

Parafina microencapsulada com poli(álcool vinílico) incorporada em matriz sustentável para regulação térmica de edificações

Microencapsulated paraffin with polyvinyl alcohol incorporated into a sustainable matrix for thermal regulation of buildings

Murilo Barbosa de Carvalho 
Andréa de Vasconcelos Ferraz 
José Getúlio Gomes de Sousa 

Resumo

Neste trabalho foram misturadas parafinas sólida e líquida para ajustar o ponto de fusão visando uso como material de mudança de fase (MMF) na regulação térmica em edificações. O MMF foi microencapsulado por suspensão em revestimento polimérico de poli(álcool vinílico).

Para incorporar 10% e 20% das microesferas foi adotado como material de construção o resíduo de gesso reciclado. A conversão do resíduo de gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em aglomerante ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) foi confirmada por difração de raios X. Análise térmica diferencial e termogravimetria definiram padrões para a conversão e revelaram características térmicas das microesferas como: estabilidade térmica e temperatura de fusão. Por microscopia eletrônica de varredura foi identificado o encapsulamento das microesferas e sua distribuição na matriz, com aglomerações. No estado fresco, as microesferas aceleraram o tempo de início de pega. Após o endurecimento foi percebida a redução da dureza superficial até 60,4% e a resistência a compressão 56,7%, em relação ao referencial. O desempenho térmico foi promissor, demonstrando atraso na elevação da temperatura quando aquecido e na redução quando resfriado. A diferença de temperatura do compósito para o resíduo de gesso reciclado chegou a ser de 3,8 °C no aquecimento e de 10 °C no resfriamento.

Palavras-chave: Regulação térmica. Material de mudança de fase. Resíduo de gesso.

Abstract

In this work, solid and liquid paraffins were mixed to adjust the melting point for use as a phase change material (PCM) in thermal regulation of buildings. The MMF was microencapsulated by suspension in a polymeric coating of polyvinyl alcohol. To incorporate 10% and 20% of the microspheres, recycled gypsum waste was used as the construction material. The conversion of the gypsum residue ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) into binder ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) was confirmed by X-ray diffraction. Differential thermal analysis and thermogravimetry established standards for the conversion and revealed thermal characteristics of the microspheres, such as thermal stability and melting temperature. Scanning electron microscopy identified the encapsulation of the microspheres and their distribution in the matrix, with agglomerations. In the fresh state, the microspheres accelerated the onset time of setting. After hardening, a reduction in surface hardness of up to 60.4% and in compressive strength of 56.7% was observed, in relation to the reference. Thermal performance was promising, demonstrating a delay in the temperature rise when heated and a reduction when cooled. The temperature difference between the composite and the recycled gypsum residue was 3.8 °C when heated and 10 °C when cooled.

Keywords: Thermal regulation. Phase change material. Gypsum residue.

¹Murilo Barbosa de Carvalho
¹Universidade Federal do Vale do São Francisco
Juazeiro - BA - Brasil

²Andréa de Vasconcelos Ferraz
²Universidade Federal do Vale do São Francisco
Juazeiro - BA - Brasil

³José Getúlio Gomes de Sousa
³Universidade Federal do Vale do São Francisco
Juazeiro - BA - Brasil

Recebido em 25/04/25
Aceito em 15/07/25

Introdução

O uso elevado de climatização artificial para aquecimento e resfriamento em edificações tem produzido uma significativa demanda por energia no setor. Para mitigar esta dependência é possível adotar o Armazenamento de Energia Térmica (AET) na própria envoltória da edificação (Boussaba *et al.*, 2018). A exploração de tal solução é viável com o emprego dos materiais de mudança de fase (MMFs), que podem ser vistos como a principal ferramenta para este tipo de aplicação (Abden *et al.*, 2020; Rathore; Shukla; Gupta, 2020). O interesse no AET com MMF reside na energia envolvida para mudança de estado físico, visto que há possibilidade de um maior armazenamento em uma faixa mais estreita de temperatura em comparação ao calor sensível (Dobri *et al.*, 2021).

A convergência da mudança de fase com a temperatura ambiente é a base para o mecanismo de operação, quando a temperatura se eleva ocorre a absorção de calor durante a passagem da fase sólida para a líquida. Se a temperatura diminuir, a energia armazenada pode ser liberada com o retorno para a fase sólida (Cunha; Aguiar, 2020). Para aplicação em edificações é preciso que a temperatura de fusão do MMF se equipare com a condição esperada para o ambiente interno e o bem-estar do usuário. Além disso é vantajoso que o calor latente seja elevado de modo que o armazenamento térmico dependa de uma porção menor de MMF e que a maior condutividade térmica facilite as operações de armazenamento e liberação de calor para a mudança de fase ser completa (Cui *et al.*, 2017).

Devido a passagem para o estado líquido existe o desafio de evitar a saída e perda do MMF. É possível resolver revestindo-o em microcápsulas, que podem ser orgânicas ou inorgânicas, com temperatura de fusão mais elevada que o núcleo. O microencapsulamento proporciona a retenção do MMF e ao mesmo tempo aumenta a área de contato para as trocas de calor, atenuando o problema da baixa condutividade do MMF (Alva *et al.*, 2017). O encapsulamento é a medida de incorporação mais recorrente, dos quais 70% são microencapsulamento e 30% macroencapsulamento, outras técnicas como a incorporação direta e a forma estabilizada são menos abordadas (Cunha; Aguiar, 2020). São polímeros usados como revestimento neste método a goma arábica/gelatina, sílica, poli(metacrilato de metila), melamina-formaldeído, poli(ureia formaldeído), poliestireno, poliuretano, poliureia, entre outros (Alva *et al.*, 2017). É esperado que o material de revestimento demonstre qualidades como compatibilidade com a matriz, estabilidade térmica, alto grau de formação de cápsulas (Zhang *et al.*, 2020).

Gesso e cimento são vistos como soluções construtivas atraentes para abrigarem o MMF com propósito de aumentar o desempenho térmico em edificações (Zhang *et al.*, 2021). Cunha, Aguiar e Tadeu (2017) incorporaram 40% de parafina revestida por melamina-formaldeído no gesso e cimento, sendo relatado aumento no consumo de água e redução da resistência a flexão e compressão, ficando o gesso abaixo de 2MPa e 4MPa respectivamente. No entanto, em qualquer dos casos o MMF promoveu o atraso e a redução dos picos de temperatura, porém o gesso apresentou a melhor regulação térmica. Li, Yu e Song (2019) incorporaram no gesso microesferas de parafina revestidas em poli(metacrilato de metila) com dimensões entre 10 e 100µm, como resultado houve redução da condutividade térmica e aumento da capacidade térmica específica em até 2,71 vezes. Errebai *et al.* (2021) adotaram microesferas semelhantes e descreveram o mesmo comportamento. Especialmente na faixa de mudança de fase das microesferas a capacidade térmica específica aumentou, difusividade térmica reduziu e efusividade térmica aumentou.

O gesso é capaz de proporcionar bom acabamento, alta produtividade, além de ampla aplicabilidade em revestimento, vedação e decoração. Sabendo que o gesso apresenta características muito atrativas, ainda é possível explorar um aspecto sustentável bastante promissor, pois conforme consta na literatura em Li *et al.* (2020), Zeitoun *et al.* (2020) e Santana *et al.* (2019) é possível reciclar o resíduo de gesso através de procedimento de fácil execução que envolve a sua cominuição e calcinação. Conforme Camarini e Pinheiro (2014), Rivero e Navarro (2016), o gesso é obtido por meio da desidratação parcial da gipsita na calcinação, convertendo o $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Sendo o resíduo de gesso fonte de sulfato de cálcio dihidratado, conforme Rojas *et al.* (2019) é possível propor que o resíduo pode ser totalmente reciclado infinitamente, por meio de reações reversíveis, que para Weimann *et al.* (2021) podem formar um ciclo fechado que envolve o sulfato de cálcio em diferentes níveis de hidratação.

Desta forma, o resíduo de gesso reciclado (RGR) foi escolhido para acomodar o MMF usando a incorporação por microencapsulamento. Como poli(álcool vinílico) (PVA) foi pouco investigado na forma de revestimento para esse tipo de aplicação, ele foi adotado de modo a ampliar os discursos e sua viabilidade foi verificada. Este trabalho buscou aliar as potencialidades do MMF com as do RGR no intuito de contribuir para o desenvolvimento de um compósito sustentável termorregulador capaz de promover maior eficiência

energética, além de resolver problemas como descarte inadequado do resíduo de gesso e impactos negativos da extração de gipsita.

