

Estudo da impermeabilização do gesso de revestimento através da síntese do compósito hidrofóbico de gesso/silicone

Study of the coating gypsum waterproofing through the synthesis of the hydrophobic gypsum/silicone composite

Thainá Kelly dos Santos Silva¹, Andréa de Vasconcelos Ferraz¹, Débora Santos Carvalho dos Anjos²

¹Universidade Federal do Vale do São Francisco, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais. Av. Antônio C. Magalhães, n. 510, 48902-300, Juazeiro, BA, Brasil.

²Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sertão Pernambucano. R. Maria Luzia de Araújo Gomes Cabral, n. 791, bloco E, 56316-686, Petrolina, PE, Brasil.

e-mail: thaina_kelly@hotmail.com, andrea.ferraz@univasf.edu.br, debora.santos@ifsertao-pe.edu.br

RESUMO

O gesso tem conquistado, ao longo do tempo, cada vez mais espaço na área da construção civil. Apesar dos avanços obtidos no emprego do gesso, este material ainda apresenta limitações, dentre elas a absorção de água devido ao seu caráter hidrofílico, o que limita a sua aplicação em ambientes externos. Com o propósito de reduzir a absorção de água, ampliando a sua aplicação em revestimentos externos, este trabalho visa a incorporação do polímero silicone (caráter hidrofóbico) a matriz gesso. Diante disso, sintetizou-se o compósito gesso-silicone, conforme a norma NBR 12128 (2016). Utilizou-se uma razão água/gesso de 0,7 e variou-se os seguintes parâmetros, a partir de um planejamento fatorial 2²: (1) teor de silicone: (-) 1% e (+) 5% (silicone/gesso) e (2) teor de clorofórmio: (-) 0% e (+) 12%. Os materiais obtidos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), difração de raios X (DRX), análises térmicas e Raman. Determinou-se também a resistência mecânica a compressão, o tempo de impermeabilização e o tempo de pega. Percebeu-se que a incorporação do silicone conferiu ao gesso uma redução na absorção de água e um retardamento no tempo de pega. Notou-se que ao adicionar o silicone ao gesso, não houve mudança na resistência à compressão, porém ao adicionar silicone com clorofórmio ocorreu uma redução em 1MPa comparado com a matriz gesso. O compósito gesso-silicone possui potencial aplicação em revestimentos, visto promover uma redução na absorção da água.

Palavras-chave: Gesso; Silicone; Compósito; Clorofórmio; Revestimento.

ABSTRACT

Gypsum has conquered, over time, more and more space in the area of civil construction. Although the advances obtained in the use of gypsum, this material still has limitations, including water absorption due to its hydrophilic character, which limits its application in external ambience. The purpose of reducing water absorption, expanding its application in external coatings, this work aims at the incorporation of the silicone polymer (hydrophobic character) to the gypsum matrix. Therefore, the gypsum-silicone composite was synthesized, according to the norm NBR 12128 (2016). A water/gypsum ratio of 0.7 was used and the following parameters were varied, based on a factorial planning 2²: (1) silicone content: (-) 1% and (+) 5% (silicone/gypsum) and (2) chloroform content: (-) 0% and (+) 12%. The materials obtained were characterized by scanning electron microscope (SEM), infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), thermal analyzers and Raman spectrometers. The mechanical resistance to compression, the waterproofing time and the setting time were also determined. The incorporation of silicone gave the gypsum a reduction in water absorption and retardation in setting time. When adding the silicone to the plaster, there was no change in the compressive strength, however, when adding silicone with chloroform, there was a reduction of 1MPa compared to gypsum paste. The gypsum-silicone composite has potential application in coatings, promoting a reduction in water absorption.

Keywords: Gypsum; Silicone; Composite; Chloroform; Coating.

1. INTRODUÇÃO

O gesso, sulfato de cálcio hemidratado, $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ é um material de baixo custo obtido da calcinação do mineral gipsita. A gipsita é um mineral proveniente da sedimentação do precipitado sulfato de cálcio resultado

da evaporação total ou parcial da água em oceanos ou lagos salgados durante vários períodos geológicos [1, 2]. Possui aplicação desde a antiguidade como argamassa na pirâmide de Quéops [3], na pirâmide de Khufu e foi utilizada como material de construção para palácios na Europa Medieval [2, 3].

O gesso é extraído da gipsita de rochas sedimentares e após, prepara para calcinar, calcina e seleciona. A partir das diferentes faixas de temperatura obtém desidratação parcial ou total da gipsita, formando, o hemidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$); anidrita III (CaSO_4) que poderá existir água de cristalização; na anidrita II (CaSO_4); e anidrita I (CaSO_4), que é insolúvel em água [4, 5]. Além disso, as condições de calcinação propiciam a formação de diferentes tipos de gesso, o α é calcinado em um meio aquoso e vapor saturado e o β é desidratado sob evaporação da umidade no estado do vapor superaquecido [6].

Para o emprego do gesso é necessária sua hidratação, resultando no sulfato de cálcio dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). O processo de hidratação que de acordo com Le Chatelier consiste em uma sequência de etapas. Em suma, a água entra em contato com o hemidratado provocando a dissociação do sulfato de cálcio em íons Ca^{2+} e SO_4^{2-} , que são hidratados. Em seguida, precipita os dihidratados e inicia-se a nucleação e crescimento de cristais em formato de agulhas entrelaçadas e com poros [2, 7]. Esse contanto provoca uma pasta homogênea com plasticidade e após vai solidificando, por fim endurecendo [8].

Existem dois tipos de gesso aplicados na construção civil no Brasil, dentre eles, gesso de fundição é aplicado na fabricação de como blocos, placas, divisórias, elementos decorativos [7] e o gesso de revestimento é usado em paredes, tetos e lajes.

O sulfato de cálcio hemidratado exibe boas propriedades mecânicas de aderência em revestimento de paredes e isolamentos acústico e térmico [6, 7], contudo, o gesso demonstra limitações, tais como alta afinidade pela água e natureza porosa, o que limita sua aplicação em ambientes externos. A presença de água ocasiona as maiores falhas de aplicação do gesso em edifícios, tal como a qualidade do ar em ambiente fechados (edifícios) com bastante umidade e/ou bolores provoca o maior risco de distúrbios respiratórios [9].

O gesso possui bastante porosidade permitindo a percolação da água através de sua microestrutura, essa água apresenta sais solúveis do solo e esses sais cristalizam sob ou na parte interna do gesso [9]. Quando os sais cristalizam na parte externa do gesso, é denominado eflorescência. Esses fenômenos ocasionam expansão volumétrica de sais dentro da interface substrato-revestimento e diminuição na resistência mecânica do revestimento que pode resultar em uma perda total de sua coesão. Assim, em ambientes com alta umidade reflete em alta absorção, consequentemente, reduzindo a resistência à compressão, flexão e à tração, além disso, provoca o crescimento e a deposição biológica, favorecendo a biodeterioração [7].

Com o propósito de aprimorar as propriedades do gesso, diminuindo a sua capacidade de absorção de água, propõe-se neste trabalho a incorporação de um material que apresente alta hidrofobicidade, tal como o polímero poli(dimetilsiloxano) (PDMS), da classe dos silicões, obtendo-se um composto gesso-silicone.

