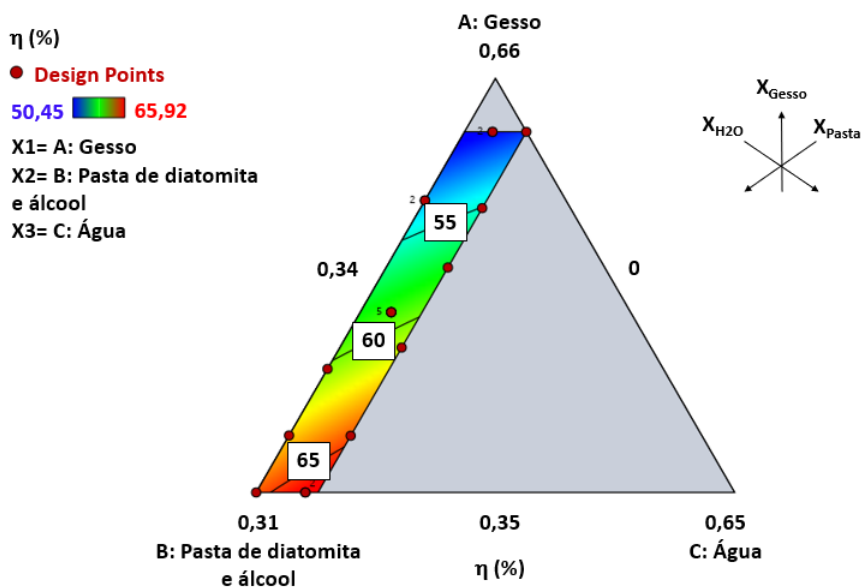
Fonte: (A AUTORA).

Figura 57 - Diagrama ternário para influência da diatomita super-hidrofóbica na resistência à compressão (R_c).



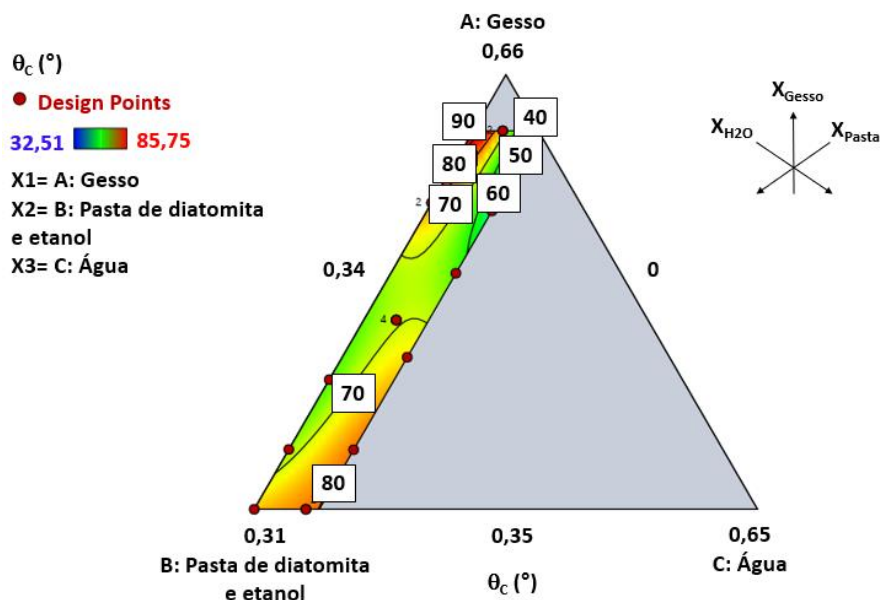
Fonte: (A AUTORA).

Figura 58 - Diagrama ternário para influência da diatomita super-hidrofóbica na porosidade (η).



Fonte: (A AUTORA).

Figura 59 - Diagrama ternário para influência da diatomita super-hidrofóbica no ângulo de contato (θ_c).



Fonte: (A AUTORA).

4.4.4 Otimização múltipla e validação dos modelos

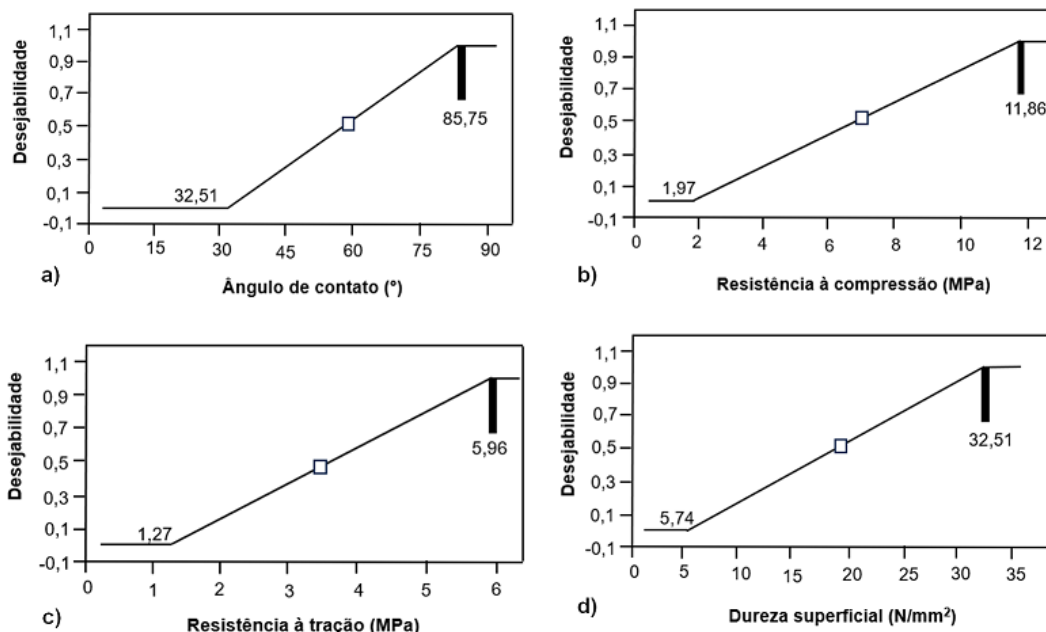
Na otimização do projeto estatístico foram selecionadas três formulações com maximização do ângulo de contato (Figura 60a), das resistências à compressão (Figura 60b) e à tração (Figura 60c) e da dureza superficial (Figura 60d).

Na três otimizadas a fração mássica de pasta de diatomita foi minimizada (Figura 61a), pois de acordo com a análise da superfície de resposta a adição da pasta de diatomita reduziu as propriedades mecânicas das formulações e não houve efeito esperado de aumento do ângulo de contato com o aumento da fração de X_P . Assim, o intuito era obter maiores ângulos de contato empregando o mínimo de pasta possível.

A variável X_{H_2O} na OTM 1 foi minimizada (Figura 61b), na OTM 2 foi empregada a função “atingir alvo” para fixar a fração mássica de água desejável na formulação como 0,36 (Figura 61c) e na OTM 3 foi maximizada (Figura 61d).

As frações mássicas X_G foram adotados valores dentro da faixa de limites mínimos e máximos estabelecidos. A desejabilidade global na otimização das variáveis respostas foi de 1,0 para OTM 1, 0,96 para OTM 2 e 1,0 para OTM 3.

Figura 60 - Desejabilidade para o a) ângulo de contato, b) resistência à compressão, c) resistência à tração e d) dureza superficial. A desejabilidade consiste no peso entre 0 e 1 dado ao parâmetro otimizado.



Fonte: (A AUTORA).

Esses critérios foram estabelecidos com o intuito de obter ângulos de contato mais elevados e melhor resistência mecânica nas formulações, a fim de obter condições favoráveis para aplicação do gesso em ambientes úmidos e de contato com água. Além disso, esses critérios permitiram verificar a eficácia dos projetos estatísticos de mistura, garantindo a conformidade com as condições estabelecidas.

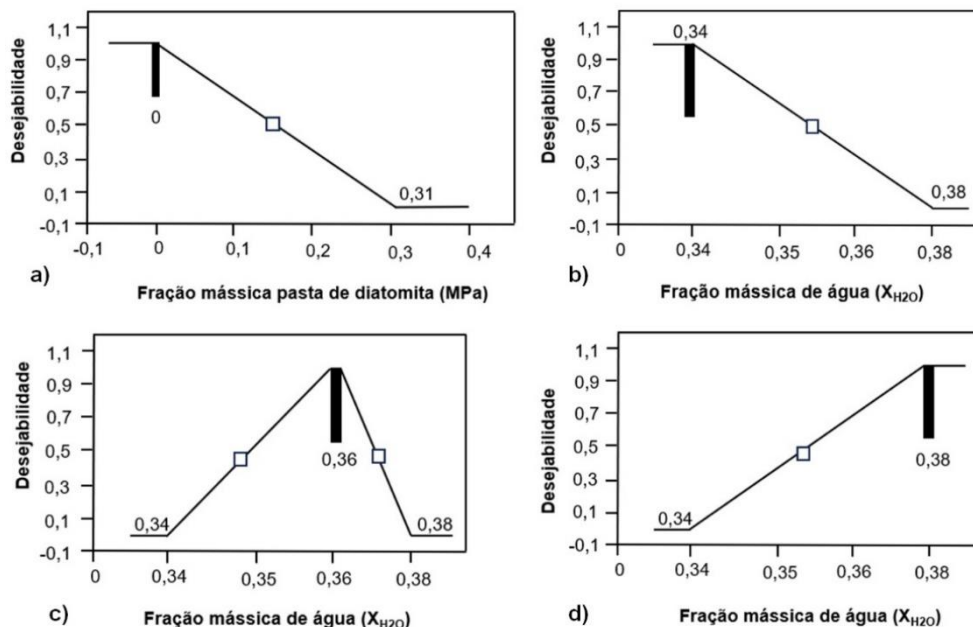
É possível observar na Tabela 19 as frações mássicas dos materiais para as três formulações ótimas selecionadas e suas respectivas relações água/gesso.

Tabela 19 - Frações mássicas das formulações otimizadas em função dos parâmetros requeridos para a pasta de gesso.

Formulações	Frações mássicas			X_P		X_{H_2O}/X_G
	X_G	X_P	X_{H_2O}	X_{DT}	X_A	
OTM 01	0,6200	0,0400	0,3400	0,0267	0,0133	0,5484
OTM 02	0,6200	0,0200	0,3600	0,0133	0,0067	0,5806
OTM 03	0,5820	0,0380	0,3800	0,0253	0,0127	0,6529

Fonte: (A AUTORA).

Figura 61 - Desejabilidade para o a) fração mássica pasta de diatomita, b) X_{H_2O} da otimizada 1, c) X_{H_2O} da otimizada 2 e d) X_{H_2O} da otimizada 3. A desejabilidade consiste no peso entre 0 e 1 dado ao parâmetro otimizado.



Fonte: (A AUTORA).

As propriedades previstas para estas formulações, bem como os resultados experimentais, são apresentadas na Tabela 20.

Tabela 20 - Valores previstos e medidos da propriedade ângulo de contato (θ_c) para as formulações otimizadas das pastas de gesso.

Formulações otimizadas	Respostas	Valor previsto pelo modelo	Intervalo de confiança (95%)		Resultado experimental	Erro (%)
			Limite Inferior	Limite Superior		
OTM 1	D (N/mm ²)	33,40	32,19	34,60	33,62	0,66
	R _T (MPa)	5,90	5,55	6,24	5,94	0,68
	R _C (MPa)	12,08	11,69	12,46	12,08	0,00
	θ_c (°)	96,00	78,11	113,88	96,03	0,03
OTM 2	D (N/mm ²)	30,67	29,85	31,49	31,42	2,45
	R _T (MPa)	5,63	5,35	5,90	5,74	1,95
	R _C (MPa)	11,67	11,38	11,96	11,71	0,34
	θ_c (°)	70,15	59,42	80,89	75,91	8,21
OTM 3	D (N/mm ²)	22,54	21,71	23,38	22,95	1,82
	R _T (MPa)	4,75	4,46	5,03	4,83	1,68
	R _C (MPa)	9,81	9,52	10,10	10,11	3,06
	θ_c (°)	47,07	36,75	57,40	48,44	2,91

Fonte: (A AUTORA).

Como pode ser observado, os modelos otimizados demonstraram eficiência na previsão das propriedades, apresentando baixo erro associado. Os valores medidos para as propriedades mecânicas (D , R_T e R_C), assim como para o θ_c encontram-se dentro do intervalo de confiança para um nível de confiança de 95%.

Na Figura 62 são apresentadas as imagens do microscópio eletrônico de varredura (MEV) da formulação referência com relação a/g igual a 0,61 e das otimizadas 1, 2 e 3. A formulação referência (gesso puro) apresentou os típicos cristais alongados em formato de agulha, formando uma estrutura bem interligada uns com os outros de forma aleatória e com presença de alguns vazios entre eles (Figura 62a).