O resíduo de gesso foi caracterizado para determinar a melhor condição de calcinação e o sucesso da conversão foi avaliado em seguida. A parafina foi escolhida como MMF, pois conforme Borreguero *et al.* (2010) são os materiais orgânicos preferidos por armazenar mais calor por unidade de massa que outros materiais, está disponível em grande quantidade e é economicamente acessível. As microesferas foram preparadas por suspensão e procedeu-se com a investigação da estabilidade térmica, temperatura de fusão e microencapsulamento do MMF. A incorporação na matriz aglomerante se deu em teores de 10% e 20% em medida de massa, de modo a verificar a influência da proporção na função termorreguladora e o impacto em outras propriedades. Assim, no compósito foi realizada análise microestrutural da distribuição das microesferas, além da caracterização física, mecânica e térmica. A influência das microesferas foi observada tanto no estado fresco como endurecido do compósito.

Materiais e métodos

Materiais

Para produzir o aglomerante foram coletados 169 kg de resíduo de gesso hidratado em uma fábrica de pré-moldados de gesso para construção civil.

Como MMF foi adotada mistura parafínica, usando parafina sólida da marca Dinâmica com parafina líquida da Casa do Laboratório. Para o microencapsulamento foram utilizados Poli(Álcool Vinílico) da marca Dinâmica e grau de hidrólise 87-89%, além de Sulfato de Sódio (Na_2SO_4) da marca Dinâmica e pureza de 99%.

Resíduo de gesso reciclado

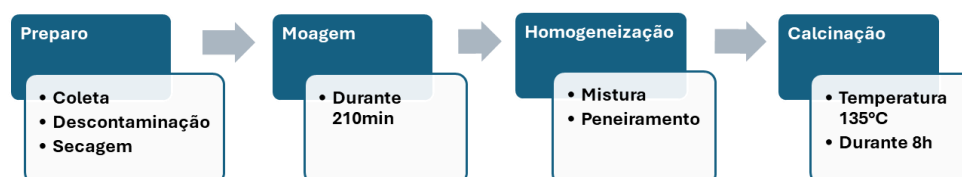
Conforme procedimento descrito por Carvalho e Ferraz (2025), o beneficiamento do resíduo seguiu 4 etapas: preparo, moagem, homogeneização e calcinação. O preparo consistiu na coleta, remoção manual por identificação visual de contaminantes como prego, madeira e embalagens plásticas, além de secagem do resíduo de gesso em estufa a 40 °C por 48 horas ou até constância de massa, para saída da água livre. A moagem ocorreu em frações de 22kg do material seco, utilizando equipamento de abrasão Los Angeles como moinho de bolas por um período de 210 minutos, definido com base no aspecto visual e tátil dos grãos obtidos. Os grãos moídos foram homogeneizados manualmente com enxada e peneirados em malha com abertura de 9,5mm (3/8" mesh), permitindo uniformizar a granulometria e remover fragmentos maiores.

Na última etapa ocorreu a calcinação para converter o sulfato de cálcio dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em sulfato de cálcio hemihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$). O pó preparado foi peneirado em malha com abertura de 297µm (50 mesh) para atendimento a recomendações da NBR 13207 (ABNT, 2017a), sendo em seguida calcinado em estufa a 135 °C durante 8 horas. Foram realizadas ao todo 19 operações de reciclagem. A temperatura foi definida com base na caracterização por termogravimetria e análise térmica diferencial. Para o intervalo de tempo considerou-se os resultados de Cipriano *et al.* (2021) devido similaridade da temperatura de calcinação, sendo o resíduo de origem similar. Na Figura 1 é apresentado fluxograma da sequência descrita.

Microesferas com material de mudança de fase

A fusão da parafina sólida ocorre em 56-58 °C, conforme o fabricante. Para permitir o armazenamento térmico buscou-se a redução do ponto de fusão com a mistura parafina sólida e parafina líquida. Para isso, adotou-se uma proporção de 30% da parafina líquida com 70% da sólida, conforme Sun *et al.* (2013). O procedimento consistiu no aquecimento de 21g de parafina sólida e 9g de parafina líquida em um bquer de 100mL até fusão completa, agitados a 650rpm durante 30 minutos e por fim vertidos em placa de Petri para armazenamento.

Figura 1 - Fluxograma da reciclagem do resíduo de gesso



Na síntese para microencapsulamento tomou-se como base Machado e Santos (2009). Inicialmente foram despejados em 500mL de água deionizada, 4g de PVA e 5g de Na_2SO_4 , usando bquer de 1L. Então a dispersão foi aquecida até se aproximar de 100 °C, quando foram inseridos 20g da mistura parafínica para fusão completa. Após fusão iniciou-se agitação do sistema a 1300rpm durante 10 minutos. Ao agitar foram formadas gotículas do MMF envoltas pelo PVA, por isso ao finalizar a agitação e aquecimento foi adotado imediatamente um resfriamento com água destilada a 5 °C, resultando nas microcápsulas. Para separá-las do meio aquoso utilizou-se peneiras com abertura de 0,074mm e 0,125mm, a fração retida foi removida com espátula metálica, deixada secar a temperatura ambiente em recipiente aberto e então armazenada em embalagem plástica. A Figura 2 traz um resumo visual da síntese.

Produção do compósito termorregulador

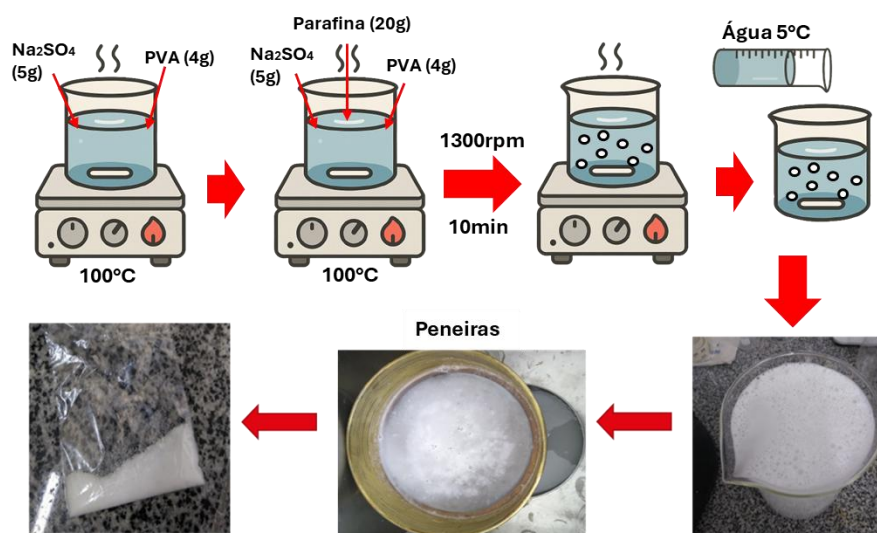
Na produção das pastas foi adotado o procedimento recomendado na NBR 12129 (ABNT, 2019), usando relação água e aglomerante de 0,9. Os teores de 10% e 20% de microesferas em relação a massa do resíduo de gesso reciclado foram misturados manualmente no aglomerante, em movimentos circulares com a espátula, antes do polvilhamento na água. As composições estão apresentadas no Quadro 1.

Caracterização do resíduo de gesso reciclado e das microesferas

As análises térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG) foram realizadas no resíduo de gesso, parafina sólida, mistura parafínica, PVA e microesfera em detector Shimatzu DTG-60, atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 10 °C/min, varrendo um intervalo da temperatura ambiente até 1.000 °C.

As estruturas cristalinas do resíduo e do resíduo de gesso reciclado foram definidas por difração de raios X (DRX) em difratômetro MiniFlex da marca Rigaku ($\text{Cu K}\alpha$). Com intervalo de leitura de 3° a 90° (2 θ), os dados foram tratados no software X'Pert HighScores de 2009.

Figura 2 - Fluxograma do microencapsulamento da parafina com PVA



Quadro 1 - Traço de composição das pastas confeccionadas

Código	Descrição
R9	Resíduo de gesso reciclado com 0% de microesferas e razão água/RGR=0,9
R9M10	Resíduo de gesso reciclado com 10% de microesferas e razão água/RGR=0,9
R9M20	Resíduo de gesso reciclado com 20% de microesferas e razão água/RGR=0,9

Caracterização do compósito termorregulador

Estado fresco do compósito

A trabalhabilidade foi avaliada através de ensaios de abatimento do tronco de cone e tempo de pega. O espalhamento do tronco de cone se baseou em Munhoz (2008), mediu-se o diâmetro de espalhamento da pasta ao remover o molde com dimensões de 4cm de diâmetro na base, 2cm de diâmetro no topo e 6cm de altura. O tempo de pega foi determinado seguindo recomendações da norma europeia EN 13279-1 (AENC, 2014). Ao formar um disco de cerca de 10cm com a pasta, o início de pega correspondeu ao momento em que as partes separadas após um corte não se juntam mais. O fim de pega foi estimado quando aplicando força com o polegar não era deixada marca de impressão no disco.

Estado endurecido do compósito

No estado endurecido foram analisadas propriedades microestrutural, física, mecânica e térmica, a partir de amostras cúbicas de 5cm de aresta. Fragmentos dos corpos de prova foram utilizados para análise morfológica. Após o ajuste da dimensão adequada foram preparados em metalizadora Q 150R ES Quorum, antes do ensaio de microscopia eletrônica de varredura em um equipamento VEGA 3XMU - Tescan. A densidade geométrica foi mensurada calculando a razão entre a massa e o volume dos corpos de prova.