O poli(dimetilsiloxano) é um polímero sintético formado por ligações covalentes entre o silício-oxigênio e com grupos orgânicos ligados diretamente ao átomo de silício, conhecido como nome comercial silicone. Como o PDMS é o mais produzido dentre os silicões, logo, a indústria empregou o nome silicone para atribuição do poli(dimetilsiloxano). Os silicões são classificados em fluidos, géis ou elastômeros (resinas) [10, 11].

O silicone apresenta propriedades físico-químicas, dentre elas, baixa reatividade em diferentes meios reacionais, alta hidrofobicidade, transparência em comprimentos de onda na região do visível, atoxicidade, biocompatibilidade, inodoro, permeabilidade a gases, alta plasticidade, capaz de lubrificação, baixa tensão superficial e temperaturas de transição vítrea inferior aos outros polímeros [10, 11].

As aplicações do silicone são: na hidráulica como fluidos; na indústria têxtil como acabamento impermeável; como agentes surfactantes, graxas e lubrificantes; como fluidos em bombas de difusão, fluidos de transferência em trocadores de calor e elastômeros para juntas de fornos pois o silicone apresenta uma boa estabilidade térmica que em caso de ocorrer incêndio o silicone se decompõe em sílica. Além disso, como película protetora na indústria de construção para acabamentos, para preparar molde de um objeto original, como tubos para circulação extracorpórea usados durante uma cirurgia cardíaca, drenagem hidrocefálica (hydrocephalic shunt) ou na fiação do marca-passos [12]. Ademais, os silicões são bastante aplicados em cosméticos tais como, desodorantes, anti-transpirantes, em produtos para o cabelo, higiene, cremes de pele, protetores solares, cosméticos decorativos [11].

Existe relato da aplicação do silicone no gesso, tal como utilizam emulsão de siloxano e água (mistura de 25 partes de água e 1 de siloxano), óxido de magnésio e cinza volante de classe C incorporados ao gesso. Os aditivos óxido de magnésio e cinza volante têm a função de catalisarem a polimerização do siloxano. Nesta síntese ocorreu o entrelaçamento entre as duas matrizes, uma o gesso e a outra a resina de silicone após a cura, e os outros aditivos ficaram dispersos sobre a pasta. Resultando na redução da absorção de água pelo gesso para menos de 5% em relação ao teste de absorção de água, conforme ASTM C1396 [13].

O presente trabalho visa sintetizar o compósito gesso-silicone e avaliar as suas propriedades para possível aplicação na construção civil como revestimento em áreas internas e externas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

O gesso utilizado neste trabalho foi o de revestimento, hemidrato de sulfato de cálcio do tipo beta, fornecido pela indústria Gesso Mineral Ltda. (Polo Gesseiro do Araripe-PE). O poli(dimetilsiloxano) foi adquirido na empresa Ortho Pauher, consiste em um Kit de Silicone para Próteses e Órteses, contendo dois pré-polímeros denominados A e B [11]. De acordo, com ANJOS [10] o pré-polímero A é formado por poli(dimetilsiloxano) com grupos terminais vinílicos e sílica dispersa, e o pré-polímero B é formado por uma mistura de poli(dimetilsiloxano) com grupos terminais vinílicos e ligações -Si-H. A reação que ocorre entre estes pré-polímeros é uma reação de reticulação que ocorre por meio da reação de hidrosililação, catalisada por platina ou ácido hexacloroplatínico (H_2PtCl_6) em temperatura ambiente [10]. Devido à baixa solubilidade do silicone em água, utilizou-se uma mistura de solventes (água + clorofórmio). O clorofórmio foi adquirido na empresa Vetec (pureza de 99,5%).

2.2. Método

A metodologia foi dividida nas seguintes etapas:

- Estudo da influência do clorofórmio nas propriedades do gesso:
 - Preparação da pasta de gesso puro na razão água/gesso igual a 0,7.
 - Preparação da pasta de gesso na razão água/gesso igual a 0,7 utilizando clorofórmio (12% em massa) e água.
- Preparação do compósito gesso/silicone e estudo de suas propriedades:
 - Preparação do compósito gesso/silicone (1% e 5% em massa) na razão água/gesso igual a 0,7. Esse teor foi escolhido porque teores maiores (10%) proporcionam aglomerados de silicone sobre a superfície da pasta, conforme testes realizados.
 - Preparação do compósito gesso/silicone (1% e 5% em massa) na razão água/gesso igual a 0,7, utilizando clorofórmio.

A pasta de gesso na razão água/gesso 0,7 foi preparada conforme proposto pela NBR 12128 [14]. Sintetizou-se o compósito gesso-silicone, conforme a norma NBR 12128, em uma razão água/gesso de 0,7 e variando-se os seguintes parâmetros, a partir de um planejamento fatorial 2^2 : (1) teor de silicone (-) 1% e (+) 5% (silicone/gesso) e (2) teor de clorofórmio (-) 0% e (+) 12%. A mistura gesso + silicone foi polvilhada sobre a água para a obtenção do compósito, e em seguida, o material foi transferido para um molde **com diâmetro de 90 mm**. Em uma outra etapa, o gesso foi polvilhado no sistema água+silicone+clorofórmio. A pasta de gesso com clorofórmio foi preparada utilizando a metodologia da norma NBR 12128 com a incorporação de 1mL clorofórmio na água (12% em relação a massa de gesso),

Os compósitos obtidos neste trabalho foram referenciados com códigos, onde GE7 refere-se à pasta de gesso obtido na razão 0,7; GE7C é a pasta de gesso com apenas clorofórmio; Si1 e Si5 indicam a percentagem de silicone adicionada a pasta (1% ou 5%); e C indica a presença de clorofórmio na pasta. Sendo assim, os compósitos sem o clorofórmio foram identificados como GE7Si1 e GE7Si5, os com clorofórmio foram denominados GE7Si1C e GE7Si5C. Na Tabela 1 indica-se os teores de silicone e clorofórmio utilizados em cada amostra.

Tabela 1: Teores em massa de silicone e clorofórmio em cada código.

CÓDIGO	SILICONE (%)	CLOROFÓRMIO (%)
GE7	-	-
GE7C	-	12,0
GE7Si1	1,0	-
GE7Si5	5,0	-
GE7Si1C	1,0	12,0
GE7Si5C	5,0	12,0

2.3. Caracterizações

As caracterizações dos materiais foram realizadas por difração de raios X (DRX), análises térmicas (análise termogravimétrica (TG) e calorimetria diferencial de varredura (DSC)), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e área superficial BET (Brunauer, Emmetl, Teller).

A estrutura cristalina e os parâmetros de rede identificados por difração de raios X, utilizando um equipamento D8 Advance/Bruker, os parâmetros de análise foram obtidos para o pó, com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ e comprimento de onda ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), voltagem do tubo de 40 kV e corrente de 40 mA, com leitura de 5° a 90° (2θ) a velocidade $0,2^\circ \text{ s}^{-1}$ e varredura contínua. Os planos do gesso foram identificados com o auxílio do software X'Pert HighScore e os dados foram traçados no software Origin® versão 9.0.

A análise térmica foi realizada em atmosfera inerte de nitrogênio ($50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), em porta amostras de alumina, com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, partindo da temperatura ambiente até 900°C , no equipamento Analisador Térmico STA449F3 Júpiter.