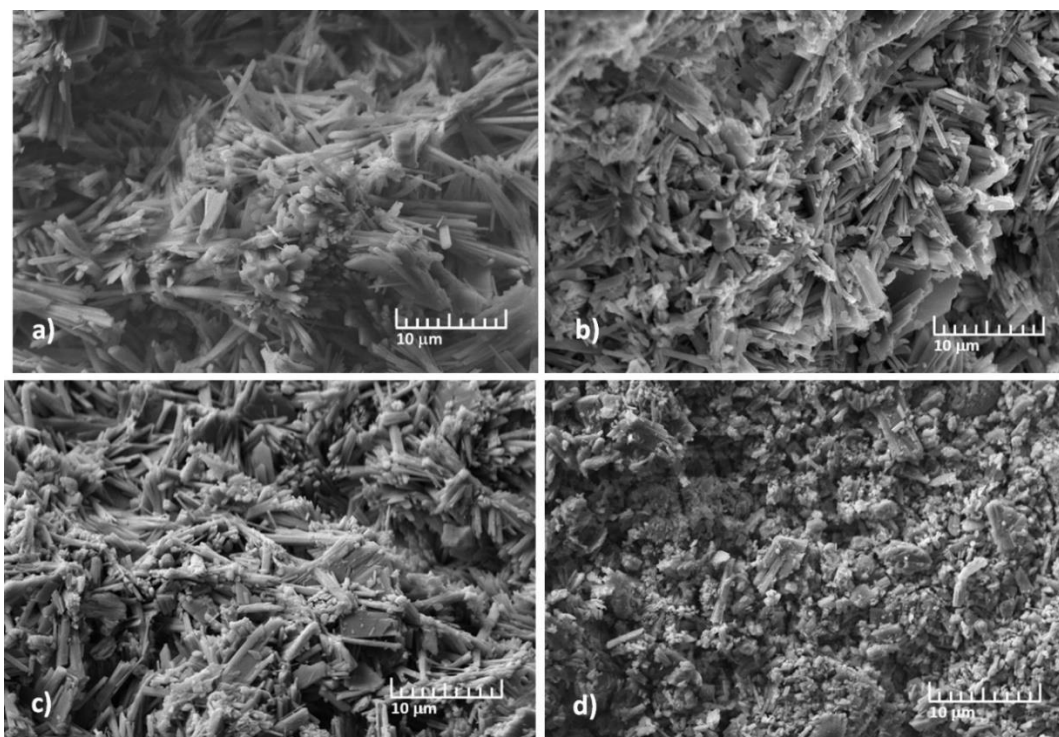
As formulações otimizadas com adição da diatomita tratada com silano revelam mudanças na morfologia dos cristais de gesso. Nas Figura 62b (OTM 1) e Figura 62c (OMT 2) são observados cristais de sulfato de cálcio dihidratado irregulares, em formato de agulhas mais curtas e menos interligados uns com os outros, orientados aleatoriamente. É possível observar também a presença de cristais, em forma de placas, interligados aos cristais em forma de agulha. São mais visíveis a presença de vazios entre os cristais provocando o aumento da porosidade da matriz.

Na Figura 62d (OTM 3) a quantidade de cristais em forma de agulhas diminuiu bastante se tornando quase imperceptíveis e mais curtos. São observados muitos cristais com geometria não definida e alguns outros em forma de placa dispostos de forma desordenada. Pode-se observar a presença de vazios entre os cristais evidenciando que não estão muito interligados.

Nas micrografias das otimizadas não é visível de forma definida os cristais em forma de discos referentes a diatomita tratada. Vale salientar que, a quantidade de pasta de diatomita tratada e etanol foi minimizada nas formulações e que pode ter ocorrido uma lixiviação química durante o processo de mistura fazendo com que os cristais fossem reduzidos a cristais menores.

Dessa forma, as análises microscópicas das formulações otimizadas evidenciaram alteração na morfologia dos cristais de gesso devido a adição de pasta de diatomita super-hidrofóbica e etanol quando comparadas à formulação referência.

Figura 62 - Micrografias obtidas por meio de microscopia eletrônica de varredura: a) formulação referência; b) OTM 1; c) OTM 2; e d) OTM 3.



Fonte: (A AUTORA).

4.4.5 Conformação sob pressão de corpos de prova com adição de diatomita tratada com silano

De acordo com a metodologia descrita (item 3.2.2.2.1), foram moldadas 12 formulações utilizando o processo de conformação sob pressão. Esse método foi adotado como uma alternativa para aprimorar a interação entre a diatomita super-hidrofóbica e a pasta de gesso. A presença de água nas pastas de gesso representa um desafio devido à super-hidrofobicidade da diatomita, e a conformação sob pressão foi empregada como uma possível solução para obter resultados mais satisfatórios em relação às propriedades analisadas.

Após a cura, as amostras de gesso conformado sob pressão foram submetidas a ensaios de módulo de elasticidade dinâmico (*MOE*), resistência à tração na flexão (*R_T*), resistência à compressão (*R_c*) e ângulo de contato (*θ_c*) e seus respectivos resultados são apresentados na Tabela 21. As formulações 1, 5 e 9 não apresentam diatomita super-hidrofóbica em sua composição e são empregadas como referência para comparação com as amostras que contém esta adição. Não foi

possível obter as respostas das propriedades analisadas para a formulação 11 que apresenta relação água/gesso de 0,22 e percentual de diatomita super-hidrofóbica de 15% em relação à massa de gesso, pois o corpo de prova não manteve sua integridade ao ser desmoldado.

Tabela 21 - Formulações das amostras conformadas sob pressão com variação de relação água/gesso e % de diatomita super-hidrofóbica (DT) e as propriedades analisadas do gesso conformado.

Formulação	a/g	DT (%)	Propriedades			
			MOE	R _T	R _C	θ _C
1	0,18	0	22,71	26,68	72,95	58,42
2	0,18	5	16,91	15,27	55,45	61,99
3	0,18	15	15,57	12,11	41,27	70,98
4	0,18	30	3,97	6,25	10,64	111,11
5	0,20	0	21,40	23,10	65,58	43,75
6	0,20	5	18,75	17,28	53,77	55,93
7	0,20	15	14,83	11,90	39,87	67,86
8	0,20	30	4,39	5,42	7,02	104,29
9	0,22	0	20,51	22,01	61,31	35,90
10	0,22	5	18,46	18,51	51,45	53,66
11	0,22	15	-	-	-	-
12	0,22	30	3,55	5,25	6,33	90,23

Fonte: (A AUTORA).

O MOE dos corpos de prova variou de 3,55 a 22,71 GPa. R_T variou de 5,25 MPa a 26,68 MPa e R_C variou de 6,33 MPa a 72,95 MPa. θ_C variou de 35,9° a 111,11°. Considerando o processo de moldagem sob pressão, os resultados já são satisfatórios pois, resultou no aumento da resistência mecânica e do ângulo de contato quando comparado aos resultados dos corpos de prova moldados pelo método convencional com adição de diatomita super-hidrofóbica apresentados no item 4.4 (MOE variou de 2,19 a 7,38 GPa, R_t variou de 1,27 MPa a 5,96 MPa, R_c variou de 1,0 MPa a 11,86 MPa e θ_c variou de 22,51° a 85,75°).

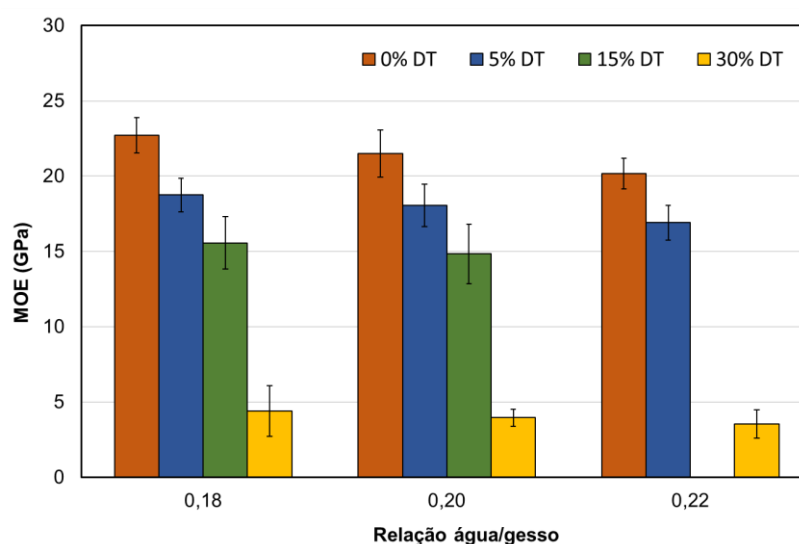
Na Figura 63, 64 e 65 são apresentados os gráficos referentes aos resultados das propriedades mecânicas (MOE, R_T e R_C) das formulações associados às respectivas relações a/g e ao percentual de diatomita super-hidrofóbica utilizado na mistura em relação à massa de gesso. Os resultados apresentados nos gráficos, mostram que há uma tendência à redução das propriedades mecânicas (MOE, R_T e R_C) das formulações com o aumento da relação água/gesso e do teor de diatomita

super-hidrofóbica. Como discutido anteriormente (item 4.2.2), o aumento da relação água/gesso é inversamente proporcional à resistência mecânica das pastas de gesso.

Este efeito de redução devido ao aumento do teor de diatomita super-hidrofóbica, pode estar associado a dificuldade de interação entre o material super-hidrofóbico e a pasta de gesso, devido a presença de água na mistura. De acordo com Oliveira, Reis e Mano (2013), as superfícies dos materiais de construção, geralmente, são polares devido à presença de grupos OH-, que têm uma forte atração por moléculas de líquidos polares, como a água. Essa atração é resultado da interação elétrica entre os átomos de hidrogênio (carga positiva) e oxigênio (carga negativa). Superfícies compostas por moléculas polares apresentam alta energia superficial e são hidrofílicas, este é o caso do gesso.

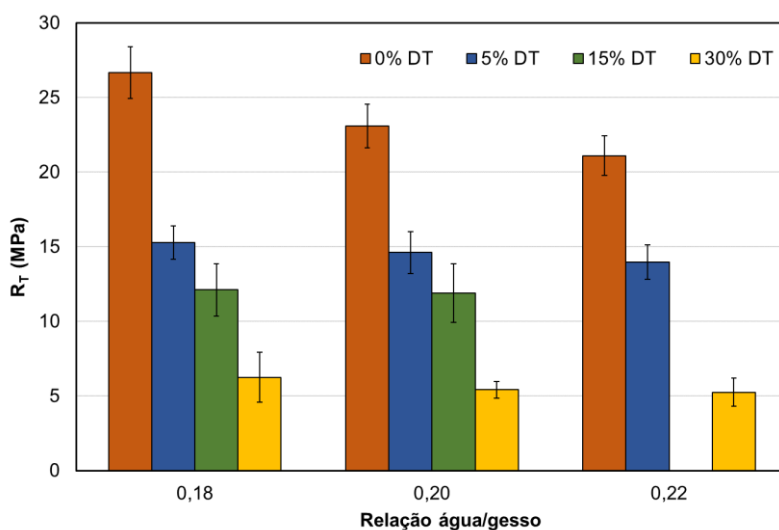
Já a diatomita, após o tratamento com silano, adquiriu características super-hidrofóbica, baixa energia superficial e tornou-se apolar. Diante disso, uma hipótese é que o processo de conformação sob pressão tenha auxiliado na acomodação dos cristais, porém o efeito sinérgico de baixa energia de superfície e rugosidade nas propriedades super-hidrofóbicas resultantes da diatomita, tenha impedido o melhor empacotamento das partículas devido a repelência à água presente na mistura.

Figura 63 - Análise do módulo de elasticidade dinâmico associado ao efeito da relação água/gesso e do percentual de diatomita super-hidrofóbica nas formulações.



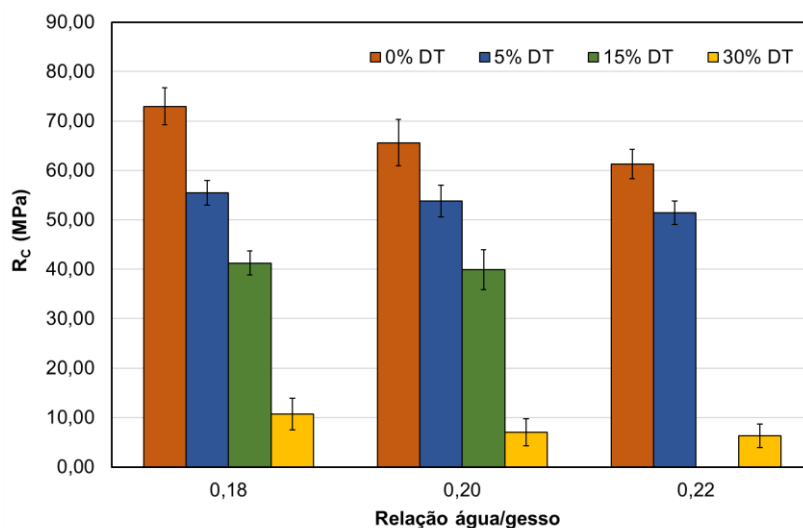
Fonte: (A AUTORA).