Para o ensaio de dureza superficial adotou-se como base a NBR 12129 (ABNT, 2019), utilizando equipamento desenvolvido conforme Lela *et al.* (2017). O ensaio de resistência a compressão axial foi realizando considerando a metodologia da NBR 12129 (ABNT, 2017b), em prensa hidráulica Emic DL10.000 com célula de carga de 100kN.

Inspirado em Gonçalves (2015), na análise de desempenho térmico foi acompanhada a evolução das temperaturas na face (TpF) e no interior (TpI) dos corpos de prova, 3 para cada teor de microesfera. Conforme Figura 3 foram utilizados termopares tipo K, leitor MS6514 e notebook, além de estufa com programação de temperatura e tempo. Neste caso, a estufa esteve a 40 °C nos primeiros 30 minutos, 50 °C nos 30 minutos seguintes e a 60 °C por mais 1 hora. Após o aquecimento foi realizado desligamento da estufa para resfriamento da amostra durante o período de 30 minutos.

Resultados e discussões

Resíduo de gesso reciclado

Para converter o resíduo de gesso em um aglomerante foi preciso realizar a remoção de 1,5 mols da água de cristalização do $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Este processo envolve troca de calor devido a absorção de energia para saída da água, que resulta consequentemente em mudança de massa no material. Desta forma, conforme apresentado por Carvalho e Ferraz (2025), foi possível identificar a ocorrência de um evento endotérmico através da formação de um pico estreito e acentuado, com a concavidade voltada para cima, no gráfico DTA da Figura 4. O ponto de mínimo em cerca de 135 °C indicou onde este evento se tornou mais intenso. Na mesma Figura, observado o gráfico TG foi percebido que a formação deste pico coincidiu com a perda de massa do material, verificada através da inclinação decrescente em TG. Ao fim desta curva, quando a variação de massa se estabiliza, percebeu-se que a redução esteve próxima de 20%.

Os comportamentos do evento endotérmico e perda de massa evidenciaram a ocorrência da desidratação do $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ por meio do fornecimento de quantidade suficiente de calor, desta forma foi definida a temperatura de 135 °C para calcinação do resíduo de gesso. Cipriano *et al.* (2021) e Geraldo *et al.* (2017) relataram pico DTA semelhante, em 136 °C, também acompanhado por perda de massa de cerca de 20%.

As propriedades físicas do material obtido após a reciclagem são apresentadas na Tabela 2. Foi visto que a perda de massa média durante os processos de calcinação é de 19,61%, próxima ao observado na caracterização TGA. Como o procedimento incluiu o peneiramento do pó em peneira com abertura de 297µm (50 mesh), a granulometria atendeu o limite da norma ao superar a fração passante exigida de 90%. No entanto, a massa unitária observada foi baixa, sendo consideravelmente inferior ao estabelecido. Isso indica que foram formados muitos vazios entre os grãos quando ocupam um espaço, devido a distribuição de tamanho ou forma das partículas geradas durante a moagem.

Para confirmar a conversão do resíduo de gesso em aglomerante foram verificadas as fases presentes no material reciclado. Após a desidratação do $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (dihidrato) foram identificados os padrões difratométricos através da análise de difração de raios X, de modo a identificar a presença do $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (hemihidrato). Na Figura 5 consta o resultado da análise apresentada por Carvalho e Ferraz (2025), o

difratograma do resíduo de gesso (RG) confirmou a presença apenas do dihidrato conforme o padrão DH. Para o resíduo de gesso reciclado (135 °C 8h) foi identificada a formação do hemihidrato sem traços do dihidrato, segundo o padrão HH, revelando que a conversão foi completa e o resíduo de gesso pode se tornar uma aglomerante mais sustentável.

Cipriano *et al.* (2021) revelaram que o intervalo de 1h para a temperatura de 136 °C não foi suficiente para converter completamente o dihidrato em hemihidrato. Com 4h e 8h a fase dihidrato não foi mais identificada, sendo percebidas além de hemihidrato outras fases como anidrita e calcita. Conforme os autores, após hidratação não foi possível formar uma pasta com o pó calcinado durante 4h, mas foi possível adotando 8h.

Figura 3 - Ensaio de termorregulação

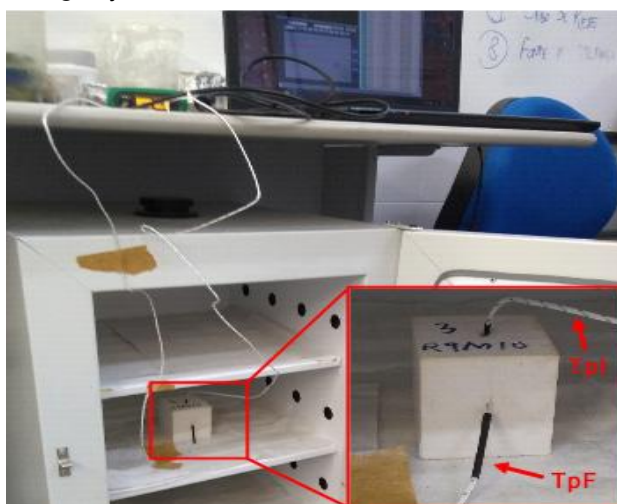
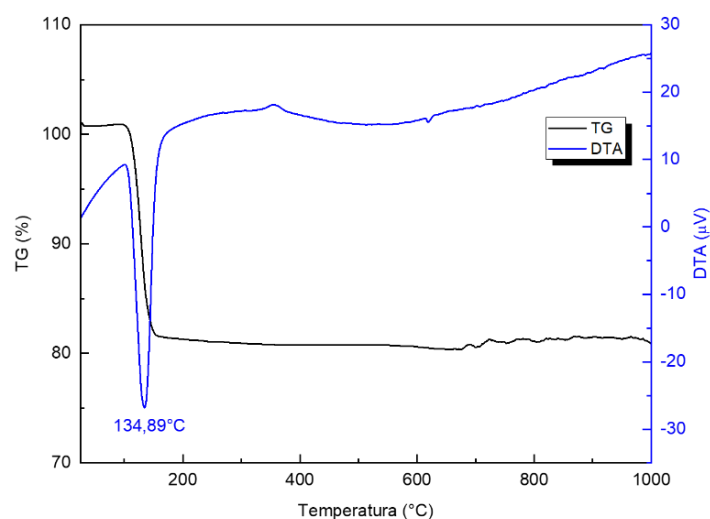


Figura 4 - Análise térmica do resíduo de gesso

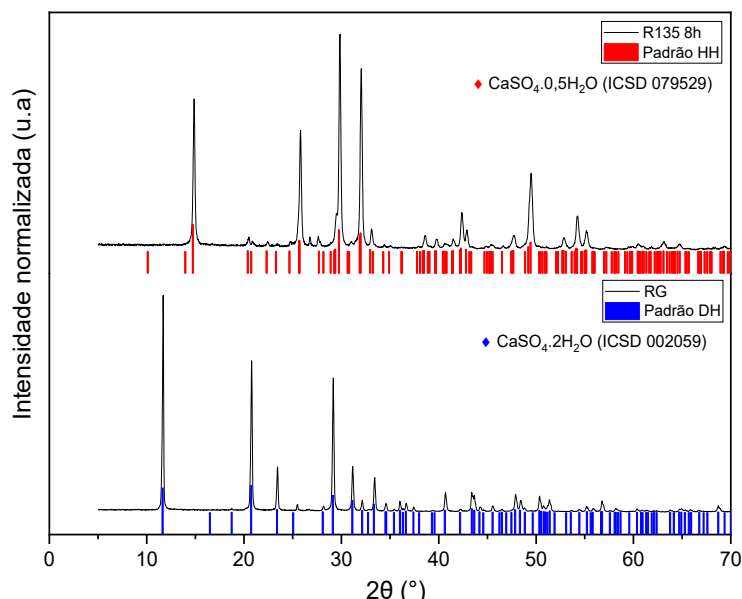


Fonte: Carvalho e Ferraz (2025).

Tabela 2 - Propriedades físicas do resíduo de gesso reciclado

Parâmetro	Medida	NBR 13207/2017	Ensaio
Perda de massa	19,61±0,18%	—	Calcinação
Granulometria	100%	>90%	NBR 12127/2019
Massa unitária	383kg/m ³	>600kg/m ³	NBR 12127/2019

Figura 5 - Difratoograma do resíduo de gesso e do resíduo de gesso reciclado



Fonte: Carvalho e Ferraz (2025).