A identificação dos grupos funcionais característicos foi realizada por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR). O equipamento utilizado foi o de modelo Spectrum Two, Perkim Elmer, série 96218, operando na faixa de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} . Foram preparadas pastilhas com cerca de 10% da amostra em 30 mg de KBr previamente seco em estufa a 600°C por 12 horas.

Os materiais foram analisados por Espectroscopia Raman modelo espectrômetro IV Bruker Vertex 70 cm módulo Rama II, no qual os parâmetros utilizados foram linha de excitação verde potência a laser e faixa de número de onda registrados foram -167 a 3769 cm^{-1} .

A morfologia dos materiais foi investigada por em um microscópio eletrônico de varredura de marca Hitachi, modelo TM-1000. Com a finalidade de tornar a amostra condutora, realizou-se o recobrimento das amostras com uma fina camada de ouro, empregando-se 15 mA na corrente do sputtering por 15 (quinze) minutos.

Para as caracterizações dos materiais estudados, gesso e compósitos, realizou-se tempo de pega, teste de impermeabilização e o ensaio de resistência à compressão.

A determinação do tempo de pega e o tempo útil é de acordo com a norma alemã DIN 1168 [15], que determina o tempo de início e fim de pega em um corpo de prova com $5,0 \text{ mm}$ de espessura e 100 mm de diâmetro.

O teste de impermeabilização, desenvolvido pelo grupo de pesquisa (LACAME), foi elaborado com o propósito de determinar o tempo que uma gota permanece na pasta de gesso e no compósito sem ser absorvida pelo material. Diante disso, gotejou-se uma gota de uma solução de azul de bromotimol ($0,001 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$) com o auxílio de uma pipeta Pasteur na superfície da pasta após a cura do material, conforme a Figura 1. O cronômetro foi acionado quando a gota atingiu a superfície da pasta e parado quando a água foi absorvida pelo material. Este teste foi realizado tanto na parte superior da pasta, quanto na parte inferior. Os testes foram realizados em triplicata.



Figura 1: Teste de Impermeabilização (autoria própria).

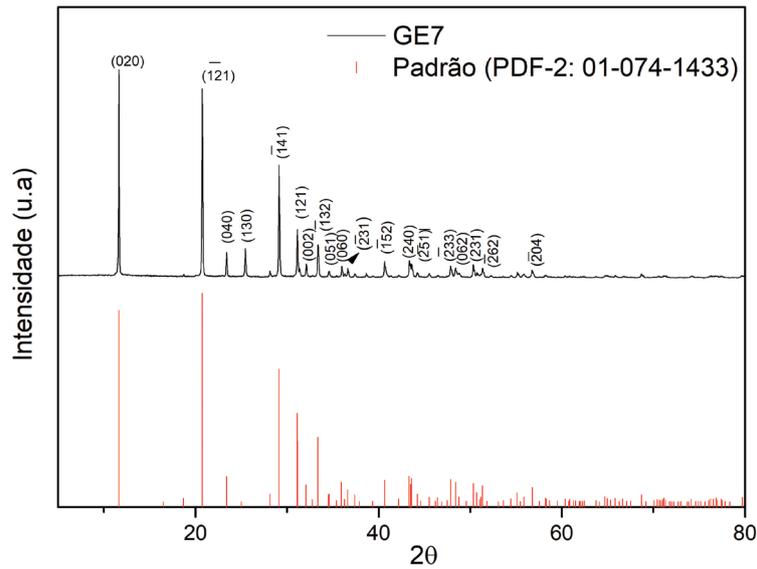


Figura 2: Difratoograma do GE7 e padrão sulfato de cálcio dihidratado – gesso (PDF-2: 01-074-1433).

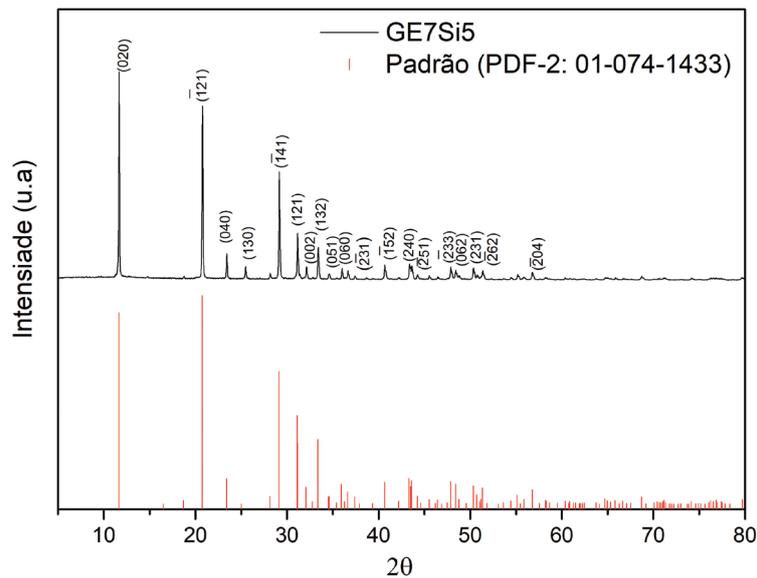


Figura 3: Difratoograma do GE7Si5 e padrão sulfato de cálcio dihidratado – gesso (PDF-2:01-074-1433).

Os testes de resistência mecânica do gesso e compósitos foram realizados em uma Máquina Universal de Ensaio Mecânicos, modelo (EMIC- DL 10000), aplicando-se uma taxa de compressão de 2,0 mm.min⁻¹, e célula de carga de 5,0 kN conforme a NBR 13207 [16].

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No difratograma do GE7 (Figura 2) e do compósito GE7Si5 (Figura 3) identificou-se fases características do sulfato de cálcio hidratado (gesso) (CaSO₄·2H₂O). Os picos de maiores intensidades encontrados no 2θ foram 11,63°, 20,73°, 29,11° e 31,09°, correspondentes aos respectivos planos (020), (-121), (-141) e (121). Esses picos também são encontrados na literatura BARBOSA [17] e isso corrobora para afirmar que a amostra GE7 é constituída essencialmente pelo sulfato de cálcio hidratado. Optou-se para realizar a caracterização do GE7Si5, por ter um teor maior de silicone, em detrimento ao GE7Si1.

O GE7Si5 apresentou picos característicos do sulfato de cálcio hidratado, e houve uma sobreposição entre os picos do silicone e do sulfato de cálcio no 2θ igual a 10° e 24°. Conforme SÁ FILHO [18], o difratograma do silicone tem uma banda que inicia em 2θ igual a 10° e vai até aproximadamente 2θ de 40° com pico máximo em

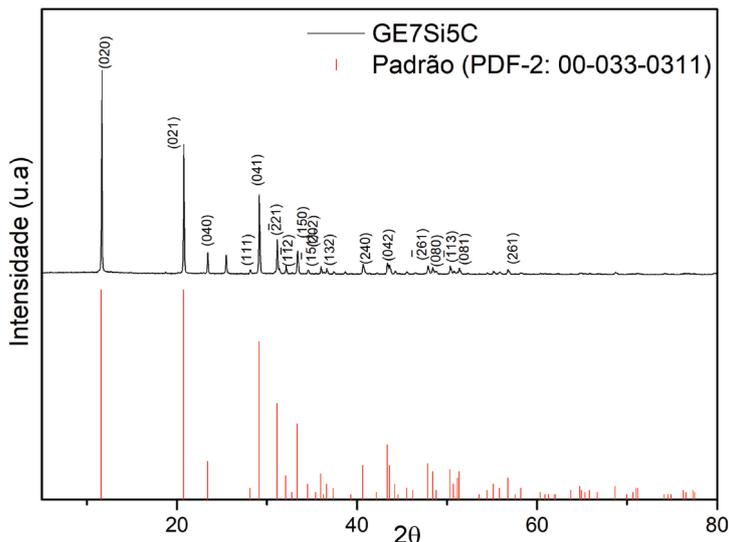


Figura 4: Difratoograma do GE7Si5C e o padrão sulfato de cálcio dihidratado – gesso (PDF-2:00-033-0311).