Figura 64 - Análise da resistência à tração associado ao efeito da relação água/gesso e do percentual de diatomita super-hidrofóbica nas formulações.



Fonte: (A AUTORA).

Figura 65 - Análise da resistência à compressão associado ao efeito da relação água/gesso e do percentual de diatomita super-hidrofóbica nas formulações.



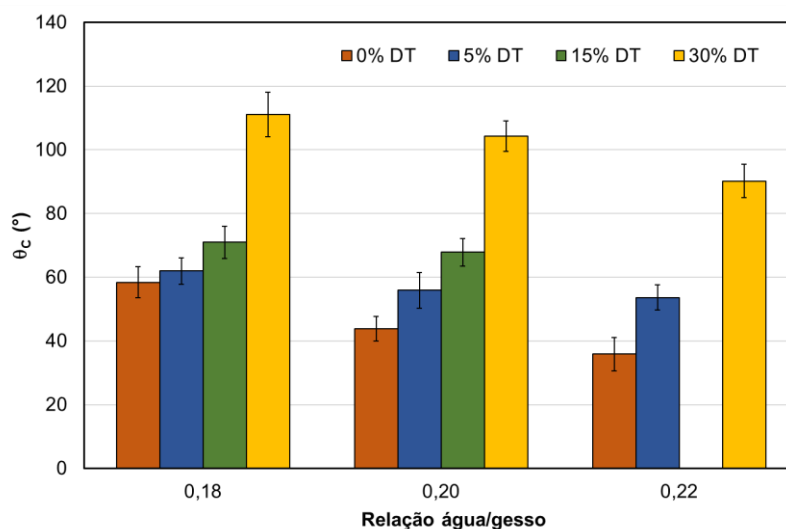
Fonte: (A AUTORA).

Os resultados obtidos para o ângulo de contato foram representados no gráfico da Figura 66. Esses resultados indicaram que as formulações 1, 5 e 9, todas sem adição de diatomita super-hidrofóbica, apresentaram uma tendência à redução do ângulo de contato à medida que a relação água/gesso aumentou. Conforme discutido anteriormente (itens 4.2.2 e 4.4.2), o acréscimo de água, e

conseqüentemente da relação água/gesso, resulta no aumento do espaçamento intercrystalino que, conseqüentemente, promove uma estrutura mais porosa, favorecendo a absorção de água e sua circulação nos poros.

Observou-se que nas demais formulações 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10 e 12, que incluem diatomita super-hidrofóbica, houve uma tendência ao aumento do ângulo de contato com o aumento do teor de diatomita super-hidrofóbica nas misturas. Este comportamento pode estar associado a repelência à água dos cristais de diatomita presentes em maior quantidade na matriz do gesso que criaram bloqueios à absorção de água. É importante ressaltar que, embora tenha ocorrido um aumento do ângulo de contato, apenas as formulações 1 ($a/g=0,18$), 5 ($a/g=0,20$) e 9 ($a/g=0,22$), todas com um teor de 30% de diatomita, apresentaram ângulos de contato hidrofóbicos ($90^\circ < \theta_c < 150^\circ$). Já as demais formulações foram consideradas hidrofílicas ($90^\circ > \theta_c$).

Figura 66 - Análise do ângulo de contato associado ao efeito da relação água/gesso e do percentual de diatomita super-hidrofóbica nas formulações.



Fonte: (A AUTORA).

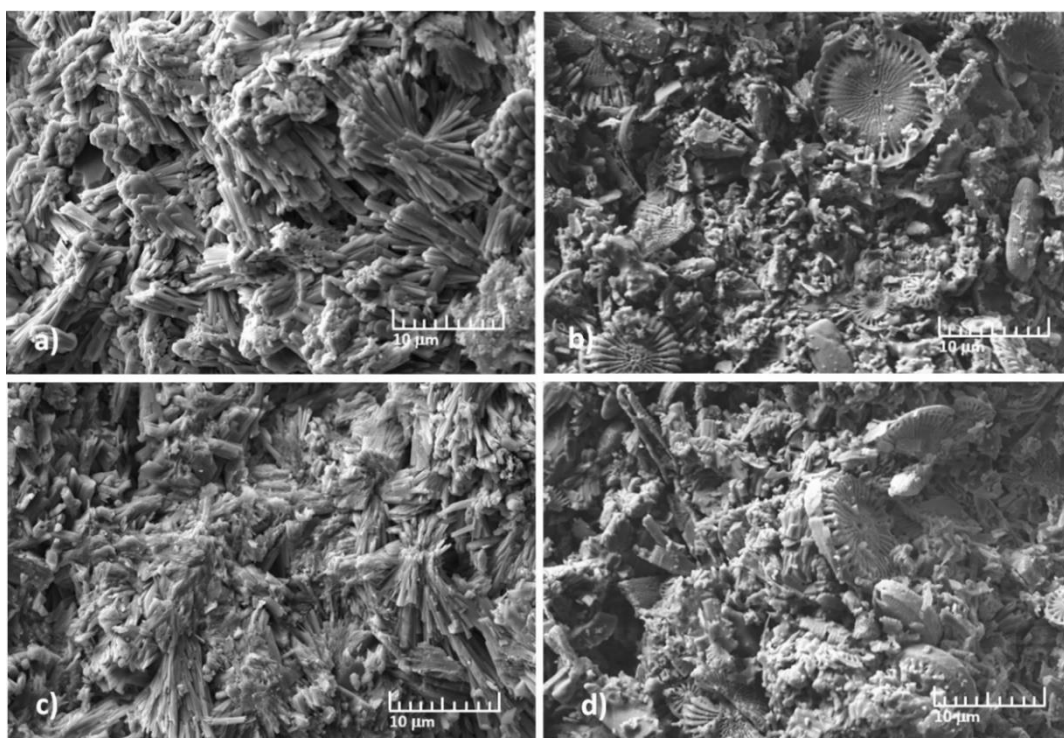
Na Figura 67 são apresentadas as imagens do microscópio eletrônico de varredura (MEV) das formulações: a) com relação a/g igual a 0,18, b) com relação a/g igual a 0,18 e percentual de diatomita tratada de 30%, c) com relação a/g igual a 0,22 e d) com relação a/g igual a 0,22 e percentual de diatomita tratada de 30%.

É possível observar que houve mudanças significativas na morfologia dos cristais de gesso com a adição da diatomita super-hidrofóbica e com o método de conformação sob pressão. Nas Figura 67a e Figura 67c são observados cristais de

sulfato de cálcio dihidratado em formato de agulhas irregular, bem agrupados e interligados uns aos outros, gerando uma estrutura mais densa, compacta e menos porosa. É possível observar também, a presença de alguns vazios entre os aglomerados de cristais.

Já nas Figura 67b e Figura 67d são visíveis os cristais em forma de discos referentes a diatomita super-hidrofóbica interligados a outros cristais menores que estão aglomerados e não apresentam formas geométricas definidas. Também é possível notar a existência de alguns vazios entre os aglomerados de cristais. Dessa forma, as análises microscópicas das formulações com a adição da diatomita super-hidrofóbica moldadas sob pressão evidenciaram alteração na morfologia dos cristais de gesso quando comparadas à formulação referência.

Figura 67 - Micrografias obtidas por meio de microscopia eletrônica de varredura: das formulações conformadas sob pressão: a) F1 (a/g = 0,18); b) F6 (a/g = 0,18; %DT = 30%); c) F3 (a/g = 0,22); e d) F12 (a/g = 0,22; %DT = 30%).



Fonte: (A AUTORA).

4.5 Estudo da exposição natural das formulações otimizadas

4.5.1 Formulações com adição de cristalizante

Foram submetidas à exposição ao envelhecimento natural as três formulações otimizadas do projeto estatístico do cristalizante, denominadas OTM 1, OTM 2 e OTM 3 (Tabela 14), que apresentam adição de cristalizante e cal hidratada e tiveram suas frações mássicas de água fixadas em 0,38, 0,42 e 0,46, respectivamente, e o ângulo de contato otimizado. Além das otimizadas, foram expostas três formulações referência sem adição, com variação de relação água/gesso iguais a 0,61, 0,72 e 0,85.

As formulações expostas foram caracterizadas na idade zero (antes do envelhecimento) e após 31 dias de exposição por meio de ensaios mecânicos (D , R_T e R_C) e ângulo de contato (θ_c).

Tabela 22 - Frações mássicas das formulações otimizadas em função dos parâmetros requeridos para a pasta de gesso.

Formulações	Frações mássicas				X_{H_2O}/X_{MS}	X_{CHI}/X_G	X_C/X_{CHI}
	X_G	X_C	X_{CHI}	X_{H_2O}			
OTM 01	0,3000	0,1690	0,1510	0,3800	0,61	0,50	1,12
OTM 02	0,3000	0,2000	0,0800	0,4200	0,72	0,27	2,50
OTM 03	0,3000	0,1940	0,0460	0,4600	0,85	0,15	4,22

Fonte: (A AUTORA).

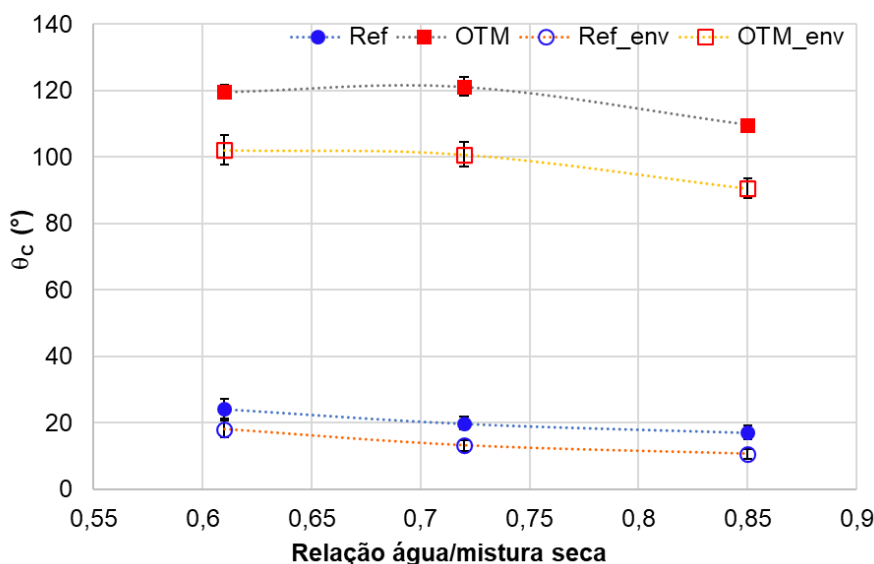
Na Figura 68 são apresentados os resultados obtidos para os ângulos de contato das formulações na idade zero (antes do envelhecimento) e após à exposição ao envelhecimento natural. É possível observar que para as mesmas relações água/mistura seca (a/ms) as formulações otimizadas apresentam ângulos de contato maiores que as formulações de referência antes e após o envelhecimento.

As amostras de referência apresentam uma maior redução do ângulo de contato devido à porosidade, alta permeabilidade e à susceptibilidade do gesso em relação à ação da água, fatores que facilitam a absorção de água. Já as formulações otimizadas contendo adição do cristalizante foram obtidas visando maximizar o ângulo de contato.

É possível observar ainda que, para todas as formulações, a curva do ângulo de contato após à exposição natural é quase paralela à curva sem envelhecimento

indicando que uma menor relação a/ms proporciona menor redução do ângulo de contato. Com isso, a formulação otimizada e a de referência com menor relação a/ms obtiveram menor redução do ângulo de contato.

Figura 68 - Formulações referência e otimizadas com adição de cristalizante ($a/g=0,61$, $a/g=0,72$, $a/g=0,85$, OTM 1, OTM 2 e OTM 3), e o efeito no ângulo de contato.



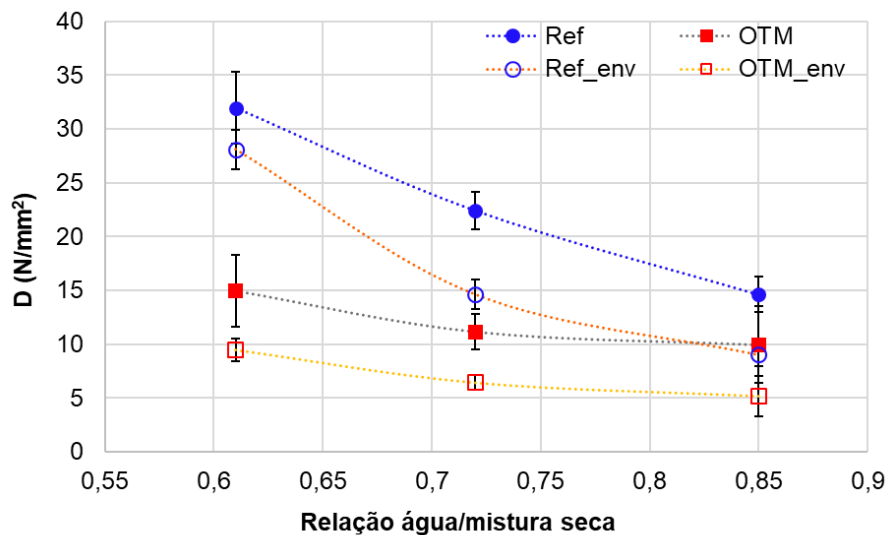
Fonte: (A AUTORA).