Compósito termorregulador

Caracterização das microesferas

A DTA e a TGA permitiram identificar eventos térmicos de interesse nas microesferas e nos materiais de sua composição. Na Figura 6a e Figura 7a foram comparados respectivamente, os comportamentos da parafina sólida e da mistura parafínica não encapsulados, para verificar a influência da presença da parafina líquida na redução da temperatura de fusão. Nas curvas DTA das Figuras foram identificados picos endotérmicos, que representam a passagem da fase sólida para a fase líquida. O ponto de mínimo que indica o instante de maior intensidade do evento térmico deslocou de 66,24 °C na parafina sólida para 60,07 °C na mistura parafínica. Para encontrar o início do evento em ambos foram determinadas as temperaturas de onset por meio da intersecção das tangentes da inclinação das curvas com as linhas base. Os valores mostraram que a temperatura de onset no pico endotérmico mais intenso da parafina sólida foi de 55,80 °C na Figura 6b, sendo reduzido para 47,24 °C ao realizar a mistura com a parafina líquida, Figura 7b. Desta forma, foi possível confirmar que o processo de mistura adotado reduziu a temperatura de fusão na mistura parafínica.

Sun *et al.* (2013) definiram que a proporção de 30% da parafina líquida e 70% de parafina sólida, associava adequadamente temperatura de trabalho e capacidade de armazenamento para aplicação em materiais de construção. Por calorimetria exploratória diferencial, as temperaturas onset e máxima foram respectivamente de 47,05 °C e 57,37 °C na parafina sólida, para 29,94 °C e 50,19 °C após a mistura com parafina líquida.

Ainda nas Figuras 6a e 7a foi observado que na formação dos picos endotérmicos não houve alteração das curvas TG durante essa faixa de trabalho, demonstrando a estabilidade térmica dos materiais para as operações armazenamento e liberação de calor. Porém há perda de massa na região compreendida entre 200 °C e 400 °C, evidenciando por meio da inclinação da curva a degradação completa da parafina sólida e da mistura parafínica.

Conforme caracterização do PVA na Figura 8, foram identificados na curva DTA três picos endotérmicos intensos, um largo em 100,60 °C acompanhado por pequena perda de massa conforme curva TG. Outros dois em 230,68 °C e 276,63 °C são mais estreitos, sendo o último relacionado a uma brusca perda de massa. O primeiro pico corresponde a perda de água adsorvida, em seguida a fusão do material e por último a degradação da cadeia lateral. A perda de massa completa percebida na curva TG após 400 °C se refere a decomposição da cadeia principal (Shakshooki *et al.*, 2014; Wisniewska *et al.*, 2011). Para a temperatura de trabalho da microesfera, em torno da sua faixa de fusão, o PVA não apresentou nenhum evento e evidenciou estabilidade térmica.

Figura 6 - (a) Análise térmica da parafina sólida não encapsulada e (b) temperatura de onset

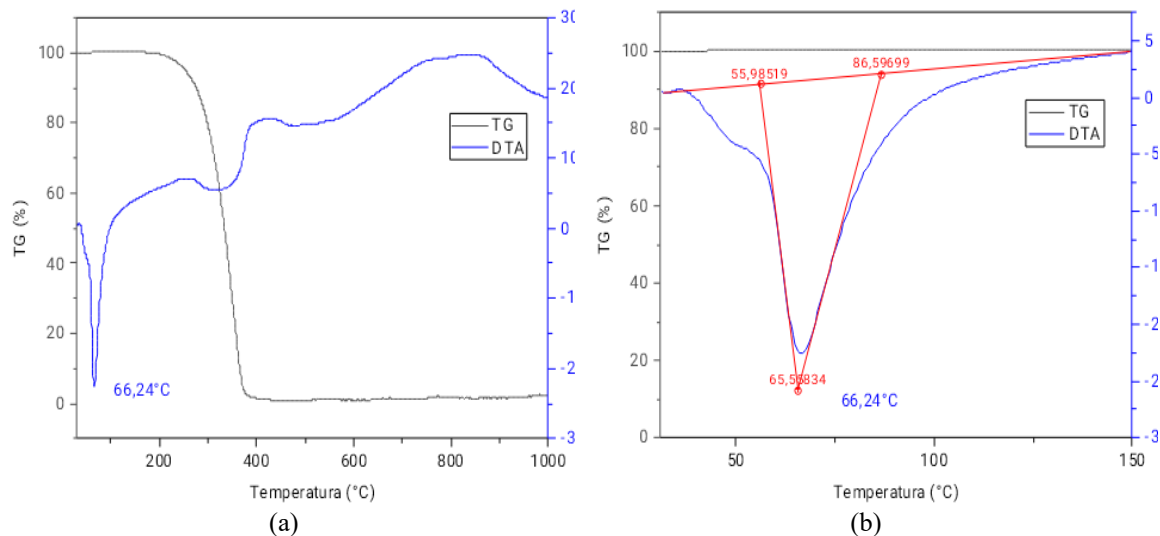


Figura 7 - (a) Análise térmica da mistura parafínica não encapsulada e (b) temperatura de onset

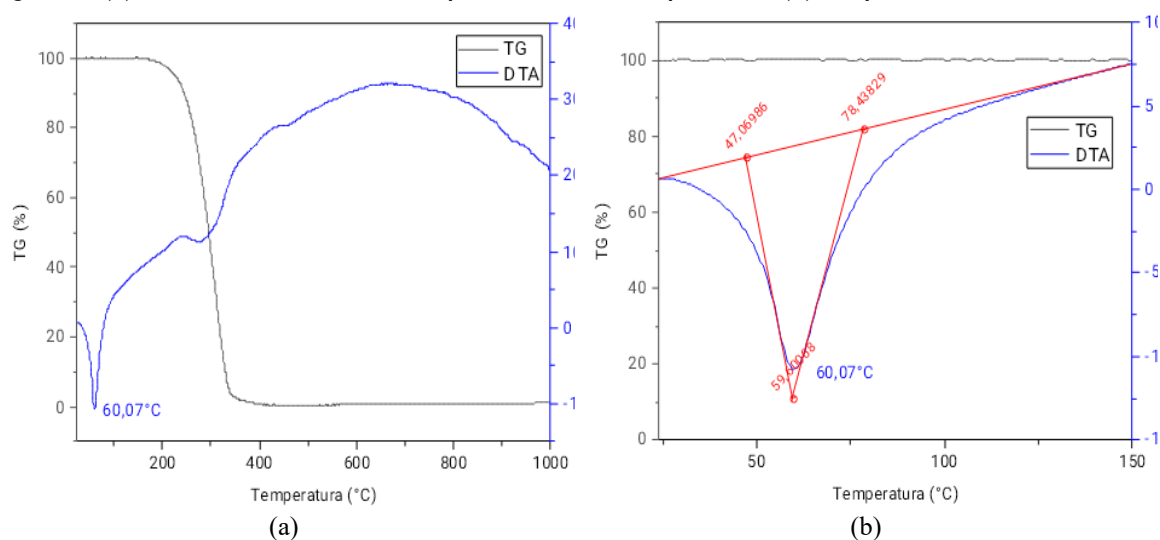
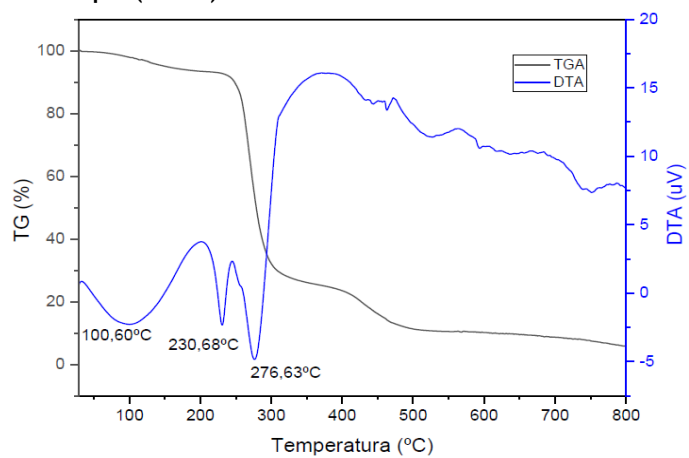


Figura 8 - Análise térmica do poli(álcool) vinílico



Na caracterização das microesferas foi identificado pico endotérmico de fusão do MMF com mínimo em 60,49 °C (Figura 9a) e início em 43,11 °C (Figura 9b). O comportamento da microcápsula se assemelhou ao verificado para a mistura parafínica não encapsulada (Figura 7), a temperatura inferior de onset demonstrou que o revestimento não interferiu nas trocas de calor para mudança de fase do núcleo. Porém, foi evidenciado na curva DTA que a temperatura para mudança de estado físico do MMF e consequentemente armazenamento de parte do calor é notavelmente elevada quando associada ao conforto térmico em cerca de 25 °C. Enquanto a curva TG evidenciou estabilidade térmica durante a temperatura de trabalho, visto que não há degradação dos materiais.