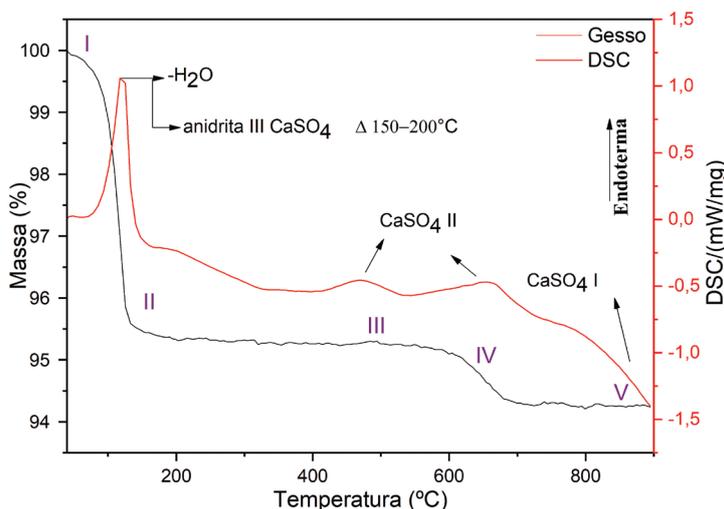


Figura 5: Curvas de TG/DSC do gesso (sulfato de cálcio hemidratado).

24°, o que caracteriza um material com o perfil semicristalino. Já o difratograma do silicone A e do silicone B exibiram perfis típicos de material amorfo [10]. Consta-se que o silicone não alterou a estrutura cristalina do gesso.

Na Figura 4 também apresentou fases características do sulfato de cálcio dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), sendo os picos de maiores intensidades encontrados no 2θ foram $11,58^\circ$, $20,72^\circ$ e $29,11^\circ$, correspondentes aos respectivos planos (020), (021) e (041). E os únicos planos cristalinos do sulfato de cálcio dihidratado identificados que são iguais ao difratograma do GE7 são apenas o (020), (040) e (240). Além disso, houve uma sobreposição entre os picos do silicone e do sulfato nos picos 10° e 24° . Observa-se que a presença do clorofórmio provocou uma alteração nos planos cristalinos do gesso, possivelmente devido a maior solubilidade do silicone e conseqüentemente maior interação do gesso e silicone. Este resultado não foi observado no difratograma do GE7Si5, neste os planos cristalinos foram similares ao do GE7.

A análise termogravimétrica (TG) do gesso (sulfato de cálcio hemidratado) (Figura 5) apresenta uma perda de massa total igual a 5,74%, na faixa de temperatura entre 30°C a 890°C , obtendo um total de resíduo de 94,24% em massa. O primeiro pico na análise por DSC mostra a perda da molécula de água no sulfato de cálcio hemidratado, seguida da transformação de fase anidrita III (CaSO_4 III) para anidrita II (CaSO_4 II). Em seguida, aconteceu a conversão da anidrita II para anidrita I (CaSO_4 I) [19]. Na Figura 5, constata-se a presença de picos endotérmicos nas diferentes etapas do processo de desidratação do gesso, contrariando os dados encontrados no trabalho de CARVALHO *et al.* [20] onde o pico de transformação da fase anidrita III (solúvel) para anidrita II (insolúvel) é exotérmico.

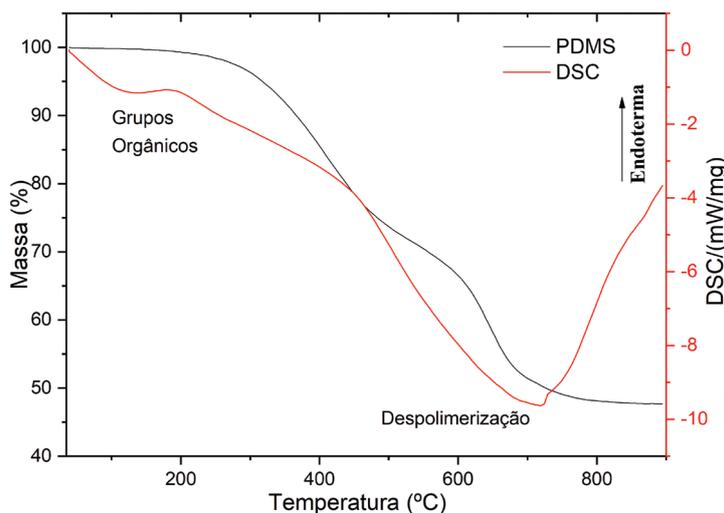


Figura 6: Curvas de TG/DSC do poli(dimetilsiloxano) (PDMS).

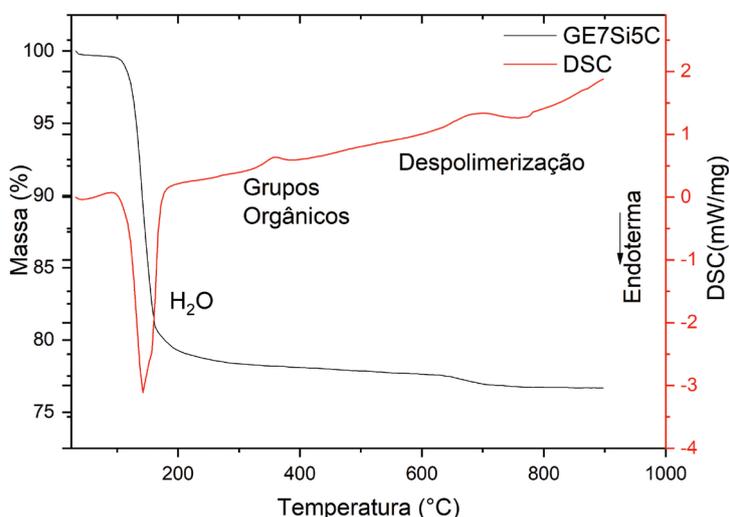


Figura 7: Curvas de TG/DSC do GE7Si5C.

Observa-se a perda de água no gesso em temperaturas muito próximas, logo havendo a sobreposição da decomposição do dihidratado a anidrita III. Este resultado corrobora com o trabalho de BORRACHERO *et al.* [21].

Na Figura 6 são apresentados os termogramas do PDMS (TG/DSC). Observou-se uma perda em massa de 52,35% em torno de 35 a 890°C, com um resíduo de 47,65% em massa.