Verifica-se ainda que, para as mesmas relações a/ms , todas as formulações analisadas apresentaram redução no ângulo de contato em relação à idade zero. A redução do θ_c nas formulações otimizadas podem ser associadas aos desgastes superficiais apresentados nas amostras devido às ocorrências de chuvas, variação de temperatura e umidade ao longo do período de exposição que, conseqüentemente, facilitou à absorção de água. Outra hipótese é que a concentração de cristalizante presente nas superfícies do corpo de prova, durante o tempo de exposição, tenha sido parcialmente removida com os desgastes superficiais, favorecendo à penetração da água e o aumento de porosidade do material.

Em relação à dureza superficial (Figura 69) e as resistências à tração (Figura 71) e à compressão (Figura 72) é possível observar que, para as mesmas relações água/mistura seca (a/ms), as formulações otimizadas apresentam valores inferiores às formulações de referência, antes e após o envelhecimento. Esse comportamento pode estar associado ao aumento da porosidade do material, devido à mudança na

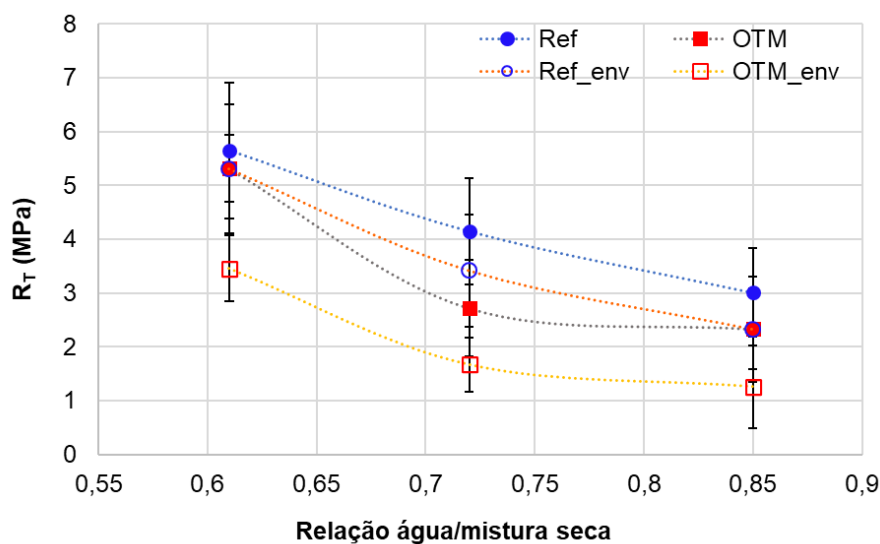
morfologia e no crescimento dos cristais de gesso, proporcionada pela adição, conforme discutido anteriormente no item 4.2.2.

Figura 69 - Formulações referência e otimizadas com adição de cristalizante ($a/g=0,61$, $a/g=0,72$, $a/g=0,85$, OTM 1, OTM 2 e OTM 3) e o efeito na dureza superficial.



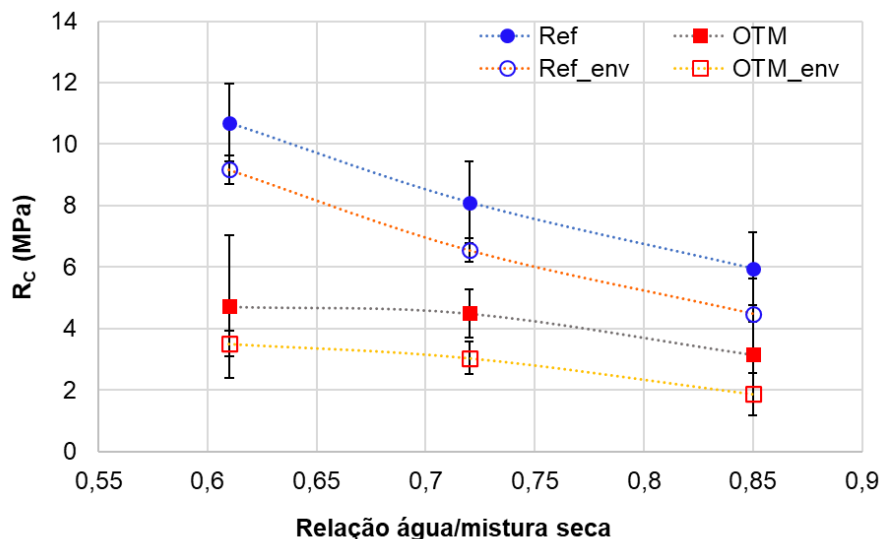
Fonte: (A AUTORA).

Figura 70 - Formulações referência e otimizadas com adição de cristalizante ($a/g=0,61$, $a/g=0,72$, $a/g=0,85$, OTM 1, OTM 2 e OTM 3) e a resistência à tração.



Fonte: (A AUTORA).

Figura 71 - Formulações referência e otimizadas com adição de cristalizante ($a/g=0,61$, $a/g=0,72$, $a/g=0,85$, OTM 1, OTM 2 e OTM 3), submetidas à exposição ao envelhecimento natural e a resistência à compressão.



Fonte: (A AUTORA).

Estas reduções observadas nas propriedades mecânicas (D , R_T e R_C), podem estar relacionadas ao aumento da estrutura de poros nas amostras à medida que a matriz envelhece. O aumento no número de poros na estrutura tem impacto negativo nas propriedades de resistência pois, resulta no aumento do espaçamento intercrystalino (enfraquece as ligações entre os cristais) e, conseqüentemente, promove uma estrutura mais porosa, que favorece a penetração e circulação de água nos poros. Com isso, é possível observar também nas Figuras 67, 68, 69 e 70, que às reduções das propriedades mecânicas (D , R_T e R_C) estão associadas às reduções do ângulo de contato.

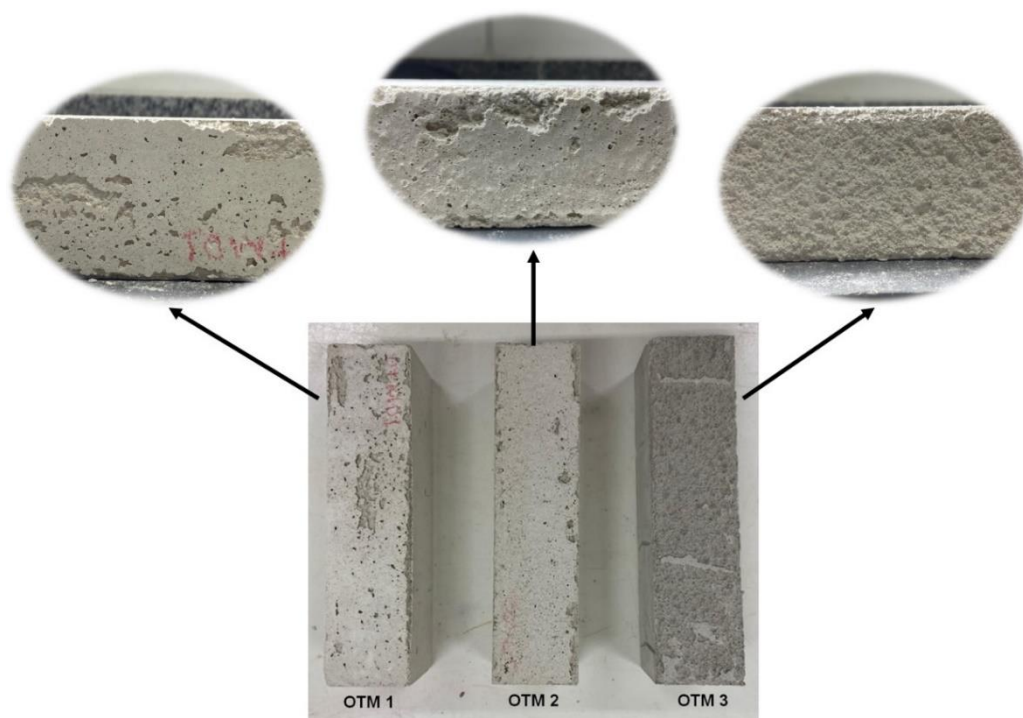
As reduções apresentadas podem estar associadas também aos desgastes superficiais e ao aparecimento de poros superficiais nas amostras devido à dissolução do gesso, que à absorção de água e o aumento da porosidade do material, conforme discutido anteriormente.

Além disso, a exposição dos corpos de prova às intempéries possivelmente aumentou a carbonatação do hidróxido de cálcio presente nas formulações otimizadas devido à adição de cal hidratada que pode ter influenciado de forma negativa na resistência do material. Conforme observado por Elert *et al.* (2023) em seu estudo, a

pulverização de água nos rebocos de gesso-cal teve efeito positivo para carbonatação da cal. A presença de sulfatos resulta na estabilização da aragonita e vaterita, polimorfos metaestáveis do CaCO_3 , durante a carbonatação de rebocos de gesso-cal, que acabam se transformando em calcita. A transformação destes polimorfos metaestáveis é acompanhada por mudança no volume e na morfologia dos cristais, possivelmente influenciando negativamente a resistência e a durabilidade de rebocos de gesso-cal.

Nas formulações otimizadas a superfície das amostras mais exposta à ação da intempérie apresentou maior perda de massa e desgaste superficial, conforme pode ser observado na Figura 72. Notou-se que houve o aparecimento de inúmeros poros superficiais nas amostras devido à dissolução do gesso.

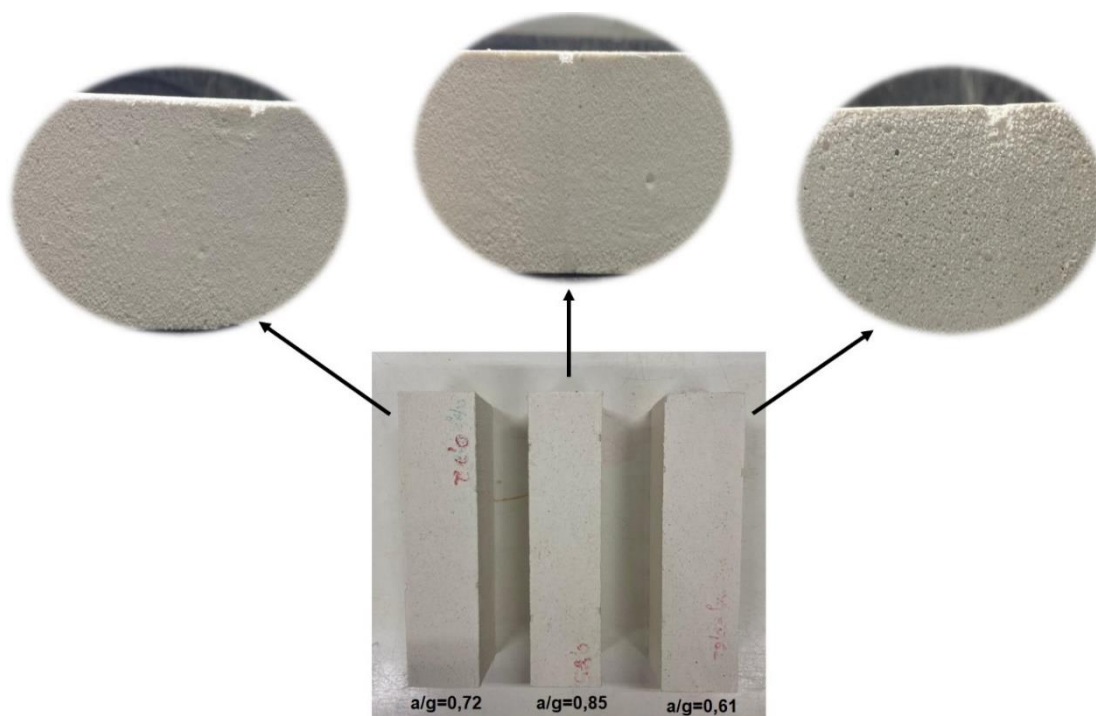
Figura 72 - Formulações otimizadas 1, 2 e 3 com adição de cristalizante após 31 dias de exposição ao envelhecimento natural.



Fonte: (A AUTORA).

Nas formulações de referência a superfície das amostras mais exposta à ação da intempérie apresentou alguns pontos com perda de massa e um desgaste superficial conforme pode ser observado na Figura 73. É possível observar que houve o aparecimento de alguns poros superficiais nas amostras devido à dissolução do gesso.