Na Figura 10a foi observada a presença das microesferas na matriz usando micrografias com magnificação de 50x e identificou-se a presença de aglomerados, indicando que a forma introdução na pasta pode não ter sido a mais adequada para melhor distribuição das microesferas. Com magnificação de 100x, a micrografia da Figura 10b mostrou em um aglomerado a forma esférica das microcápsulas e como estão bem próximas umas das outras. Esse comportamento pode estar relacionado a presença de água adsorvida na superfície pelo PVA, que apresenta essa afinidade com a água e cuja presença foi percebida no resultado de DTA (Figura 8). Para formação da microcápsula, Resende, Lopes e Fernandes (2014) relatam que durante a síntese das microesferas a parte hidrofílica do PVA interage com a água e a parte hidrofóbica com a gotícula da mistura parafínica. Com resfriamento rápido adotado na metodologia houve a formação da microcápsula a partir da solidificação dos materiais, com o MMF no núcleo envolvido pelo PVA.

Figura 9 - (a) Análise térmica da microesfera com mistura parafínica e (b) temperatura de onset

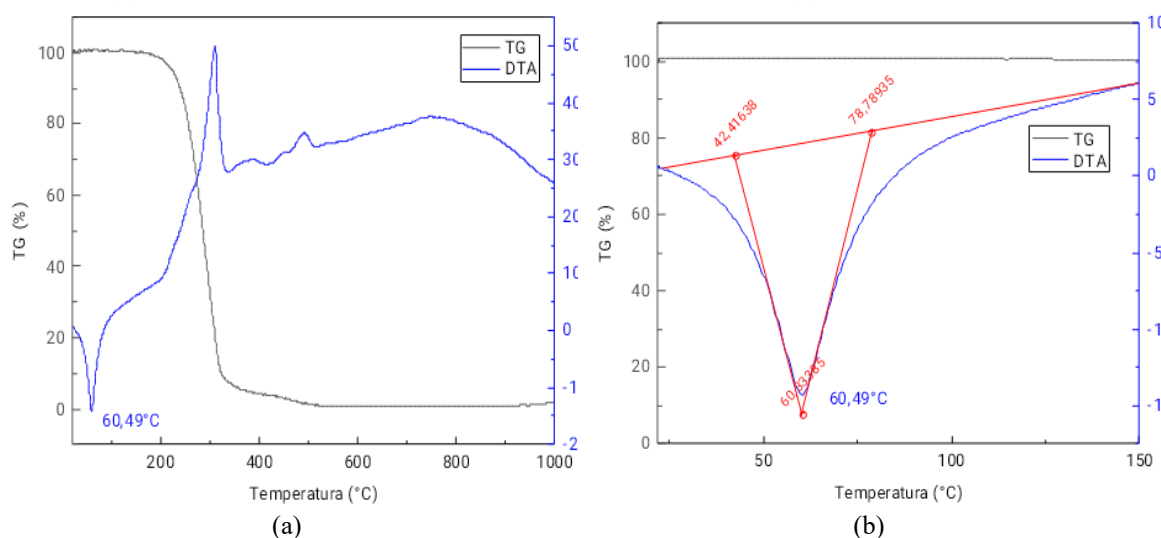
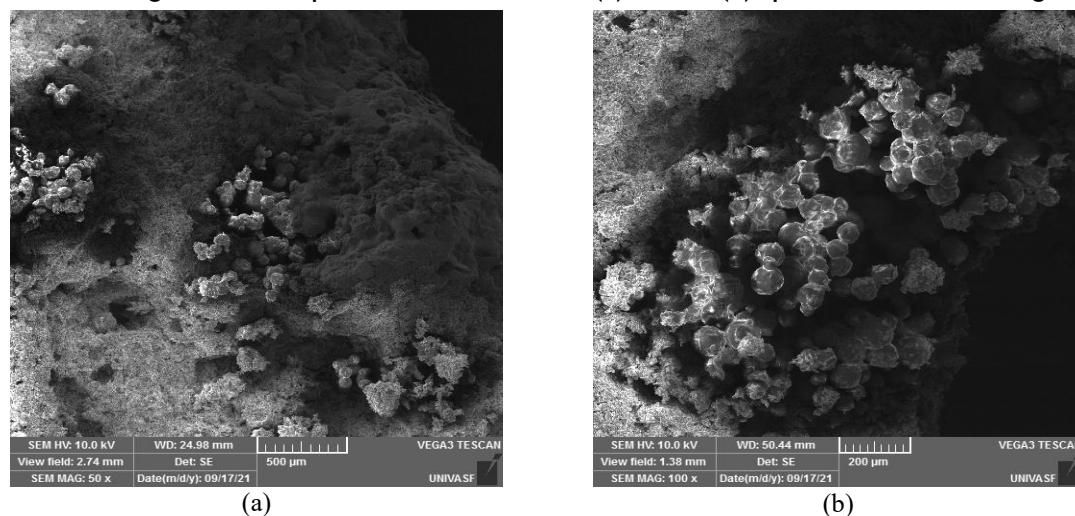


Figura 10 - Micrografias do compósito com 20% de MMF: (a) antes e (b) após ensaio de termorregulação



Caracterização do compósito termorregulador

Conforme as propriedades no estado fresco apresentadas na Figura 11, o gráfico de espalhamento revelou pouca deformação do resíduo de gesso reciclado, visto que a base do molde é de 40mm e o espalhamento foi de 56mm. Com a presença das microesferas a pasta se tornou ainda mais consistente. O espalhamento reduziu para 52mm com teor de 10% e 50mm com o teor de 20%. Cunha, Aguiar e Tadeu (2017) relacionaram ao pequeno tamanho das microesferas o aumento no consumo de água em 8% para manter constante a fluidez da pasta de gesso com incorporação de 40%. Lucas (2011) revelou que a pequena dimensão das microesferas pode aumentar o consumo de água ao reduzir a água livre devido ao aumento da área de contato.

Para os tempos de pega a NBR 13207 (ABNT, 2017a) recomenda limites máximos de 10 minutos o início de pega e 20 minutos o fim de pega, considerando gesso de fundição. O comportamento indicado na Figura 11 revelou que o R9M20 atendeu ao tempo estabelecido para início de pega e o R9M10 ficou bem próximo. Ocorreu que nenhum esteve abaixo do limite para o fim de pega, o que pode ser devido a elevada razão água/aglomerante adotada.

Foi visto que o início de pega se tornou mais curto com o aumento do teor de microesferas, enquanto o comportamento de fim de pega não demonstrou sofrer influência direta. O início de pega foi reduzido em quase metade do tempo com 20% de MMF, de 11,42min na pasta de referência para 6,60min. A redução da água livre pelas microesferas e presença como sólido durante hidratação da pasta podem contribuir para formação dos núcleos de cristalização, acelerando início de pega.

De acordo com os resultados no estado endurecido da Figura 12, a incorporação das microesferas causou a diminuição da densidade com o aumento do teor adotado, passando de 975kg/m³ no R9 para 875kg/m³ no R9M20, em uma queda correspondente a 10,3%. Errebai *et al.* (2021) descreveram redução de 28,1% adotando o mesmo teor de 20% com microesferas de parafina. Os autores relataram que a densidade passou de 1156kg/m³ no referencial para 942kg/m³ como teor de 10% e 831kg/m³ com teor de 20%. A densidade das microesferas pode ter provocado essa mudança, assim como o aumento de vazios devido aglomeração e retenção de água livre posteriormente evaporada.

Na Figura 12 o comportamento da dureza superficial revelou que houve redução do desempenho na presença das microesferas, em razão de 52,0% no R9M10 e 60,4% no R9M20. Entre os compósitos o impacto causado ao dobrar o teor de incorporação foi menor que 17,5%. Considerando o requisito de 20MPa de dureza estabelecido na NBR 13207 (ABNT, 2017a), nenhuma das amostras alcançou a medida.

Comportamento semelhante foi observado na resistência a compressão da Figura 12, sendo que a propriedade foi inferior ao referencial em 47,2% no R9M10 e em 56,7% no R9M20, entre os compósitos a redução foi de 18,0%. Em matriz de gesso, Zhang *et al.* (2020) também perceberam que a resistência a compressão diminuiu com o aumento do teor de microesferas e relataram reduções de 41,4% com teor de 10% e de 56,1% com o teor de 20%. Conforme os autores a causa se deveu a incompatibilidade da parafina, que vazou de microcápsulas rompidas durante a mistura com o gesso.