As perdas são no primeiro momento relacionadas à perda de água e de produtos voláteis (gases), após as degradações podem ser relacionadas à despolimerização com picos exotérmico na região entre 600 e 800°C [10, 22].

Em relação ao compósito, o termograma exibem os mesmos picos do gesso e do poli(dimetilsiloxano), Figura 7. Em relação a análise do DSC, observou-se que no pico entre 600°C e 800°C houve uma sobreposição, ou seja, do pico correspondente da transformação da fase anidrita (CaSO₄) III para anidrita (CaSO₄) II e do pico da despolimerização do PDMS [10, 19, 22].

O espectro de absorção na região do infravermelho GE7 (Figura 8) apresenta uma banda forte em torno de 3610 cm⁻¹ e um estiramento em torno de 1618 cm⁻¹, correspondente ao grupo hidroxila (-OH), que está associado a água presente na estrutura do gesso. Os grupos sulfatos referentes ao gesso estão em bandas próximas de 1160–1089 cm⁻¹ e em 645 e 580 cm⁻¹ atribuídas ao sulfato de cálcio. Observa-se também bandas em 2116 e 2239 cm⁻¹, que são devido a combinações dos modos ν₁ e ν₃ do sulfato [23]. Existem também duas bandas na flexão de água em 1621 cm⁻¹ e em 1685 cm⁻¹, quando o sulfato de cálcio encontra-se hidratado. Porém, apenas é observado uma banda quando a amostra corresponde ao hemidrato [23].

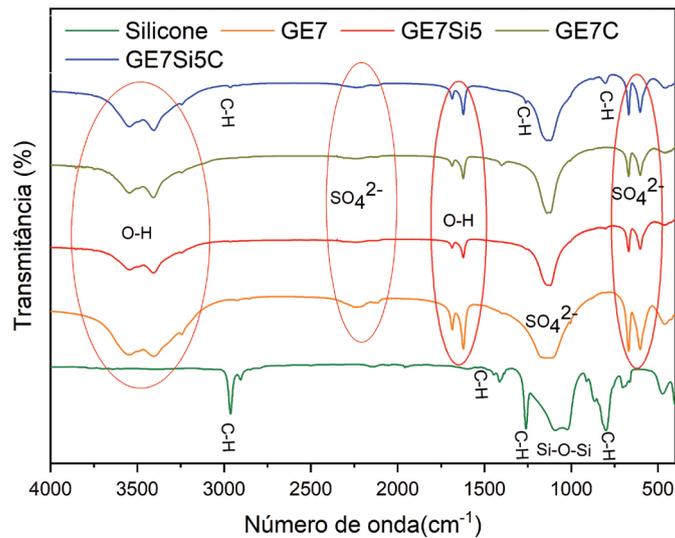


Figura 8: Espectro de absorção na região do infravermelho do Silicone, GE7, GE7Si5, GE7C e GE7Si5C.

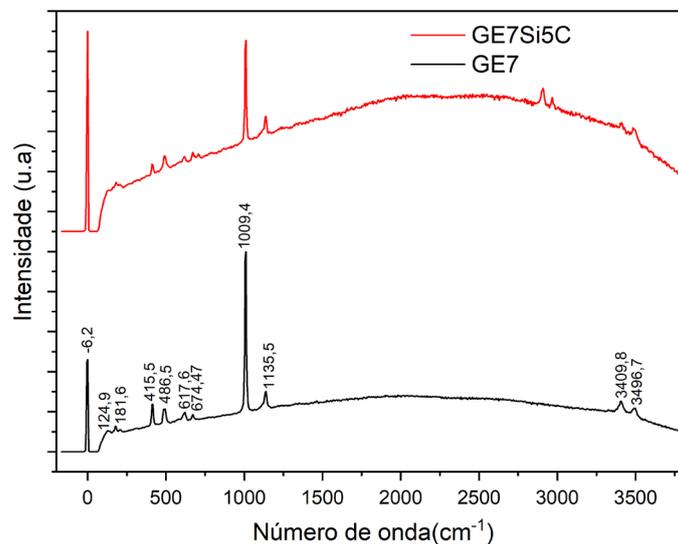


Figura 9: Espectro Raman do GE7 e GE7Si5C.

O espectro (FTIR) do poli(dimetilsiloxano) (PDMS), observa-se em 3000, 1412 e 1264 cm^{-1} , bandas relativas aos estiramento -C-H. O grupo siloxano (Si-O-Si) encontra-se em torno de 1096–1019 cm^{-1} , e um estiramento -C-H correspondente ao alongamento de Si-C em Si-CH₃ é observado em torno de 796 cm^{-1} . Nos compósitos (GE7Si5 e GE7Si5C) identificou grupos vibracionais que estão presentes nos espectros do gesso e do silicone, salientando a sobreposição nos estiramentos de siloxano e sulfato, em 1124 cm^{-1} , e a ausência de banda referente ao clorofórmio, em 1216 cm^{-1} , que volatiliza facilmente.

Verifica-se que a presença do clorofórmio não alterou os grupos funcionais presentes no gesso e nos compósitos. Como no DRX verificou-se uma alteração nos planos cristalinos do gesso em relação ao compósito com clorofórmio, resolveu-se complementar a análise do FTIR com o Raman.

Na Figura 9 são apresentados os espectros Raman da pasta de gesso (GE7) e do compósito (GE7Si5C) no qual forneceu informações sobre a estrutura química. Observou-se no espectro uma banda estreita em torno de 1009,4 cm^{-1} que caracteriza o modo de alongamento simétrico de sulfato v1 [24].

Conforme o trabalho Culka e Jehlička [25], os estiramentos -OH encontram-se em 3496,7 e 3409,8 cm^{-1} e os estiramentos correspondentes aos sulfatos em 1135,5, 674,4, 617,6, 486,5 e 415,5 cm^{-1} . As bandas características do poli(dimetilsiloxano), correspondente ao alongamento simétrico encontra-se em 488 cm^{-1} , o estiramento simétrico Si-C em 708 cm^{-1} , ao Si-CH₃ em 678, 787 e 862 cm^{-1} , alongamento de vibrações do grupo metila em 2907 cm^{-1} e as vibrações de flexão da metila em 1266,1409 e 1370 cm^{-1} [26].

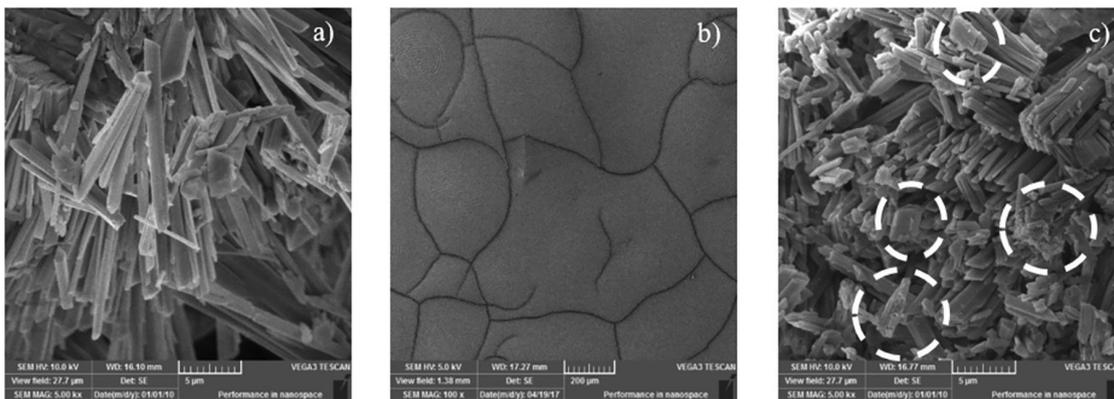


Figura 10: Micrografias: a) GE7 (5000x), b) PDMS (100x) e c) GE7C (5000x).