Figura 73 - Formulações referência $a/g = 0,61$, $a/g=0,72$ e $a/g=0,85$, após 31 dias de exposição ao envelhecimento natural.



Fonte: (A AUTORA).

Com isso, a relação a/ms teve influência nas reduções das propriedades analisadas e que menores relações a/ms são mais favoráveis a obtenção de menores reduções no ângulo de contato e nas propriedades mecânicas das formulações otimizadas e das formulações de referência. As formulações com maiores relação a/ms tiveram maior tendência à perda de massa e ao desgaste superficial além de apresentarem mais poros superficiais.

4.5.2 Formulações com adição de pasta de diatomita super-hidrofóbica

Foram submetidas à exposição ao envelhecimento natural as três formulações otimizadas do projeto estatístico da pasta de diatomita super-hidrofóbica e etanol, denominadas OTM 1, OTM 2 e OTM 3 (Tabela 19), que tiveram suas frações mássicas de água minimizada (0,34), fixada em 0,36, e maximizada (0,38) respectivamente. Na otimização foram maximizados o ângulo de contato (θ_c) e as resistências mecânicas (D , R_T e R_C). Vale salientar que, a pasta de diatomita super-hidrofóbica foi minimizada, pois reduziu as propriedades mecânicas das formulações

e não houve efeito esperado de aumento do ângulo de contato com o aumento da fração de X_P . Assim, o intuito era obter maiores ângulos de contato empregando o mínimo de pasta possível.

Além das otimizadas, foram expostas três formulações referência sem adição, com variação de relação água/gesso iguais a 0,61, 0,72 e 0,85. As formulações expostas foram caracterizadas na idade zero (antes do envelhecimento) e após 31 dias de exposição por meio de ensaios mecânicos (D , R_T e R_C) e ângulo de contato (θ_c).

Tabela 23 - Frações mássicas das formulações otimizadas em função dos parâmetros requeridos para a pasta de gesso.

Formulações	Frações mássicas			X_{PASTA}		X_{H_2O}/X_G
	X_G	X_{PASTA}	X_{H_2O}	X_{DT}	X_A	
OTM 01	0,6200	0,0400	0,3400	0,0267	0,0133	0,5484
OTM 02	0,6200	0,0200	0,3600	0,0133	0,0067	0,5806
OTM 03	0,5820	0,0380	0,3800	0,0253	0,0127	0,6529

Fonte: (A AUTORA).

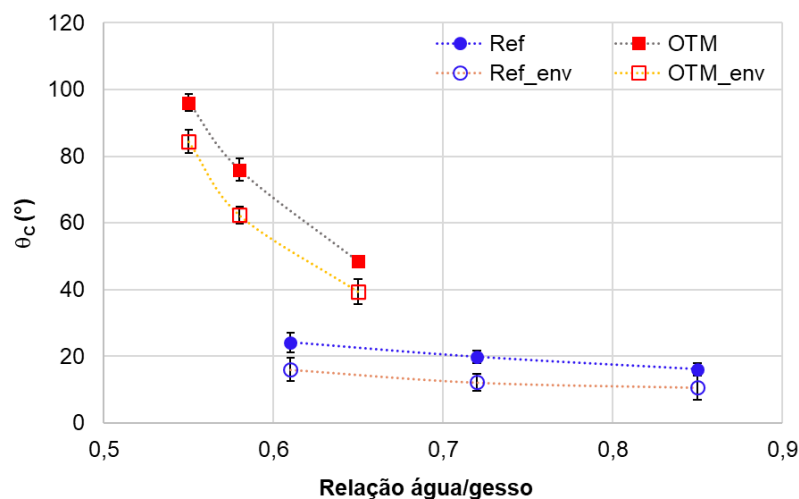
Na Figura 74 são apresentados os resultados obtidos para os ângulos de contato das formulações na idade zero (antes do envelhecimento) e após à exposição ao envelhecimento natural. Observa-se que as formulações otimizadas apresentam ângulos de contato maiores que as formulações de referência antes e após o envelhecimento, porém apresentam relação a/g menores.

É possível observar que, o aumento da relação a/g nas formulações (otimizadas e de referência) proporciona maior redução no ângulo de contato. Com isso, as formulações otimizada e de referência com menor relação a/g obtiveram menor redução nas propriedades mecânicas (D , R_T e R_C).

Como discutido anteriormente no item 4.2.2, o aumento da relação água/gesso é inversamente proporcional à resistência mecânica das pastas de gesso pois, provoca uma modificação na estrutura cristalina devido ao aumento do espaçamento intercristalino e afastamento dos cristais, no aumento do volume de poros. A presença ou o aumento do volume de poros na estrutura tem impacto negativo nas propriedades de resistência e na molhabilidade do material. Se a

porosidade for alta e os poros estiverem interligados, a mobilidade de fluidos será maior no material (DURGUN, 2020).

Figura 74 - Formulações referência e otimizadas com adição de diatomita super-hidrofóbicas ($a/g=0,54$, $a/g=0,58$, $a/g=0,65$, OTM 1, OTM 2 e OTM 3), submetidas à exposição ao envelhecimento natural e o efeito no ângulo de contato.



Fonte: (A AUTORA).

Verifica-se também que, todas as formulações analisadas apresentaram redução no ângulo de contato em relação à idade zero. A redução do θ_c nas formulações otimizadas podem ser associadas ao aumento da porosidade das amostras devido os desgastes superficiais apresentados devido a ocorrência de chuvas, variação de temperatura e umidade ao longo do período de exposição que, conseqüentemente, facilitou à absorção de água.

Outra hipótese é que a presença do etanol nas pastas de gesso, associado à água existente na mistura, tenha reduzido a solubilidade do gesso, influenciando no processo de cristalização e crescimento dos cristais. Isso pode ter resultado na formação de uma matriz mais porosa, que favorece a penetração e circulação de água nos poros, conforme discutido anteriormente no item 4.4.2. Vale salientar que as formulações otimizadas foram obtidas com a maximização do ângulo de contato e a minimização da pasta de diatomita super-hidrofóbica e do etanol.

Em relação a dureza superficial (Figura 75) e as resistências à tração (Figura 76) e à compressão (Figura 77) é possível observar que, as formulações otimizadas apresentam valores inferiores às formulações de referência, antes e após o

envelhecimento. Esse comportamento pode estar associado ao aumento da porosidade do material, devido à mudança na morfologia e no crescimento dos cristais de gesso, proporcionada pela adição, conforme discutido anteriormente no item 4.2.2.

Verifica-se também que, para estas propriedades, todas as formulações analisadas (otimizadas e de referência) apresentaram redução na resistência mecânica (D , R_T e R_C), em relação à idade zero. É possível observar ainda que, o aumento da relação a/g proporciona maior redução na dureza e nas resistências à tração e à compressão. Com isso, as formulações otimizada e de referência com menor relação a/ms obtiveram menor redução nas propriedades mecânicas (D , R_T e R_C).

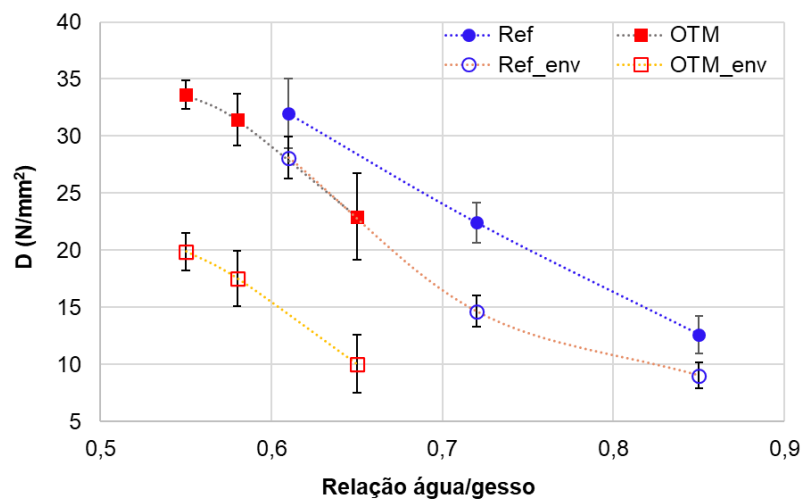
As reduções observadas podem estar relacionadas ao aumento da estrutura de poros nas amostras à medida que a matriz envelhece. Como discutido anteriormente, a ocorrência de desgastes superficiais devido à ação das intempéries aumentou a porosidade superficial, o que facilita a absorção de água e aumento da porosidade do material. É possível observar também nas Figuras 73, 74, 75 e 76, que às reduções das propriedades mecânicas (D , R_T e R_C) estão associadas às reduções do ângulo de contato.

Outra hipótese é que o efeito do etanol nas pastas de gesso tenha causado modificação na estrutura cristalina também já discutido anteriormente.

De acordo com Durgun (2020), os materiais à base de gesso, quando expostos a ciclos de umedecimento-secagem, não diminui a absorção de água gradualmente, como acontece com os materiais à base de cimento, pelo contrário, a absorção aumenta devido a propriedade de solubilidade do gesso. Quando exposto à ação da água, parte do material se dissolve e causa mudanças na microestrutura do material. Dessa forma, ainda segundo o autor, a quantidade de poros interligados e a taxa de absorção de água aumentam, assim como a resistência dos materiais à base de gesso diminui gradualmente após ciclos de umedecimento-secagem.

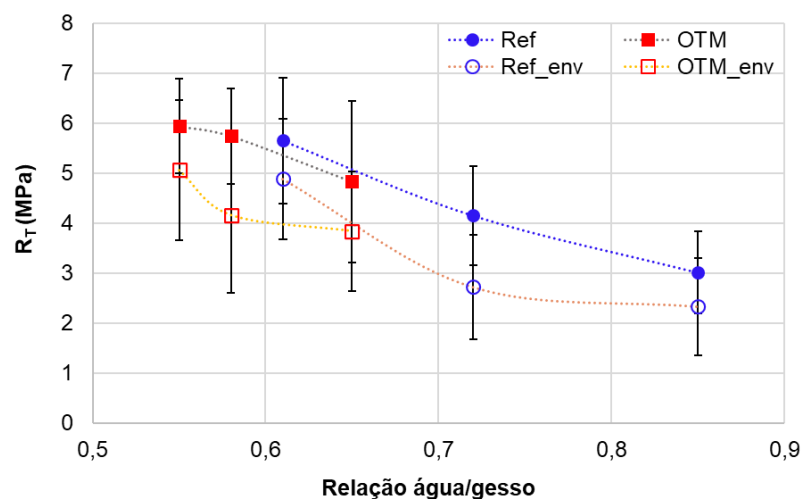
Com isso, a relação a/g teve influência nas reduções das propriedades analisadas e que menores relações a/g são mais favoráveis a obtenção de menores reduções no ângulo de contato e nas propriedades mecânicas das formulações otimizadas e das formulações de referência. As formulações com maiores relação a/g tiveram maior desgaste superficial além de apresentarem mais poros superficiais.

Figura 75 - Formulações referência e otimizadas com adição de diatomita super-hidrofobicas ($a/g=0,54$, $a/g=0,58$, $a/g=0,65$, OTM 1, OTM 2 e OTM 3), submetidas à exposição ao envelhecimento natural e o efeito na dureza superficial.



Fonte: (A AUTORA).

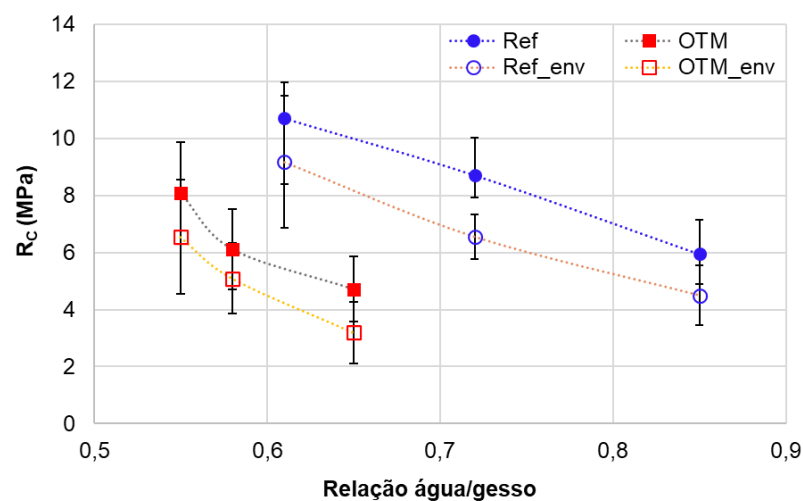
Figura 76 - Formulações referência e otimizadas com adição de diatomita super-hidrofobicas ($a/g=0,54$, $a/g=0,58$, $a/g=0,65$, OTM 1, OTM 2 e OTM 3), submetidas à exposição ao envelhecimento natural e o efeito na resistência à tração.