Figura 11 - Propriedades físicas das pastas no estado fresco

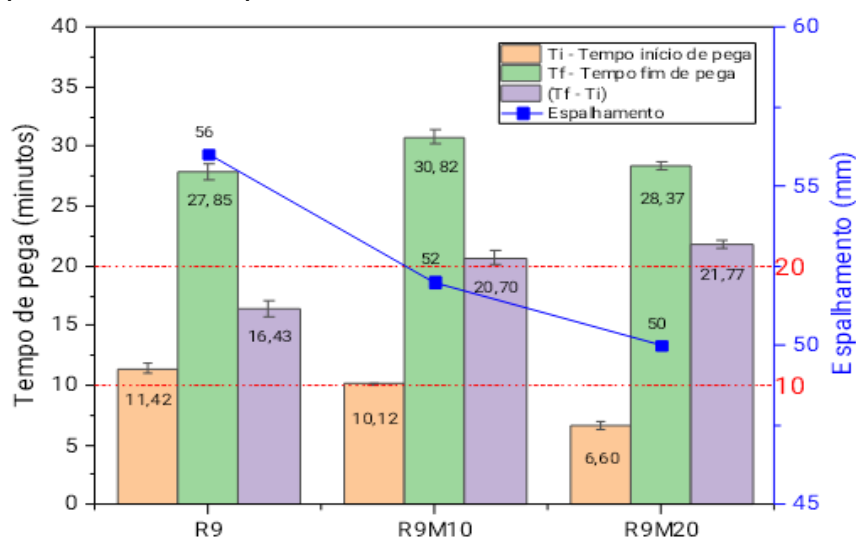
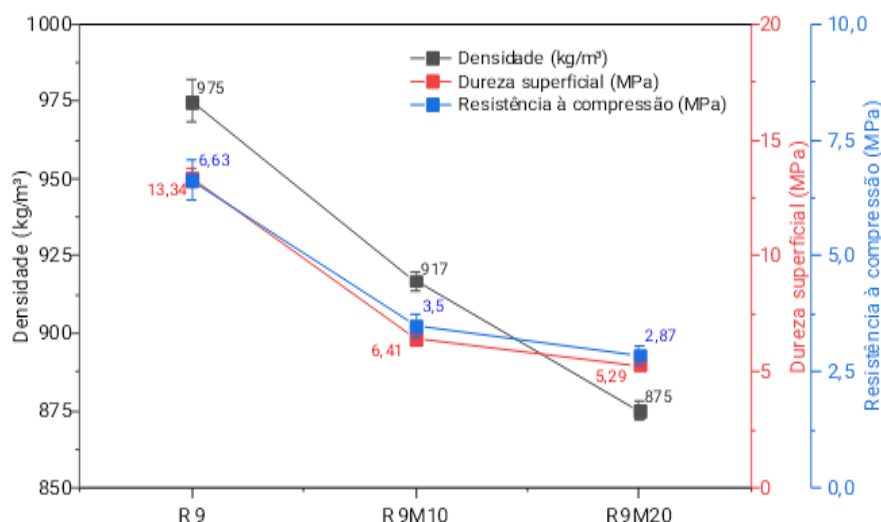


Figura 12 - Propriedades física e mecânicas no estado endurecido



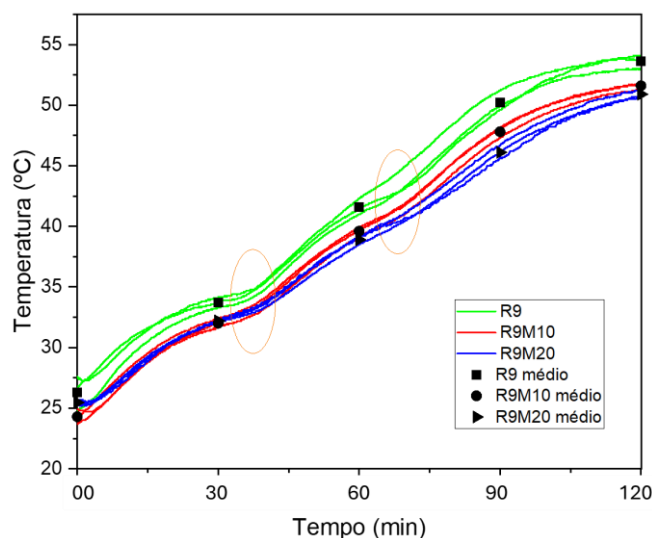
Segundo Jaworski e Abeid (2011) o teor de incorporação das microesferas acaba por ser limitado pelas propriedades mecânicas. Os resultados demonstraram que a presença das microesferas acabou por reduzir progressivamente com o aumento do teor, a densidade e principalmente as propriedades mecânicas de dureza superficial e resistência a compressão. Com a incorporação de 10% houve maior impacto negativo no R9 que o aumento para 20%. A ausência de contribuição mecânica das microesferas, aliado ao acúmulo de tensões nas regiões de aglomeração, afetaram o desempenho mecânico do compósito.

Conforme metodologia, o comportamento térmico do referencial (R9) e dos compósitos (R9M10, R9M20) foi testado em 3 amostras para cada e está apresentado na Figura 13 através do acompanhamento da temperatura interna das amostras durante aquecimento. Neste ensaio foi percebida a semelhança de comportamento entre amostras com mesmo teor de microesferas. Conforme a legenda, as curvas das amostras com mesma proporção do MMF sempre estiveram próximas, demonstrando que a mudança de comportamento ocorreu devido à presença e aumento da quantidade de microesferas com o MMF. Foi visto ainda que as curvas R9 apresentaram maior aumento de temperatura, mantendo distanciamento para o comportamento observado nas curvas R9M10 e R9M20. Isso se deveu as temperaturas mais elevadas alcançadas por R9 durante o período analisado, sendo que no terceiro trecho (90min) quando a estufa foi aquecida a 60 °C a diferença de temperatura para os compósitos se tornou ainda maior.

No primeiro trecho (30min) R9M10 e R9M20 tiveram comportamento muito próximo, representado pela sobreposição das curvas. Com o alcance de temperaturas mais elevadas R9M10 passou a apresentar maior inclinação da curva, indicando aumento de temperatura mais acelerado que o R9M20. Quando mais calor foi fornecido ao ambiente de ensaio R9M20 teve a melhor resposta e isso se tornou claro após a faixa de fusão do MMF. Nas regiões circuladas ocorreram mudança no padrão de comportamento das curvas com brusco aumento da inclinação, devido alteração de temperatura na estufa de 40 °C para 50 °C e depois 60 °C, porém o impacto foi menor no compósito com teor de 20% conforme se percebe pela suavidade da inclinação das curvas. Na segunda marcação, após 60min, esse comportamento é mais bem percebido, havendo maior controle térmico da mudança de temperatura devido a contribuição do armazenamento de calor pela mudança de fase da mistura parafínica.

Ao determinar a temperatura média de cada composição em períodos específicos de 30, 60, 90 e 120min, conforme simbologia indicada na legenda, viu-se com 30min de ensaio valores próximos, mínimo de 32,0 °C no R9M10 e máximo de 33,7 °C no R9. A diferença aumentou com 60min e os extremos passaram a ser 38,9 °C no R9M20 e 41,6 °C no R9. No instante de 90min foi alcançada a amplitude máxima, quando as temperaturas atingiram respectivamente, 46,1 °C e 50,2 °C. Neste caso a elevação de temperatura mais gradual nos compósitos decorre do efeito de armazenamento térmico promovido pela mudança de fase do MMF. Após 120min de aquecimento a distância entre as médias voltou a diminuir, finalizando com máximo de 53,6 °C no R9 e mínimo de 50,9 °C no R9M20. A aproximação ocorreu em virtude da redução na contribuição do armazenamento térmico, fazendo a temperatura nos compósitos aumentar mais rapidamente.

Figura 13 - Temperatura interna das amostras aquecidas



Na Figura 14 foram comparadas curvas das diferentes composições que durante o ensaio de aquecimento tiveram temperatura de partida equivalente. Foi visto que na ausência de microesferas o R9 demonstrou crescimento mais acelerado desde o início até o fim do ensaio. A distância do referencial para os compósitos se tornou maior com o aumento da temperatura e ficou mais evidente a partir de cerca de 40 °C, para o qual foi indicado o início da fusão da mistura parafínica em 43,11 °C. Ao considerar a diferença de temperatura entre R9 e R9M20, a curva gerada revelou que a medida aumentou até um máximo de 3,9 °C na região de fusão do MMF e em seguida passou a diminuir indicando que a passagem de estado físico foi sendo completada e consequentemente a contribuição do armazenamento térmico. A cada aumento de temperatura do ambiente de ensaio até a medida programada foi percebido aumento na diferença entre R9 e R9M20, ocorrendo mesmo em temperaturas inferiores ao ponto de fusão do MMF. Esse comportamento em que o compósito aqueceu mais lentamente pode indicar uma mudança provocada pelas microesferas na sua condutividade térmica, o que implicaria a investigação dessa propriedade futuramente.

Em cerca de 35 °C foi visto que o compósito R9M20 passou a ter melhor desempenho do que o R9M10. Porém, a diferença se tornou mais perceptível após 75min quando a mudança na inclinação das curvas provocou o distanciamento máximo. Ao mensurar a diferença de temperatura entre R9M10 e R9M20, o comportamento coincidiu com o da curva R9-R9M20, porém mais suave e com pico máximo de 1,3 °C. Desta forma, o aumento no teor de microesferas com MMF permitiu guardar maior quantidade de calor e isso pôde ser refletido no desempenho térmico do R9M20.