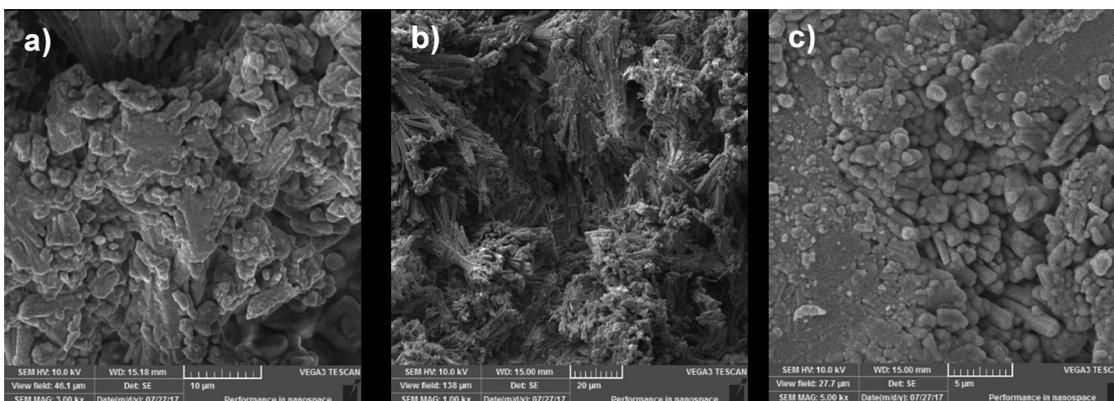


Figura 11: Micrografias do GE7Si5: a) parte superior; b) e c) fratura.

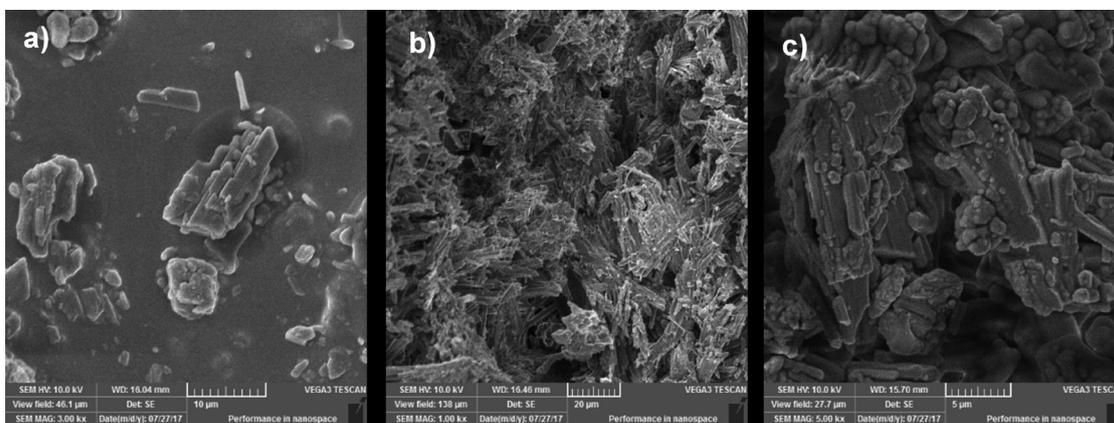


Figura 12: Micrografias do GE7Si5C: a) parte superior; b) e c) fratura.

A micrografia do gesso (Figura 10a) apresentam cristais em formato de agulhas prismáticas entrelaçadas [17]. O silicone apresenta uma estrutura rugosa, uniforme e regular [10, 27]. As micrografias do gesso com clorofórmio - GE7C (Figura 10c) apresentaram uma morfologia igual à da pasta de gesso, com cristais em forma prismática e tamanho menor.

As micrografias dos compósitos GE7Si5 (Figura 11) e GE7Si5C (Figura 12) foram obtidas na parte superior e na fratura dos corpos de prova. Em ambas micrografias tanto na parte superior como a fratura, nota-se o silicone envolvendo os cristais de gesso, e isso, é bem perceptível na parte superior dos compósitos, Figura 11a e Figura 12a. Na fratura dos compósitos (Figura 11b, Figura 11c, Figura 12b e Figura 12c), observou-se o entrelaçamento dos cristais revestidos por silicone. A inserção do clorofórmio no compósito não modificou a morfologia e nem o tamanho dos cristais tanto na parte superior como na fratura.

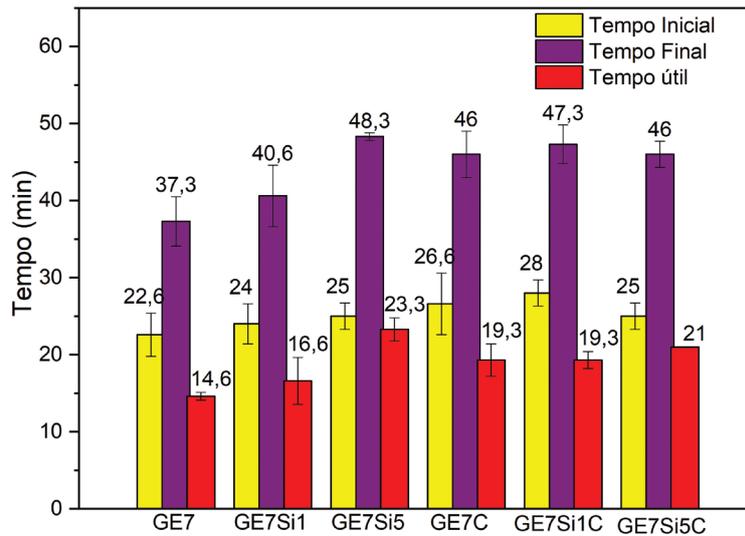


Figura 13: Médias e desvios padrão do tempo inicial e final de pega, tempo útil para GE7, GE7C e compósitos.

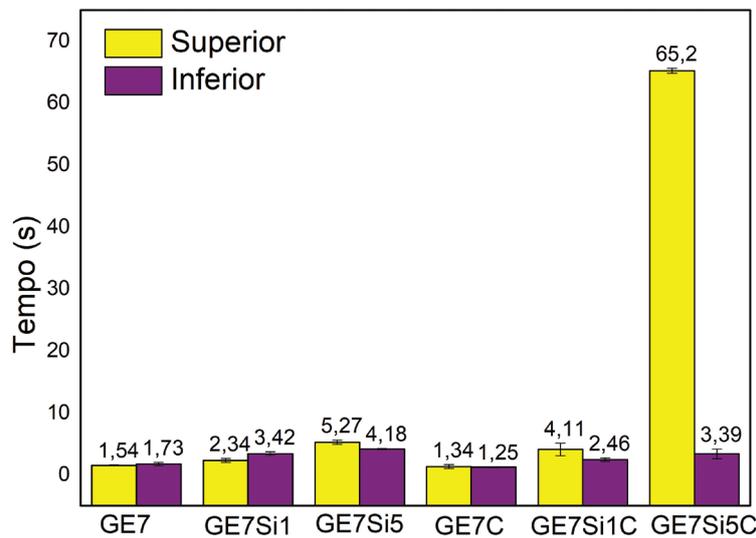


Figura 14: Tempos de impermeabilização GE7, GE7C e compósitos.