Fonte: (A AUTORA).

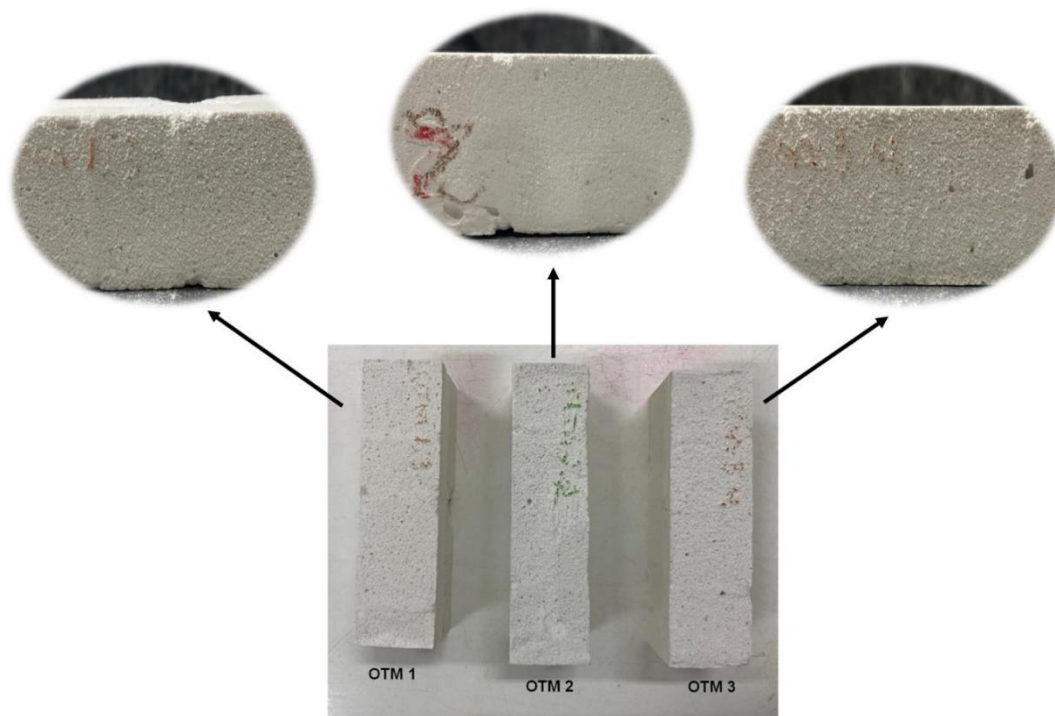
A superfície das amostras mais exposta a ação da intempérie apresentou perda de massa, desgaste e aumento de porosidade superficial, conforme pode ser observado na Figura 78.

Figura 77 – Formulações referência e otimizadas com adição de diatomita super-hidrofóbicas ($a/g=0,54$, $a/g=0,58$, $a/g=0,65$, OTM 1, OTM 2 e OTM 3), submetidas à exposição ao envelhecimento natural e o efeito na resistência à compressão.



Fonte: (A AUTORA).

Figura 78 - Formulações otimizadas com adição de diatomita tratada com silano e etanol após 30 dias de exposição ao envelhecimento natural.



Fonte: (A AUTORA).

5 CONCLUSÕES

Foi proposta a produção de pastas de gesso com adição de materiais como cristalizante e diatomita tratada com modificador de silano (OTS), ambos com potencial hidrorrepelentes, para análise do efeito destas adições nas propriedades mecânicas (MOE, D, R_T e R_C) e físicas (η e θ_C).

O estudo dos efeitos do cristalizante nas propriedades da pasta de gesso, possibilitou concluir que:

- A cal hidratada apresentou uma influência positiva no aumento da dureza superficial e na redução da porosidade devido o melhor empacotamento das partículas e redução dos poros, o que pode estar associado à carbonatação do hidróxido de cálcio. O MOE, R_T , R_C e θ_C não foram significativamente ($\alpha= 0,05$) afetadas pela fração mássica de cal hidratada.
- O aumento da fração mássica de cristalizante apresentou efeito positivo na tendência ao aumento do ângulo de contato nas pastas de gesso. Entretanto, os maiores valores obtidos para os ângulos de contato ainda classificam o material como hidrofílico ($\theta_C < 90^\circ$). As propriedades mecânicas e a porosidade não foram significativamente ($\alpha= 0,05$) afetadas pela fração mássica de cristalizante.
- Com o aumento do teor da fração mássica de cristalizante a partir de um novo projeto estatístico de mistura, as formulações 1, 7, 8, 11, 15, 18, 19, 20, 22 e 23 foram caracterizadas com superfícies hidrofóbicas ($90^\circ < \theta_C > 150^\circ$), e a fração mássica X_{CHI} passou a exercer influência positiva no θ_C , indicando que a fração de cristalizante deve ser maior que 30% para obter formulações hidrofóbicas.
- Os modelos otimizados demonstraram eficiência na previsão dos valores dos ângulos de contato e revelaram mudanças na morfologia dos cristais de gesso.

O desenvolvimento da diatomita super-hidrofóbica com modificador de silano (OTS), possibilitou concluir que:

- Maior concentração de OTS e maior tempo de tratamento conferiu à diatomita propriedades super-hidrofóbicas, como repelência à água e ângulo de contato de $151,92^\circ$ (maior que 150°), além de morfologia distinta.

- Após o tratamento, a diatomita super-hidrofóbica não apresentou formação de novas fases mineralógicas, sendo identificados os mesmos picos da fase cristalina da cristobalita (SiO_2), e apresentou um evento distinto em 1380 cm^{-1} , que pode estar relacionado ao estiramento da ligação C-H dos grupos metílicos residuais do organosilano ou etanol empregados no tratamento da diatomita.

O estudo dos efeitos da diatomita tratada nas propriedades da pasta de gesso, possibilitou concluir que:

- O aumento da fração mássica da pasta de diatomita tratada e etanol resultou na redução das propriedades mecânicas e no aumento da porosidade das pastas de gesso devido às mudanças na morfologia dos cristais, ao aumento da porosidade e a presença de etanol nas misturas.
- O efeito esperado no aumento do ângulo de contato com o aumento da fração mássica da pasta de diatomita super-hidrofóbica não aconteceu, os ângulos de contato obtidos ainda classificaram o material como hidrofílico ($\theta_c < 90^\circ$), possivelmente devido ao aumento da porosidade do material e da presença de etanol nas pastas tornando-as mais porosas.
- Os modelos otimizados demonstraram eficiência na previsão das propriedades e revelam mudanças na morfologia dos cristais de gesso.
- O processo de conformação sob pressão se mostrou alternativa promissora para aprimorar a interação entre a diatomita tratada super-hidrofóbica e a pasta de gesso. Os resultados foram satisfatórios com aumento da resistência mecânica e do ângulo de contato quando comparado aos resultados dos corpos de prova moldados pelo método convencional.

Com o estudo da exposição natural das formulações otimizadas, foi possível concluir que:

- Com a exposição dos corpos de prova das formulações otimizadas com adição de cristalizante, conclui-se que a relação a/ms teve influência nas reduções das propriedades analisadas antes e após a exposição. As formulações com maiores relação a/ms tiveram maior tendência à perda de massa e ao desgaste superficial, além de apresentarem mais poros superficiais e maiores reduções das propriedades analisadas.
- Após à exposição ao envelhecimento, todas as formulações (otimizadas e de referência) apresentaram reduções no ângulo de contato e nas propriedades

mecânicas (D , R_T e R_C) associadas aos desgastes e aparecimento de poros superficiais, aumento da porosidade do material devido à mudança na morfologia dos cristais de gesso e aumento da carbonatação do hidróxido de cálcio, acompanhado por mudança de volume e modificações na morfologia dos cristais de gesso nas otimizadas.

- Com a exposição dos corpos de prova das formulações otimizadas com adição de diatomita super-hidrofóbica conclui-se que a relação a/g teve influência nas reduções das propriedades analisadas antes e após à exposição. As formulações com maiores relação a/g tiveram maior tendência ao desgaste superficial e presença de mais poros superficiais, apresentando maiores reduções das propriedades analisadas.
- Após à exposição ao envelhecimento, todas as formulações (otimizadas e de referência) apresentaram reduções no ângulo de contato e nas propriedades mecânicas (D , R_T e R_C) associadas aos desgastes e aparecimento de poros superficiais, aumento da porosidade do material devido à mudança na morfologia dos cristais de gesso e a presença de etanol nas pastas, que pode ter possibilitado o aumento da porosidade e modificando a estrutura cristalina.

Ademais, a adição de cristalizante se mostrou promissora para aumentar o ângulo de contato e não apresentou influência significativa nas propriedades mecânicas. A presença de cal hidratada nas misturas colaborou para o empacotamento das partículas e redução dos poros da matriz.

A adição de pasta de diatomita super-hidrofóbica não proporcionou o efeito esperado de aumento do ângulo de contato com a moldagem convencional e a utilização do etanol. Já a moldagem sob pressão se mostrou um método promissor para melhorar a interação entre a diatomita tratada super-hidrofóbica e a pasta de gesso, sem a presença de etanol e obter aumento do ângulo de contato.

O envelhecimento natural foi de extrema importância para avaliar o desempenho do material com as adições estudadas, exposto às intempéries.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Verificar o efeito do cristalizante nas propriedades mecânicas de formulações com percentuais iguais ou maiores que 30% em relação à massa de gesso.
- Aplicar um projeto estatístico de mistura para avaliar o efeito da adição de diatomita super-hidrofóbica nas pastas de gesso com formulações conformadas sob pressão e testar as formulações otimizadas.
- Realizar o estudo da exposição ao envelhecimento natural das formulações otimizadas moldadas sob pressão.
- Estudar outras formas de melhorar a miscibilidade da diatomita super-hidrofóbica nas pastas de gesso.

REFERÊNCIAS

- ABDEN M. J.; TAO Z.; PAN Z.; GEORGE L.; WUHRER R. Inclusion of methyl stearate/diatomite composite in gypsum board ceiling for building energy conservation. **Applied Energy**, v. 259, 2020.
- ABERLE, T.; EMMENEGGER, P.; VALLÉE, F.; HERSCHKE, L.; New Approaches to Increase Water resistance of Gypsum based building Materials. **Drymix Mortar Yearbook**, 2010.
- AKBARI, R.; ANTONINI, C. Contact angle measurements: From existing methods to an open-source tool. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 294, 2021.
- AL-DEGS, Y. S.; EL-BARGHOUTHI, M. I.; ISSA, A. A.; KHRAISHEH, M. A.; WALKER, G. M. Sorption of Zn (II), Pb (II), and Co (II) using natural sorbents: equilibrium and kinetic studies. **Water research**, v. 40, n. 14, p. 2645-2658, 2006.
- AL-RASHED R.; AL-JABARI, M. Managing Thermal Effects in Waterproofed Concrete with Multi-Crystallization Enhancer, **CEMENT**, v. 10, 2022.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS: **ASTM E 1876: Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration**. In: Annual Book of ASTM Standards, West Conshohocken, 2015.
- ANDERSEN, F. A.; BRECEVIC, L. E. Infrared spectra of amorphous and crystalline calcium carbonate. **Acta Chemica Scandinavica**, v. 45, n. 10, p. 1018-1024, 1991.
- _____. ASTM C215. **Standard Test Method for Fundamental Transverse, Longitudinal, and Torsional Resonant Frequencies of Concrete Specimens**. In: Annual Book of ASTM Standards, West Conshohocken, 2014.
- ANTUNES, R. P. N. Estudo da influência de cal hidratada nas pastas de gesso. **Dissertação de mestrado**. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Construção Civil. Universidade de São Paulo. São Paulo, 1999.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 7175: **Cal hidratada para argamassas – Requisitos**. Rio de Janeiro, 2003.
- _____. NBR 12128: **Gesso para construção - Determinação das propriedades físicas da pasta**. Rio de Janeiro, 2019.
- _____. NBR 12129: **Gesso para construção - Determinação das propriedades mecânicas**. Rio de Janeiro, 2019.
- _____. NBR 13.279: **Argamassa para assentamento e revestimentos de paredes e tetos – Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão**. Rio de Janeiro, 2005.

BALTAR L. M.; BALTAR C. A. M., BENACHOUR M. Effect of carboxymethylcellulose on gypsum re-hydration process. **International Journal of Mineral Processing**, v. 125, p. 5-9, 2013.

BALTAR, C.A.M.; BASTOS, F. F., LUZ, A. B. **Gipsita. Rochas e Minerais industriais**. CETEM - Centro de Tecnologia Mineral, c. 23, Ed.2, p. 505-526, 2008.

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

BALTI S.; BOUDENNE A.; DAMMAK L.; HAMDANI N.; Mechanical and thermophysical characterization of gypsum composites reinforced by different wastes for green building applications. **Construction and Building Materials**, v. 372, 2023.