O armazenamento da energia térmica além de proporcionar o aumento de temperatura mais lento durante o aquecimento também provocou atraso, deslocando o momento em que o compósito alcançará a mesma temperatura já experimentada pelo material convencional. Com isso, o compósito termorregulador será capaz de reduzir a exposição a temperaturas acima do seu ponto de fusão. Considerando o intervalo de 90min de ensaio em que a diferença de temperatura entre R9 e R9M20 alcançou 3,8 °C, o compósito termorregulador levou mais 21,13min para chegar a mesma temperatura apresentada pelo referencial.

Zhang *et al.* (2020) adotaram parafina sólida e líquida como MMF em revestimento de sílica, também relataram aquecimento mais lento do compósito e ao comparar o tempo para ser alcançado 40 °C foi necessário um intervalo maior quando incorporado 10% de MMF, sendo ainda mais longo com teor de 20%. Durante o resfriamento a temperatura decaiu mais rapidamente na ausência das microesferas, a redução também foi mais lenta à medida que o teor de microesferas aumentou.

Devido o melhor desempenho no aquecimento do R9M20, seu comportamento durante o resfriamento foi comparado ao R9 na Figura 15. Ao cessar o fornecimento de calor com 120min iniciou a redução de temperatura nas amostras conforme inclinação das curvas. A temperatura interna no R9 decaiu mais rapidamente, sendo mais suave e controlada no R9M20 devido a liberação de calor durante mudança da fase líquida para a sólida da mistura parafínica. A temperatura média final foi de 43,13 °C no R9M20 e de 33,13 °C no R9, uma diferença de 10 °C. Desta forma, foi visto que o compósito desenvolvido poderá contribuir com a regulação térmica do ambiente através do armazenamento e liberação de calor com os MMF. Conforme Lee *et al.* (2019), como resultado das maiores variações de temperatura há maior consumo de energia.

Figura 14 - Temperatura interna em amostras de temperatura inicial equivalente

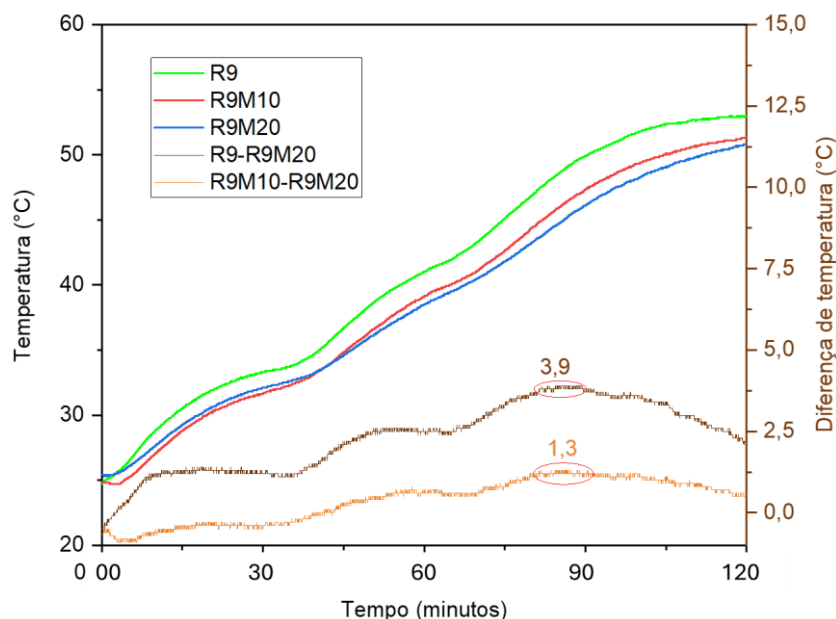
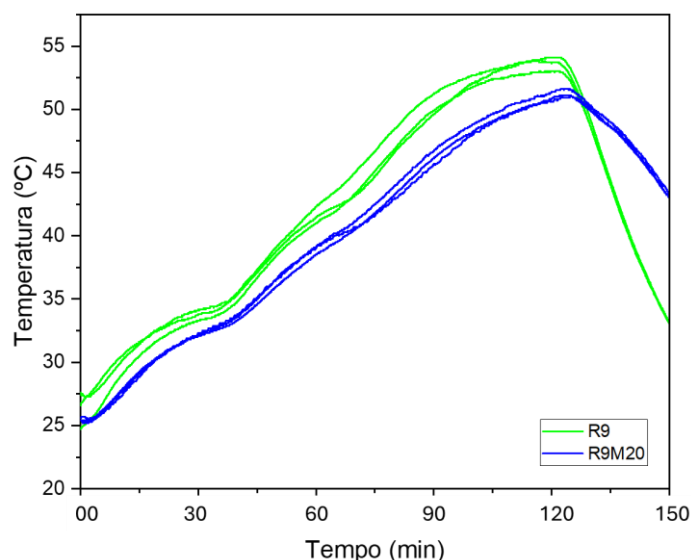
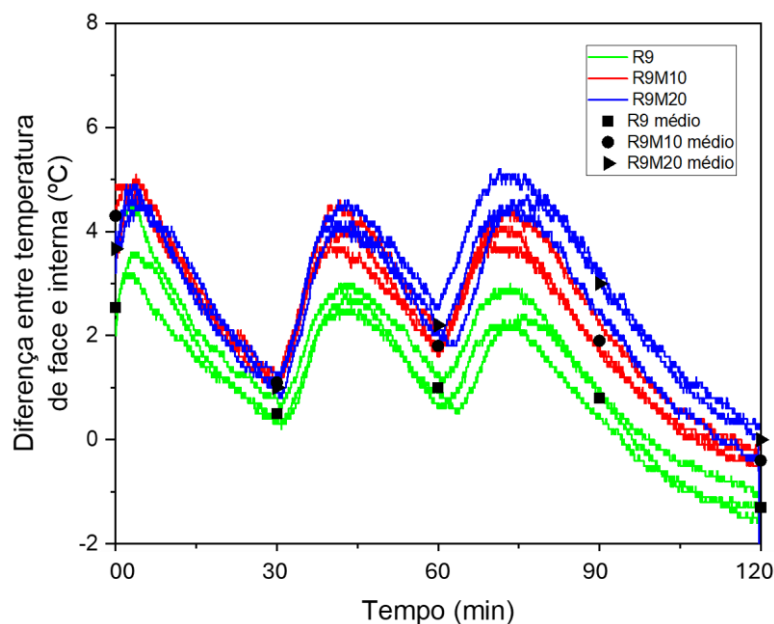


Figura 15 - Temperatura interna durante condição de aquecimento e resfriamento



Ao avaliar a diferença de temperatura na face e no interior das amostras durante 120min de ensaio, foi visto na Figura 16 que as medidas se aproximaram com cerca de 30min, quando a diferença se voltou para 0 °C e direcionaram-se ao equilíbrio térmico. Então a temperatura da estufa foi elevada a 50 °C e as curvas voltam a apresentar crescimento até um valor máximo, onde o desempenho dos compósitos revelou maior resistência a propagação do calor na matriz. Após o ponto máximo as curvas voltam a declinar e a diferença diminui até 60min, com o aquecimento da estufa para 60 °C as curvas crescem novamente com o aumento da diferença de temperatura. A diferença de desempenho do R9M20 passa a ser mais evidente, resistindo mais a mudança de temperatura que R9M10. As medidas no R9 foram inferiores durante todo período, demonstrando menor resistência a passagem do calor.

Figura 16 - Diferença de temperatura na face e no interior das amostras



Conclusões

Neste trabalho foi desenvolvido um compósito à base de resíduo de gesso reciclado com função termorreguladora, usando parafina microencapsulada para promover o armazenamento e liberação de calor. A partir dos resultados obtidos foram obtidas as seguintes conclusões:

- foi confirmado que o método e os parâmetros de calcinação converteram o resíduo de gesso em um novo aglomerante mais sustentável;
- a temperatura de fusão da parafina sólida foi reduzida em um processo simples de mistura com parafina líquida, porém ainda esteve elevada considerando o conforto térmico em torno de 25 °C;
- o composto de parafinas foi encapsulado em um invólucro de PVA microesférico, foi encontrado bastante aglomerado na matriz e alguns dispersos, não apresentou incompatibilidade com a matriz e não demonstrou prejuízo as trocas de calor;
- as propriedades mecânicas de dureza e resistência a compressão após incorporação das microesferas foram reduzidas em até 60,4% e 56,7%, respectivamente quando comparadas ao referencial;
- a velocidade de aquecimento foi semelhante entre amostras com mesmo teor de microesferas incorporado e diferiu entre amostra cujo teor foi diferente;
- os compósitos termorreguladores aqueceram mais lentamente em relação ao material de referência, a diferença foi visível a partir da temperatura de fusão do MMF;
- o melhor desempenho foi com teor de 20% de microesferas, no intervalo de 90min de ensaio apresentou diferença para o material de referência de 3,8 °C no aquecimento e 10 °C no resfriamento; e
- as microcápsulas contendo o MMF demonstraram capacidade para regular as variações térmicas em torno da sua temperatura de mudança de fase, de modo que podem ser potenciais soluções ao aumento da eficiência energética em edificações.