Na Figura 13 são apresentadas as médias e desvios padrão dos tempos iniciais (t_i), finais (t_f) e valores de tempo útil (T) da pasta de gesso (GE7), gesso com clorofórmio (GE7C) e dos compósitos sem clorofórmio GE7Si1, GE7Si5, e com clorofórmio GE7Si1C, GE7Si5C.

Observou-se que ao adicionar silicone ao gesso houve um aumento do tempo final de pega e do tempo útil no GE7Si1 e no GE7Si5. Esse aumento é proporcional ao teor do silicone adicionado, com a adição de 1% de silicone, o tempo final aumenta 8,94% e o tempo útil aumenta 13,63%, comparado ao referencial, GE7. A partir da adição de 5% de silicone aumentou-se o tempo final em 29,46% e o tempo útil em 59,03%, relacionada ao GE7. Em ambos os casos, o silicone atuou retardando a pega do gesso comparando com o referencial, GE7, ou seja, o silicone interfere no processo de cristalização, conforme é possível observar nas micrografias na parte superior e inferior (Figura 11). Quando se adiciona apenas clorofórmio à pasta de gesso (GE7C), os tempos inicial, final e o tempo útil aumentam, em torno de 5,86%, 17,86% e 36,33%, respectivamente, equiparado ao referencial, GE7. Portanto, há um retardamento na pasta comparado com o referencial, pois o clorofórmio interfere no processo de nucleação do gesso.

Diante disso, constatou-se que o silicone e o clorofórmio juntos atuam como retardadores de pega no gesso. No entanto, os valores obtidos do tempo de pega do GE7Si1C e GE7Si5C são próximos da pasta de gesso com clorofórmio (GE7C).



Figura 15: GE7Si5C após o teste de impermeabilização.

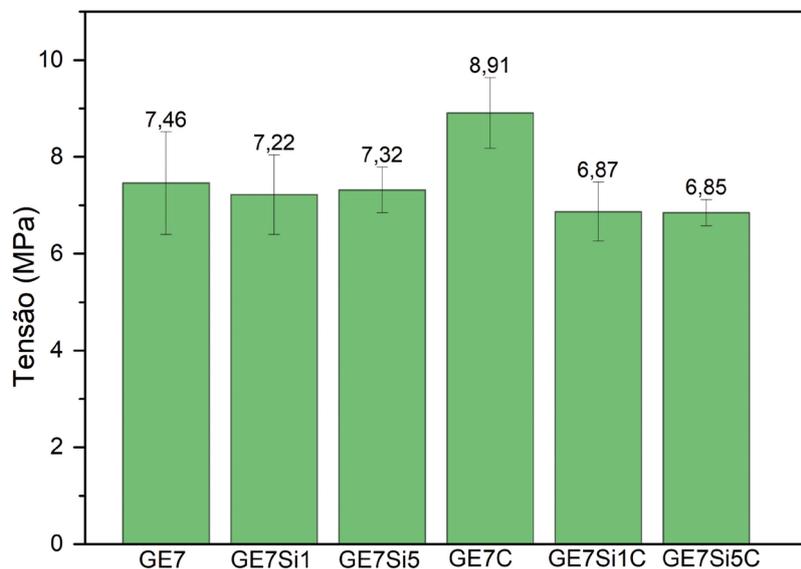


Figura 16: Resistência à compressão GE7, GE7C e compósitos.

Os testes de impermeabilização da parte superior e inferior da pasta de gesso (GE7), do gesso com clorofórmio (GE7C) e dos compósitos sem clorofórmio (GE7Si1, GE7Si5) e com clorofórmio (GE7Si1C, GE7Si5C) estão dispostos na Figura 14.

O gesso puro, tanto na parte superior quanto inferior, rapidamente ocorre absorção da solução de azul bromotimol. A incorporação do silicone proporciona um aumento no tempo de impermeabilização em ambas as partes. Com a adição de 1% de silicone, aumenta-se o tempo de impermeabilização em torno de 51,9% na parte superior e em 98,83% na parte inferior, comparado com o GE7. Ao adicionar 5% de silicone, aumenta-se os tempos de impermeabilização tanto na parte superior quanto na inferior quando comparada com GE7, na superior em 242,20% e na inferior em 142,44%. Conseqüentemente, o teor de silicone influencia positivamente no tempo de impermeabilização, e ainda, quanto maior o teor de silicone, maior a impermeabilização, e menor a absorção de água no gesso.

Quando se adiciona o silicone solubilizado em clorofórmio, GE7Si1C e GE7Si5C, esse mesmo comportamento é observado, no entanto, o tempo de absorção na parte superior é maior que na parte inferior, de acordo com a Figura 14. Conforme discutido anteriormente, e observado na micrografia, Figura 12, forma-se uma fina película na parte superior, e isso pode ser bem visualizado na Figura 15.

Diante disso, observa-se que há um aumento na impermeabilização da pasta de gesso com a incorporação do silicone solubilizado em clorofórmio, visto que houve uma redução da absorção da solução de azul bromotimol.

Avaliou-se a resistência à compressão da pasta de gesso (GE7), gesso com clorofórmio (GE7C) e dos compósitos sem clorofórmio GE7Si1, GE7Si5, e com clorofórmio GE7Si1C, GE7Si5C, conforme a Figura 16. Verificou-se que ao adicionar tanto 1% (GE7Si1) como 5% (GE7Si5) apenas de silicone ao gesso, notou-se que a resistência a compressão não sofreu alteração quando comparado com a pasta de gesso, GE7.

Ao adicionar clorofórmio ao gesso, percebe-se uma pequena elevação no valor da resistência à compressão equiparado com o GE7. Isso é explicado devido ao tamanho dos cristais que são pequenos, logo, permite maior compactação, conseqüentemente, aumenta a densidade e a resistência à compressão do gesso [28]. Quando solubilizou o silicone em clorofórmio e acrescentou o gesso, a resistência à compressão reduz em torno de 1 MPa (13%), tanto com 1% de silicone (GE7Si1C) como com 5% (GE7Si5C), quando comparada com GE7.

4. CONCLUSÕES

O silicone não alterou estrutura cristalina do gesso e nem o clorofórmio. A análise térmica dos compósitos mostrou os mesmos picos do gesso e do poli(dimetilsiloxano). Os grupos vibracionais presentes nos espectros do gesso e do silicone encontram-se presentes nos compósitos, salientando a sobreposição nos estiramentos dos siloxanos e sulfatos, em 1124 cm^{-1} . O compósito gesso-silicone apresentou morfologia com envolvimento dos cristais de gesso pelo silicone. Quando se solubiliza o silicone no clorofórmio, ocorre uma melhor distribuição do silicone na matriz. O tempo de pega mostrou que o silicone e silicone com clorofórmio, ambos retardam a pega do gesso. O teste de impermeabilização, foi possível observar que apenas adicionando silicone na pasta de gesso, houve uma redução na absorção de água, sendo proporcional ao teor de silicone. Quanto à propriedade mecânica de resistência à compressão, observou-se que o silicone não alterou essa propriedade, contudo o silicone com clorofórmio influenciou, reduzindo em torno de 13% comparado com a pasta de gesso (7,46 MPa).