BARBOSA, A. A; FERRAZ, A. V; SANTOS, G. A. Caracterização química, mecânica e morfológica do gesso β obtido do pólo do araripe. **Cerâmica**, v.60, p. 501-508, 2014.

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.

BELAYACHI N.; HOXHA D.; SLAIMIA M. Impact of accelerated climatic aging on the behavior of gypsum plaster-straw material for building thermal insulation. **Construction and Building Materials**, v. 125, p. 912-918, 2016.

BRANDÃO, C. P. Compósito com matriz de gesso e reforço de manta de sisal. **Dissertação de Mestrado** – Departamento de Construção e Estruturas. Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2015.

BHUSHAN, B.; JUNG, Y. C. Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction. **Progress in Materials Science**, v. 56, p. 1-108, 2011.

BHUSHAN, B.; JUNG, Y. C. Wetting study of patterned surfaces for superhydrophobicity. **Ultramicroscopy**, v. 107, p. 1033-1041, 2007.

BIZZOZERO J; GOSSELIN C.; SCRIVENER K. L. Expansion mechanisms in calcium aluminate and sulfoaluminate systems with calcium sulfate. **Cement and Concrete Research**, v. 56, p. 190-202, 2014.

BURKARTER, E. Desenvolvimento de Superfícies Superhidrofóbicas de Politetrafluoretileno. **Tese de Doutorado**. Curso de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

BURTON, Z.; BHUSHAN, B. Surface characterization and adhesion and friction properties of hydrophobic leaf surfaces. **Ultramicroscopy**, v. 106, p. 709-719, 2006.

CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Ciência e engenharia de materiais – uma introdução*. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2018.

CAMARINI G.; MILITO J. A. Gypsum hemihydrate–cement blends to improve renderings durability. **Construction and Building Materials**, v. 25, p. 4121-4125, 2011.

CAMPOS, V. R.; CARVALHO, R. F.; DIAS, C. M. R. Gesso conformado sob pressão: os efeitos dos parâmetros de conformação sobre as propriedades físicas e mecânicas. **Revista Matéria**, v. 28, 2023.

CAPPELLESSO, V. G; PETRY, N. S.; DAL MOLIN, D. C. C.; MASUERO, A. B. Use of crystalline waterproofing to reduce capillary porosity in concrete. **J Build Rehabil**, 2016.

CASELLE C.; BAUD P.; KUSHNIR A. R. L.; REUSCHLÉ T.; BONETTO S. M. R.; Influence of water on deformation and failure of gypsum rock. **Journal of Structural Geology**, v. 163, 2022.

CASSIE, A. B. D.; BAXTER, S. Wettability of porous surfaces. *Trans. Faraday Soc.*, [s. l.], v.40, n.5, p.546–551, 1944.

CHEN C.; MA F.; HE T.; KANG Z.; WANG Y.; SHI C. Improved water and efflorescence resistance of flue gas desulfurization gypsum-based composites by generating hydrophobic coatings. **Journal of Cleaner Production**, v. 371, 2022.

CHUKANOV, Nikita V.; CHERVONNYI, Alexandr D. **Infrared spectroscopy of minerals and related compounds**. Springer, 2016.

CORREIA, C. M. P.; SOUZA, M. F. Mechanical strength and thermal conductivity of low-porosity gypsum plates. **Materials Research**, v. 12, n. 1, p. 95-99, 2009.

COSTA, J. E. B. **Análise Comparativa entre as Propriedades do Gesso obtido de Rejeito da Produção de Sal e Gessos Comerciais**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais. UFRN, Natal, 2013.

DING I.; HUANG W.; LI Y.; HU Z.; SHAN Z. Study on retarding feature and retardation mechanism of various retarding materials on gypsum as a construction material: A review, **Journal of Building Engineering**, v. 72, 2023.

DOLEŽELOVÁ M., KREJSOVÁ J., SCHEINHERROVÁ L., KEPPERT M., VIMMROVÁ A. Investigation of environmentally friendly gypsum based composites with improved water resistance. **Journal of Cleaner Production**, v. 370, 2022.

DURGUN, M. Y. Effect of wetting-drying cycles on gypsum plasters containing ground basaltic pumice and polypropylene fibers. **Journal of Building Engineering**, v. 32, 2020.

ELERT K.; ALAMINOS R. A.; BENAVIDES-REYES C.; BURGOS-RUIZ M. The effect of lime addition on weathering resistance and mechanical strength of gypsum plasters and renders, **Cement and Concrete Composites**, v. 139, 2023.

ERBIL, H. Y. The debate on the dependence of apparent contact angles on drop contact area or three-phase contact line: A review. **Surface Science Reports**, v. 69, p. 325– 365, 2014.

FARIAS FILHO, J. Estudo da durabilidade de argamassas alternativas produzidas de resíduos de construção e granito. **Tese de Doutorado**. Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia. Campina Grande, 2007.

FENG, X.; JIANG, L. Design and Creation of Superwetting/Antiwetting Surfaces. **Advanced Materials**, v. 18, p. 3063–3078, 2006.

FERRARA, L.; KRELANI, V.; MORETTI, F. **On the use of crystalline admixtures in cement based construction materials: from porosity reducers to promoters of self healing**. 2016.

FERREIRA, L. M. V. Revestimentos Hidrofóbicos. **Dissertação de Mestrado**. Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa. Lisboa, 2013.

FREIRE M. T.; VEIGA M. R.; SILVA A. S.; BRITO J. Restoration of ancient gypsum-based plasters: Design of compatible materials. **Cement and Concrete Composites**, v. 120, 2021.

GANS, P. **Vibrational molecules an introduction to the interpretation of infrared and Raman spectra**. London: William Clowes & Sons Limited, 1971.

GARTNER, E. M. Cohesion and expansion in polycrystalline solids formed by hydration reactions — The case of gypsum plasters. **Cement and Concrete Research**, v. 39, p. 289-295, 2009.

GENCEL, O.; DIAZ, J. J. C.; SUTCU, M.; KOSKAL, F.; RABANAL, F. P. A.; BARRERA, G. M. A novel lightweight gypsum composite with diatomite and polypropylene fibers. **Construction and Building Materials**, v. 113, p. 732-740, 2016.

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.

GOMIS V.; SAQUETE M. D.; GARCÍA-CANO J. CaSO₄ solubility in water–ethanol mixtures in the presence of sodium chloride at 25°C. Application to a reverse osmosis process. **Fluid Phase Equilibria**, v. 360, p. 248-252, 2013.

GOU M.; ZHAO M.; ZHOU L.; ZHAO J.; HOU W.; MA W.; HOU Z. Hydration and mechanical properties of FGD gypsum-cement-mineral powder composites. **Journal of Building Engineering**, v. 69, 2023.

GUNASEKARAN, S.; ANBALAGAN, G. Spectroscopic characterization of natural calcite minerals. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 68, n. 3, p. 656-664, 2007.

HOCHUDDT, M. L. Estudo e caracterização das mudanças topográficas e molhabilidades de superfícies super-hidrofóbicas submetidas à desgaste abrasivo. **Dissertação de Mestrado**. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2019.

HOLLAS, J. M. **Modern Spectroscopy**. John Wiley & Sons, 2013.

HWIDI, R. S.; IZHAR, T. N. T.; SAAD, F. N. M. Characterization of limestone as raw material to hydrated lime. In: **E3S Web of Conferences**. EDP Sciences, 2018. p. 02042.

JALALI, U. H.; AFGAN, S. Analysis of Integral Crystalline Waterproofing Technology for Concrete. **International Research Journal of Engineering and Technology**, v. 5, p. 1076-1085, 2018.

CINCOTTO, M. A.; AGOPYAN, V.; FLORINDO, M. C. Gypsum plaster as a construction material: chemical compound. **Technology of Buildings**, p. 53-56, 1988.

JOHN, V. M.; CINCOTTO, M. A. Gesso de Construção Civil. In: Geraldo C Isaia. (Org.). **Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia de materiais**. **IBRACON**, v. 1, p. 727-760, 2007.

JUMRUS N., SUTTANON N., SROILA W., TIPPO P., PANTHAWAN A., THONGPAN W., KUMPIKA T., SROILA W., RIANYOI R., SINGJAI P., THONGSUWAN W.

Durability and photocatalytic activity of superhydrophobic gypsum boards coated with PDMS/MTCS-modified SiO₂-TiO₂ NPs. **Materials Letters**, v.330, 2023.

JUNG, Y. C.; BHUSHAN, B. Contact angle, adhesion and friction properties of micro and nanopatterned polymers for superhydrophobicity. **Nanotechnology**, v. 17, p.4970-4980, 2006.

LAMOUR, G.; HAMRAOUI, A. Contact Angle Measurements Using a Simplified Experimental Setup. **Journal of Chemical Education**, v. 87, 2010.

Li X., Yu T., Park S., Kim Y. Reinforcing effects of gypsum composite with basalt fiber and diatomite for improvement of high-temperature endurance. **Construction and Building Materials**, v.325, 2022.

LI, Z.; XU, K.; PENG, J.; WANG, J.; ZHANG, J.; LI, Q. Study on mechanical strength and water resistance of organosilicon waterproofing agent blended recycled gypsum plaster. **Case Studies in Construction Materials**, v.14, 2021.

KANNO, W. M. Propriedades mecânicas do gesso de alto desempenho. **Tese de Doutorado**. Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciências e Engenharia dos Materiais. Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, 130 p., 2009.

KAYABAŞ, A.; YILDIRIM, E. New approaches with ATR-FTIR, SEM, and contact angle measurements in the adaptation to extreme conditions of some endemic *Gypsophila L. taxa* growing in gypsum habitats. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 270, p. 120843, 2022.

KHALIL, A. A.; TAWFIK, A.; HEGAZY, A. A. Plaster composites modified morphology with enhanced compressive strength and water resistance characteristics. **Construction and Building Materials**, v.167, p.55-64, 2018.

KUCUK F.; SISMANOGLU, S.; KANBUR, Y.; TAYFUN, U. Effect of silane-modification of diatomite on its composites with thermoplastic polyurethane. **Materials Chemistry and Physics**, v. 256, 2020.

LA BELLA, M.; BESSELINK, R.; WRIGHT, J. P.; VAN DRIESSCHE, A. E.; FERNANDEZ-MARTINEZ, A.; GIACOBBE, C. Hierarchical synchrotron diffraction and imaging study of the calcium sulfate hemihydrate–gypsum transformation. **Journal of Applied Crystallography**, v. 56, n. 3, 2023.

MA, P.; WANG, C.; GAO, Y.; GU, X.; CHENG, B.; FANG, Z.; XIONG, G.; WU, J. O efeito de acoplamento do agente hidrofóbico organosilicon e cimento na resistência à água do fosfogesso. **Materials**, v. 15, 2022.

MADEJA B.; AVARO J.; VAN DRIESSCHE A. E. S.; RÜCKEL M.; WAGNER E.; CÖLFEN H.; KELLERMEIER M. Tuning the growth morphology of gypsum crystals by polymers. **Cement and Concrete Research**, v. 164, 2023.

MAGALHÃES, M. N.; DE LIMA, A. C. P. Noções de probabilidade e estatística. Editora da Universidade de São Paulo, 2002.

MARMUR, A.; KOJEVNIKOVA, S. Super-hydrophobic surfaces: Methodological considerations for physical design. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 568, p.148-154, 2020.

MAUNDRILL Z. C., DAMS B., ANSELL M., HENK D., EZUGWU E. K., HARNEY M., STEWART J., BALL R. J. Moisture and fungal degradation in fibrous plaster. **Construction and Building Materials**, v. 369, 2023.

MISNIKOV, O. **The hydrophobic modification of gypsum binder by peat products: physico-chemical and technological basis**. Department of

Geotechnology and Peat Production, Tver State Technical University, Russian Federation, Russia, 2018.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**. Part A and B. New York: John Wiley & Sons, 2009.

NGUYEN, H. H.; TIEU, A. K.; TRAN, B. H.; WAN, S.; ZHU, H.; PHAM, S. T. Porosity-induced mechanically robust superhydrophobicity by the sintering and silanization of hydrophilic porous diatomaceous earth. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 589, p. 242-251, 2021.

NOGUEIRA, J. C. A. Melhoria das propriedades do gesso com aditivo sintético e com látex de euphorbia tirucali e de hevea brasiliensis para o uso na construção de habitações de interesse social. **Dissertação de Mestrado**. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Urbana e Ambiental. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2012.

NOSOVOSKY, M. Logical and information aspects in surface science: friction, capillarity, and superhydrophobicity. **International Journal of Parallel, Emergent and Distributed Systems**, p. 307-318, 2017.

NYQUIST, R. A.; KAGEL, R. O. **Handbook of infrared and raman spectra of inorganic compounds and organic salts: infrared spectra of inorganic compounds**. Academic press, 2012.

OLIVEIRA, F. M. C.; BORGES, L. E. P.; MELO, E. B.; BARROS, M. L. S. C. Características mineralógicas e cristalográficas da gipsita do Araripe. **HOLOS**, v. 5, p. 71-82, 2012.