Referências

- ABDEN, M. J. *et al.* Inclusion of methyl stearate/diatomite composite in gypsum board ceiling for building energy conservation. **Applied Energy**, v. 259, 2020.
- ALVA, G. *et al.* Synthesis, characterization and applications of microencapsulated phase change materials in thermal energy storage: a review. **Energy and Buildings**, v. 144, p 276-294, 2017.

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12129**: gesso para construção: determinação das propriedades mecânicas. Rio de Janeiro, 2017b.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12129**: gesso para construção: determinação das propriedades mecânicas. Rio de Janeiro, 2019.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13207**: gesso para construção civil. Rio de Janeiro, 2017a.
- ASSOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN. **EN 13279-1**: yesos de construcción y conglomerantes a base de yeso para la construcción: parte 1: definiciones y especificaciones. Madri, 2014.
- BORREGUERO, A. M. *et al.* Improvement of the thermal behaviour of gypsum blocks by the incorporation of microcapsules containing PCMS obtained by suspension polymerization with an optimal core/coating mass ratio. **Applied Thermal Engineering**, v. 30, n. 10, p. 1164-1169, 2010.
- BOUSSABA, L. *et al.* Elaboration and Properties of a composite bio-based PCM for an application in Building envelopes. **Construction and Building Materials**, v. 185, p. 156-165, 2018.
- CAMARINI, G.; PINHEIRO, S. M. M. Microstructure of recycled gypsum plaster by SEM. **Advanced Materials Research**, v. 912/914, p. 243-246, 2014.
- CARVALHO, M. B. de; FERRAZ, A. de V. Caracterização microestrutural do resíduo de gesso reciclado a partir do rejeito em fábrica de componentes de gesso em Juazeiro-BA. **Revista Delos**, v. 18, n. 68, p. e5608, 2025.
- CIPRIANO, P. B. *et al.* Avaliação dos parâmetros de calcinação do resíduo de gesso nas propriedades do gesso reciclado. **Revista Matéria**, v. 26, n. 3, 2021.
- CUI, Y. *et al.* A review on phase change material application in Building. **Advances in Mechanical Engineering**, v. 9, n. 6, p. 1-15, 2017.
- CUNHA, S. R. L. da; AGUIAR, J. L. B. de. Phase change materials and energy efficiency of buildings: a review of knowledge. **Journal of Energy Storage**, v. 27, 2020.
- CUNHA, S.; AGUIAR, J.; TADEU, A. Comportamento térmico de argamassas com incorporação de materiais de mudança de fase (PCM) no clima português. **Revista Matéria**, v. 22, n. 4, 2017.
- DOBRI, A. *et al.* Investigation of transient heat transfer in multi-scale PCM composites using a semi-analytical model. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 175, 2021.
- ERREBAI, F. B. *et al.* Optimum mass percentage of microencapsulated PCM mixed with gypsum for improved latent heat storage. **Journal of Energy Storage**, v. 33, 2021.
- GERALDO, R. H. *et al.* Gypsum plaster waste recycling: A potential environmental and industrial solution. **Journal of Cleaner Production**, v. 164, p. 288-300, 2017.
- GONÇALVES, R. R. **Estudo sobre a incorporação de PCM's em sistemas térmicos passivos**. Bragança, 2015. 100 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia da Construção) – Instituto Politécnico de Bragança, Bragança, 2015.
- JAWORSKI, M.; ABEID, S. Thermal conductivity of gypsum with incorporated phase change material (PCM) for building applications. **Journal of Power Technologies**, v. 91, n. 2, p. 49-53, 2011.
- LEE, J. *et al.* Development and evaluation of gypsum/shape-stabilization phase change materials using large-capacity vacuum impregnator for thermal energy storage. **Applied Energy**, v. 241, 2019.
- LELA, L. A. *et al.* Prensa de ensaio para determinação da dureza do gesso. In: SIMPÓSIO INTERDISCIPLINAR DO VALE DO SÃO FRANCISCO, 2., Juazeiro, 2017. **Anais [...]** Juazeiro: UNIVASF, 2017.
- LI, C.; YU, H.; SONG, Y. Experimental investigation of thermal performance of microencapsulated PCM-contained wallboard by two measurement modes. **Energy & Buildings**, v. 184, 2019.
- LI, Z. *et al.* Mechanism of degradation of the properties of recycled plaster mixed aluminate cement. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2020, p. 1-8, 2020.
- LUCAS, S. S. **Argamassas funcionais para uma construção sustentável**. Aveiro, 2011. 274f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade de Aveiro, Aveiro, 2011.

MACHADO, J. L. de M.; SANTOS, L.A. dos. Obtenção e utilização de microesferas de parafina para confecção de arcabouços teciduais baseados em cimento de α -fosato tricálcico. **Cerâmica**, São Paulo, v. 55 n. 334, 2009.

MUNHOZ, F. C. **Utilização do gesso para fabricação de artefatos alternativos, no contexto de produção mais limpa**. Bauru, 2008. 145 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2008.

RATHORE, P. K. S.; SHUKLA, S. K.; GUPTA, N. K. Potencial of microencapsulated PCM for energy savings in buildings: a critical review. **Sustainable Cities and Society**, v. 53, 2020.

RESENDE, K. L.; LOPES, T. J.; FERNANADES, G.A. Produção de micro-esferas de parafina por suspensão usando PVP como agente estabilizante. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 20., Florianópolis, 2014. **Anais [...]** Florianópolis, 2014.

RIVERO, A. J.; NAVARRO, J. G. Indicators to measure the management performance of end-of-life gypsum: from deconstruction to production of recycled gypsum. **Waste Biomass Valor**, v. 7, p. 913-927, 2016.

ROJAS, M. A. P. *et al.* Influence of the heating process on the use of gypsum wastes in plasters: Mechanical, thermal and environmental analysis. **Journal of Cleaner Production**, v. 215, p. 444-457, 2019.

SANTANA, C. V. de *et al.* Recycled gypsum block: development and performance. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 19, n. 2, p. 45-58, abr./jun. 2019.

SHAKSHOOKI, S. K. *et al.* Facile Synthesis of Poly (vinylalcohol)/Fibrous Cerium Phosphate Nanocomposite Membranes. **Physics and Materials Chemistry**, v. 2, n. 1, p. 1-6, 2014.

SUN, Z. *et al.* Preparation and thermal energy storage properties of paraffin/calcined diatomite composites as form-stable phase change materials. **Thermochimica Acta**, v. 558, p. 16-21, 2013.

WEIMANN, K. *et al.* Enviromental evaluation of gypsum plasterboard recycling. **Minerals**, v. 11, n. 101, 2021.

WISNIEWSKA, M. *et al.* Investigation of the alumina properties with adsorbed polyvinyl alcohol. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 103, p. 329-337, 2011.

ZEITOUN, E. A. *et al.* The mechanism of the first hydration-dehydration cycle of pure α - and β -CaSO₄. 0,5H₂O. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2020, 2020.

ZHANG, B. *et al.* Mechanical and thermo-physical performances of gypsum-based PCM composite materials reinforced with carbon fiber. **Applied Sciences**, v. 11, n. 468, 2021.

ZHANG, Y. *et al.* Analysis of thermal properties of gypsum materials incorporated with microencapsulated phase change materials based on silica. **Renewable**, v. 149, p. 400-408, 2020.

Agradecimentos

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB), pelo financiamento.

Declaração de Disponibilidade de Dados

Os dados de pesquisa só estão disponíveis mediante solicitação

Murilo Barbosa de Carvalho

Conceitualização, Curadoria de dados, Análise de dados, Recebimento de financiamento, Pesquisa, Metodologia, Administração do projeto, Validação de dados e experimentos, Design da apresentação de dados, Redação do manuscrito original, Redação - revisão e edição.

Departamento de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais | Universidade Federal do Vale do São Francisco | Av. Antonio Carlos Magalhães, 510, Santo Antônio | Juazeiro - BA - Bahia | CEP 48902-300 | E-mail: murilo.bc91@gmail.com

Andréa de Vasconcelos Ferraz

Conceitualização, Metodologia, Administração do projeto, Disponibilização de ferramentas, Supervisão, Validação de dados e experimentos, Redação - revisão e edição.

Departamento de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais | Universidade Federal do Vale do São Francisco | E-mail: andrea.ferraz@univasf.edu.br

José Getúlio Gomes de Sousa

Conceitualização, Metodologia, Disponibilização de ferramentas, Supervisão.

Departamento de Graduação em Engenharia Civil | Universidade Federal do Vale do São Francisco | E-mail: jose.getulio@univasf.edu.br

Editores: **Marcelo Henrique Farias de Medeiros e Eduardo Pereira**

Ambiente Construído

Revista da Associação Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído

Av. Osvaldo Aranha, 99 - 3º andar, Centro

Porto Alegre - RS - Brasil

CEP 90035-190

Telefone: +55 (51) 3308-4084

www.seer.ufrgs.br/ambienteconstruido

www.scielo.br/ac

E-mail: ambienteconstruido@ufrgs.br



This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License.