5. AGRADECIMENTOS

A Gesso Mineral LTDA pela doação do gesso de revestimento, ao CETENE pela análise de DRX e Raman, ao IF Sertão-PE pela análise no FTIR.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] CANUT, M.M.C., “*Estudo da viabilidade do uso do resíduo fosfogesso como material de construção*”, Tese de M.Sc., Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.
- [2] KARNI, J., KARNI, E., “Gypsum in construction: origin and properties”, *Materials and Structures*, v. 28, n. 2, pp. 92–100, Mar. 1995. doi: <http://dx.doi.org/10.1007/BF02473176>.
- [3] SHARPE, R., CORK, G., “Gypsum and anhydrite”, In: Kogel, J.E., Trivedi, N.C., Barker, J.M., Krukowski, S.T. (eds), *Industrial minerals e rocks: commodities, markets, and uses*, 7 ed., chapter 2, Colorado, USA, Society for Mining, Metallurgy and Exploration, 2006.
- [4] ANTUNES, R.P.N., “*Estudo da influência da cal hidratada nas pastas de gesso endurecidas*”, Tese de M.Sc., Escola Politécnica, USP, São Paulo, 1999.
- [5] SINGH, N.B., MIDDENDORF, B., “Calcium sulphate hemihydrate hydration leading to gypsum crystallization”, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, v. 53, n. 1, pp. 57–77, Mar. 2007. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2007.01.002>.
- [6] MISNIKOV, O., IVANOV, V., “Use of deep peat-processing products for hydrophobic modification of gypsum binder”, *E3S Web of Conferences*, v. 15, pp. 01017, Apr. 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.1051/e3sconf/20171501017>.
- [7] SOPHIA, M., SAKTHIESWARAN, N., GANESH, B.O., “Gypsum as a construction material- a review of recent developments”, *International Journal for Innovative Research in Science & Technology*, v. 2, n. 12, pp. 315–323, 2016.
- [8] PINHEIRO, M.S.M., “*Gesso reciclado: avaliação das propriedades para uso em componentes*”, Tese de D.Sc., Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2011.
- [9] PALHA, F., PEREIRA, A., SILVESTRE, J.D., *et al.*, “Effect of water on the degradation of gypsum plaster coatings: inspection, diagnosis, and repair”, *Journal of Performance of Constructed Facilities*, v. 26, n. 4, pp. 424–432, Ago. 2012. doi: [http://dx.doi.org/10.1061/\(ASCE\)CF.1943-5509.0000258](http://dx.doi.org/10.1061/(ASCE)CF.1943-5509.0000258).
- [10] ANJOS, S.C.D., “*Blendas de PDMS-PMMA: preparação e compatibilização com organossilano*”, Tese de M.Sc., Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2006.
- [11] COLAS, A., *Silicones: preparation, properties and performances*, Seneffe, Dow Cornin ed., 2005.
- [12] CALLISTER, W.D., *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*, 9 ed., Rio de Janeiro, LTC, 2016.

- [13] WANG, X., LIU, Q., REED, P. *et al.*, *Siloxane polymerization in wallboard*, United States Patent n° 7 815 730 B2, 28 sep. 2010.
- [14] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, *ABNT NBR 12128: gesso para construção civil — determinação das propriedades físicas da pasta de gesso*, Rio de Janeiro, ABNT, 2016. 8 p.
- [15] ANTUNES, R.P.N., JONH, V.M., *O conceito de tempo útil das pastas de gesso*. São Paulo, Escola Politécnica da USP, 2000, Boletim Técnico.
- [16] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, *ABNT NBR 13207: gesso para construção civil: determinação das propriedades físicas da pasta de gesso*, Rio de Janeiro, ABNT, 2016. 6 p.
- [17] AL BARBOSA, A., “*Estudo da conversão química de compósitos a base de gesso em hidroxiapatita*”, Tese de M.Sc., Universidade Federal do Vale do São Francisco, Juazeiro, 2012.
- [18] SÁ FILHO, P.C., “*Desenvolvimento de protótipo para sistema intrauterino liberador de levonorgestrel a partir de um sistema comercial*”, Tese de M.Sc., Universidade Federal de Campina, 2015.
- [19] GERALDO, R.H., PINHEIRO, S.M.M., SILVA, J.S., *et al.*, “Gypsum plaster waste recycling: a potential environmental and industrial solution”, *Journal of Cleaner Production*, v. 164, pp. 288–300, Out. 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.06.188>.
- [20] CARVALHO, M.T.M., LELES, M.I.G., TUBINO, R.M.C., “TG and DSC studies on plaster residues as recycled material”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 91, n. 2, pp. 621–625, Fev. 2008. doi: <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-006-8169-y>.
- [21] BORRACHERO, M.V., PAYÁ, J., BONILLA, M., *et al.*, “The use of thermogravimetric analysis technique for the characterization of construction materials”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 91, n. 2, pp. 503–509, Fev. 2008. doi: <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-006-7739-3>.
- [22] FERNANDES, B. M. P., “*Influência do processo de reticulação no comportamento de um compósito de poli(dimetilsiloxano)*”, Tese de M.Sc., Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2009.
- [23] PRASAD, P.S.R., CHAITANYA, V.K., PRASAD, K.S., *et al.*, “Direct formation of the -CaSO₄ phase in dehydration process of gypsum: in situ FTIR study”, *The American Mineralogist*, v. 90, n. 4, pp. 672–678, Abr. 2005. doi: <http://dx.doi.org/10.2138/am.2005.1742>.
- [24] BROLLY, C., PARNELL, J., BOWDEN, S., “Raman spectroscopy of shocked gypsum from a meteorite impact crater”, *International Journal of Astrobiology*, v. 16, n. 3, pp. 286–292, Jul. 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.1017/S1473550416000367>.
- [25] CULKA, A., JEHLIČKA, J., “Raman microspectrometric investigation of urea in calcite and gypsum powder matrices”, *Journal of Raman Spectroscopy: JRS*, v. 41, n. 12, pp. 1743–1747, Dez. 2010. doi: <http://dx.doi.org/10.1002/jrs.2643>.
- [26] ATANASOV, P.A., NEDYALKOV, N.N., VALOVA, E.I., *et al.*, “Fs-laser processing of polydimethylsiloxane”, *Journal of Applied Physics*, v. 116, n. 2, pp. 229–234, Jul. 2014. doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4887812>.
- [27] BIRAJDAR, M.S., CHO, H., SEO, Y., *et al.*, “Surface conjugation of poly (dimethyl siloxane) with itaconic acid-based materials for antibacterial effects”, *Applied Surface Science*, v. 437, pp. 245–256, Abr. 2018. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.12.125>.
- [28] SOARES, J.D.P., “*Estudo microestrutural do gesso-alfa produzido pelo processo hidrotérmico e calcinação a seco e sua influência nas propriedades mecânicas pós-hidratação*”, Tese de M.Sc., Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2005.