OLIVEIRA, M. R. S. Superfícies super-hidrofóbicas obtidas através de microestruturas litografadas. **Tese de Doutorado** - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos. São Paulo, 2011.

OLIVEIRA, N. M.; REIS, R. L.; MANO J. F. Superhydrophobic Surfaces Engineered Using Diatomaceous Earth. **Acs Applied Materials e Interfaces**, 2013.

OUVIRES, C. N.; BILESKY, P. C.; YOKOYAMA, C. M. Avaliação do desempenho dos sistemas de impermeabilização por cristalização capilar do concreto. **Concreto e construções - Ibracon**, nº 55, p.24-32, 2009.

PAZDERKA, J.; HÁJKOVÁ, E. Crystalline admixtures and their effect on selected properties of concrete. **Acta Polytechnica**, v.56, p.306–311, 2016.

PEDREÑO-ROJAS M. A.; MORALES-CONDE M. J.; RUBIO-DE-HITA P.; PÉREZ-GÁLVEZ F. Impact of Wetting-Drying Cycles on the Mechanical Properties and Microstructure of Wood Waste-Gypsum Composites. **Materials (Basel)**, 2019.

PEDRAJAS D. L.; FRANCO M. C.; SÁENZ I. G.; MELLADO F. J. R.; ROMERO J. F. R.; SIMÓN A. M. B. Polystyrene nanoparticles slurry as an additive for developing insulating and waterproof gypsum composites. **Applied Thermal Engineering**, v. 217, 2022.

PENG X.; YUAN Z.; ZHAO H.; WANG H.; WANG X. Preparation and mechanism of hydrophobic modified diatomite coatings for oil-water separation. **Separation and Purification Technology**, v. 288, 2022.

PEREIRA, A. P. C.; OLIVEIRA, D. M. S.; OLIVEIRA, J. M. P.; OLIVEIRA, J. P. A.; BROCHADO, M. A. R.; CRUZ, P. C. F. D. Efeito Lótus. Universidade do Porto. Faculdade de Engenharia. Porto, 2010.

PEREIRA, P. L. M. Estudo da reação da desidratação da Gipsita em meio aquoso num Reator de Batelada (PARR) para produção do gesso alfa. **Dissertação de Mestrado**. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco – UFPE, Recife, 2012.

PERERA, H. J.; MORTAZAVIAN, H.; BLUM, F. D. Surface properties of silane-treated diatomaceous earth coatings; the effect of alkyl chain length. **Langmuir**, v.33, 2017.

PEARSON M. J.; MONTEITH S. E.; FERGUSON R. R.; HALLMARK C. T.; HUDNALL W. H.; MONGER H.C.; REINSCH T.G.; WEST L.T. A method to determine particle size distribution in soils with gypsum. **Geoderma**, v. 237-238, p. 318-324, 2015.

PERVYSHIN G. N.; YAKOVLEV G. I.; GORDINA A. F.; KERIENE J., POLYANSKIKH I. S.; FISCHER H. -B.; RACHIMOVA N. R.; BURYANOV A. F. Water-resistant Gypsum Compositions with Man-made Modifiers. **Procedia Engineering**, v. 172, p. 867-874, 2017.

PINHEIRO, S. M. M. Gesso Reciclado: Avaliação de Propriedades para Uso em Componentes. **Tese de Doutorado**. Departamento de Arquitetura e Construção, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

PINTO, M. C. C. Avaliação das propriedades do gesso reciclado contendo aditivos. **Dissertação de mestrado**. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. Campinas, 2014.

PONS-JIMÉNEZ, M.; HERNÁNDEZ-ALTAMIRANO, R.; CISNEROS-DÉVORA, R.; BUENROSTRO-GONZÁLEZ, E.; OVIEDO-ROA, R.; MARTÍNEZ-MAGADÁN, J. M.; ZAMUDIO-RIVERA, L. S. Theoretical and experimental insights into the control of calcium sulfate scales by using random copolymers based on itaconic acid. **Fuel**, v. 149, p. 66-77, 2015.

QIAN, T.; LI, J.; FENG, W.; NIAN, H. E. Enhanced thermal conductivity of form-stable phase change composite with single-walled carbon nanotubes for thermal energy storage. **Scientific reports**, v. 7, n. 1, p. 1-10, 2017.

RAN J., CHEN J., SU X. Hydrophobic modification of building gypsum by peat soil: An in-depth analysis of characterization, mechanism, and mechanical properties. **Construction and Building Materials**, V. 338, 2022.

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

RIBEIRO, A. S. Produção do gesso reciclado a partir de resíduos oriundos da construção civil. **Dissertação de Mestrado**. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Urbana CT da Universidade Federal de Paraíba, João Pessoa, 2006.

ROCHA, C. A. L. O gesso na indústria da construção civil: Considerações Econômicas sobre Utilização de Blocos de Gesso. **Dissertação de Mestrado** em Engenharia Mineral – UFPE, Recife, 2007.

RODRIGUES S. D. S.; SILVA M. A.; SOUSA J. G. G.; OLIVIER N. C. Behavior of plaster with water-repellent additive under natural aging. **Cerâmica**, v. 68, p. 364-374, 2022.

SANTANA, D. M. F. Estudo de obtenção de água do processo de desidratação da Gipsita na produção de gesso. **Dissertação de Mestrado**. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2008.

SASSONI E.; GRAZIANI G.; FRANZONIE.; SCHERER G. W. Conversion of calcium sulfate dihydrate into calcium phosphates as a route for conservation of gypsum stuccoes and sulfated marble. **Construction and Building Materials**, v. 70, p. 290-301, 2018.

SOULIOS, V.; HANSEN, E. J. P.; PEUHKURI, R.; MOLLER, E.; GHANBARI-SIAHKKALI, A. Durability of the hydrophobic treatment on brick and mortar. **Building and Environment**, v. 201, 2021.

SCHUG, B.; MANDEL, K.; SCHOTTNER, G.; SHMELIOV, A.; NICOLOSI, V.; BAESSED, R.; PIETSCHMANN, B.; BIEBL, M.; SEXTL, G. A mechanism to explain the creep behavior of gypsum plaster. **Cement and Concrete Research**, v. 98, p. 122-129, 2017.

SEDAI, B. R.; KHATIWADA, B. K.; MORTAZAVIAN, H.; BLUM, F. D. **Development of superhydrophobicity in fluorosilane-treated diatomaceous earth polymer coatings**. Applied Surface Science, v.386, p.178-186, 2016.

SEDAI, B. R.; ALAVI, S. H.; HARIMKAR, S. P.; MCCOLLUM, M.; DONOGHUE, J. F.; BLUM, F. D. Particle morphology dependent superhydrophobicity in treated

diatomaceous earth/polystyrene coatings. **Applied Surface Science**, v. 416, p. 947-956, 2017.

SHANG, H. M.; WANG, Y.; TAKAHASHI, K.; CAO, G. Z. Nanostructured superhydrophobic surfaces. **Journal of materials Science**, v. 40, p. 3587-3591, 2005.

SILVA, D. B. P.; SOUSA, J. G. G.; FERREIRA, D. C. E.; RODRIGUES, T. M. C. Avaliação da influência do aditivo hidrofugante nas pastas de gesso de fundição. Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído, XVII, p.172-182, 2018.

SILVA, P. D. Avaliação das propriedades do gesso de fundição aditivado com hidrofugante. XVI Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído, 2016.

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.

SIMPSON, J.; HUNTER, S. R.; AYTUG, T. Superhydrophobic materials and coatings: A review. Reports on progress in physics. **Physical Society** (Great Britain), 2015.

TANACA, H. K.; DIAS, C. M. R.; GAYLARDE, C. C.; JOHN, V. M.; SHIRAKAWA, M. A. Discoloration and fungal growth on three fiber cement formulations exposed in urban, rural and coastal zones. **Building and Environment**, v. 46, n. 2, p. 324-330, 2011.

TAVARES, Y. V. P.; JÚNIOR, A. C. L.; SCHMITZ, I. B. T. A.; JOHN, V. M. Reaproveitamento do resíduo de gesso na execução de revestimento interno de vedação vertical. **Ambiente Construído**, v. 10, p. 103-119, 2010.

TROVÃO, A. P. M. Pasta de gesso com incorporação de resíduo de gesso e aditivo retardador de pega. **Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil**. Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória, 2012.

VAGENAS, N. V.; GATSOULI, A.; KONTOYANNIS, C. G. Quantitative analysis of synthetic calcium carbonate polymorphs using FT-IR spectroscopy. **Talanta**, v. 59, n. 4, p. 831-836, 2003.

VAN DRIESSCHE A. E. S.; STAWSKI T. M.; KELLERMEIER M. Calcium sulfate precipitation pathways in natural and engineered environments. **Chemical Geology**, v. 530, 2019.

VEDOVATTO B. H. Desenvolvimento de um equipamento medidor de ângulo de contato com software integrado. **Dissertação de mestrado em Engenharia de Biomateriais e Bioprocessos**. Universidade Estadual Paulista. Araraquara, 2020.

WANG Q.; CUI Y.; XUE J. Study on the improvement of the waterproof and mechanical properties of hemihydrate phosphogypsum-based foam insulation materials, **Construction and Building Materials**, v. 230, 2020.

WENZEL, R. N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 28, p. 988–994, 1936.

WU Q., MA H., CHEN Q., HUANG Z., ZHANG C., YANG T. Preparation of waterproof block by silicate clinker modified FGD gypsum. **Construction and Building Materials**, v. 214, p. 318-325, 2019.

YANG Y.; SHEN Z.; WU W.; ZHANG H.; REN Y.; YANG Q. Preparation of a novel diatomite-based PCM gypsum board for temperature-humidity control of buildings, **Building and Environment**, v. 226, 2022.

YUAN, Y.; LEE, T. R. Contact Angle and Wetting Properties. Department of Chemistry, University of Houston. Houston, 2013.

ZHANG L.; MO K. H.; YAP S. P.; TAN T. H. Recycled waste glass as fine aggregate in eco-friendly gypsum-cement composite, **Materials Today: Proceedings**, 2023.

APÊNDICE A

Tabela A. 1 – Análise de variância para os modelos obtidos para as propriedades do gesso das formulações com o cristalizante.

Modelo	MOE	D	R_T	R_C	P_a	θ_c
Linear	-	Significativo	-	-	Significativo	-
Falta de ajuste	-	Não significativa	-	-	Não significativa	-
R ²	-	0,9257	-	-	0,9623	-
R ² ajustado	-	0,9140	-	-	0,9564	-
R ² predição	-	0,8870	-	-	0,9476	-
Valor-F	-	78,95	-	-	161,72	-
Valor-P (a = 0,05)	-	< 0,0001	-	-	< 0,0001	-
Quadrático	Significativo	-	Significativo	Significativo	-	Significativo
Falta de ajuste	Não significativa	-	Não significativa	Não significativa	-	Não significativa
R ²	0,9863	-	0,9221	0,9906	-	0,9262
R ² ajustado	0,9812	-	0,9048	0,9852	-	0,8945
R ² predição	0,9628	-	0,8840	0,9753	-	0,8433
Valor-F	191,88	-	53,26	183,56	-	29,28
Valor-P (a = 0,05)	< 0,0001	-	< 0,0001	< 0,0001	-	< 0,0001

Fonte: (A AUTORA).

APÊNDICE B

Tabela A. 2 – Análise de variância para os modelos obtidos para as propriedades do gesso das formulações com o cristalizante.

Modelo	MOE	D	R_T	R_C	P_a	θ_c
Linear	-	-	Significativo	Significativo	-	-
Falta de ajuste	-	-	Não significativa	Não significativa	-	-
R ²	-	-	0,9638	0,9916	-	-
R ² ajustado	-	-	0,9593	0,9904	-	-
R ² predição	-	-	0,9505	0,9858	-	-
Valor-F	-	-	212,88	822,04	-	-
Valor-P (α = 0,05)	-	-	< 0,0001	< 0,0001	-	-
Quadrático	Significativo	Significativo	-	-	Significativo	-
Falta de ajuste	Não significativa	Não significativa	-	-	Não significativa	-
R ²	0,9962	0,9945	-	-	0,9941	-
R ² ajustado	0,9951	0,9930	-	-	0,9929	-
R ² predição	0,9932	0,9864	-	-	0,9899	-
Valor-F	911,15	636,86	-	-	840,73	-
Valor-P (α = 0,05)	< 0,0001	< 0,0001	-	-	< 0,0001	-
Cúbico especial	-	-	-	-	-	Significativo
Falta de ajuste	-	-	-	-	-	Não significativa
R ²	-	-	-	-	-	0,7134
R ² ajustado	-	-	-	-	-	0,5940
R ² predição	-	-	-	-	-	0,4121
Valor-F	-	-	-	-	-	5,98
Valor-P (α = 0,05)	-	-	-	-	-	< 0,0001

Fonte: (A AUTORA)